

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E GLICEROL A PARTIR DAS MISTURAS DE ÓLEO RESIDUAL, DE SOJA E DE CANOLA

EVALUATION OF PRODUCTION OF METHYL ESTERS AND GLYCEROL AFROM MIXTURES OF RESIDUAL OIL, SOYBEAN AND CANOLA

Thompson Ricardo Weiser Meier^{1,2}
Fernanda Bernardo Cripa¹
Michael Feroldi³
Paulo Cremonez³
Lara Talita Schneider⁴
Gabriela Bonassa⁴
Joel Gustavo Teleken⁵

Resumo: Frente ao aumento da demanda energética e da redução da disponibilidade de combustíveis fósseis, evidenciou-se o aumento da produção de biocombustíveis, dentre os quais, o biodiesel. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de misturas de ésteres metílicos via catálise homogênea básica utilizando como matéria-prima óleo de canola, de soja e óleo residual em diferentes proporções, visando realizar uma avaliação da influência da matéria-prima no volume de glicerol gerado e volume das misturas de ésteres obtidas, bem como a viscosidade e índice de acidez, como parâmetros. Foi verificado que a matéria-prima utilizada teve interferência nestes parâmetros, sendo os melhores resultados obtidos com a utilização do óleo de soja.

Palavras-chave: Ésteres metílicos. Óleo residual. Óleo de canola. Óleo de soja.

Abstract: Forward to increasing energy demand and reduced availability of fossil fuels, it was evidenced the increase of biofuels production, among which, the biodiesel. This study aimed to obtain mixtures of methyl esters via basic homogeneous catalysis using as feedstock canola oil, soybean and residual oil in different proportions, aiming to perform an assessment of the influence of raw material in the volume of glycerol generated and volume the mixtures of esters obtained, and the viscosity and acid value, as parameters. It was found that the raw material used had interference in these parameters, the best results being obtained with the use of soybean oil.

Keywords: Methyl esters; Residual oil; Canola oil. Soybean oil.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, vive-se uma espécie de crise de energia, mais especificamente de combustíveis (BARRERA, 1993). Neste contexto, foi evidenciado nos últimos anos, um aumento significativo da produção e utilização de biocombustíveis, dentre os quais se destaca o biodiesel.

Quimicamente, o biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural, podendo também ser produzido por meio de reações químicas. (SCHUCHARDT et al., 1998; ZAGONEL & RAMOS, 2001; RAMOS, 1999). As tecnologias empregadas para a obtenção deste biocombustível vêm mostrando

¹ Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Bioenergia. Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000, Palotina – Pr.

² Autor correspondente E-mail para contato: thomweiser@yahoo.com.br.

³ Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós Graduação em Energia na Agricultura. Rua Universitária, 1619, Jardim Universitário, 85819-110, Cascavel – Pr.

⁴ Universidade Federal do Paraná, Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis. Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000, Palotina – Pr.

⁵ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharias e Exatas. Rua Pioneiro, 2153, Jardim Dallas, 85950-000, Palotina – Pr.

seguras e sustentáveis, e assim, menos impactantes ao meio ambiente quando comparadas aos combustíveis fósseis (DHARMADI et al. 2006).

Proporcionalmente ao seu teor em uma mistura com diesel, o biodiesel (B5) reduz em até 0,65% as emissões de enxofre e de material particulado, podendo chegar a 13% quando utilizado o B100 (OLIVEIRA, 2001).

Segundo Ramos et. al. (2006), o biodiesel pode ser obtido basicamente através de quatro processos: diluição, micro-emulsificação, pirólise e a transesterificação, sendo este último o mais conhecido e utilizado para produção em larga escala. A Figura 1 contém uma representação esquemática de uma planta industrial de produção de biodiesel a partir de óleo residual utilizando o processo de transesterificação.

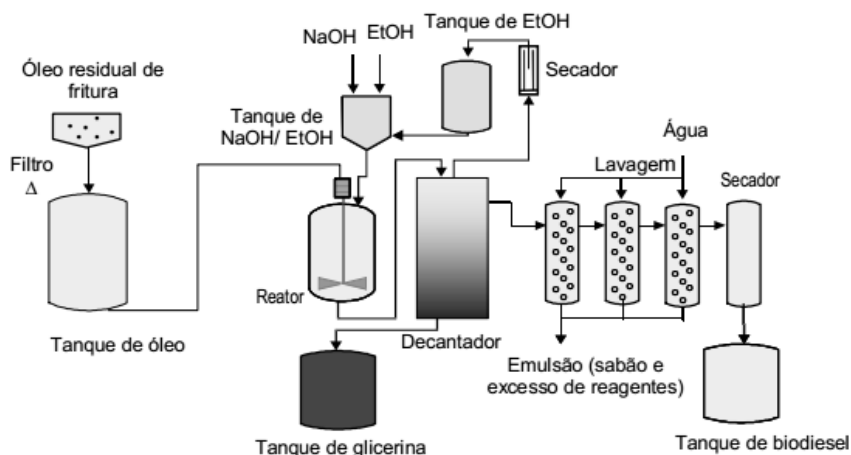


Figura 1. Representação de planta industrial para produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de Christoff (2006).

A rota mais amplamente utilizada para a produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catálise homogênea, que consiste em uma reação onde uma molécula de triglicerídeo reage com uma molécula de álcool, na presença de um catalisador ácido ou básico, resultando em três moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (ALVES, 2012). A Figura 2 contém a reação geral de transesterificação, utilizando etanol para a obtenção de ésteres etílicos.

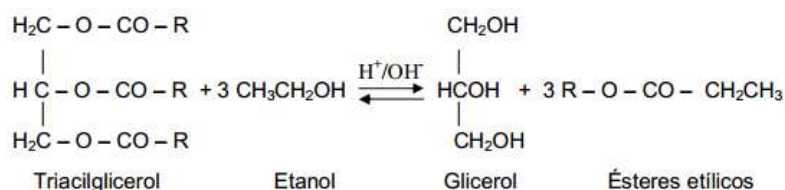


Figura 2. Reação de transesterificação

Fonte: Felizardo et al., 2006.

Apesar do glicerol proveniente da obtenção do biodiesel ter aplicação industrial, seu elevado teor de impurezas acaba encarecendo o seu processamento, tornando muitas vezes inviável sua utilização, isto somado ao aumento na produção do glicerol não acompanhar o crescimento de sua demanda na indústria, tem tornado o glicerol um problema ambiental cada vez maior, o que tem instigado pesquisas visando à minimização da sua produção (SILES et al. 2009).

Diversas pesquisas têm sido realizadas buscando novas alternativas para a síntese de biodiesel, visando principalmente obter uma redução no custo de produção. Neste sentido, a utilização de óleos vegetais não comestíveis, gorduras animais e óleos residuais como matéria-prima vêm se destacando pelo fato da mesma representar cerca de 80 % do custo de

produção (GIRISH, 2013). Assim, o frequente monitoramento tanto da viscosidade como do índice de acidez do biodiesel durante sua armazenagem são de grande importância para a garantia da sua qualidade.

A viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura. A viscosidade, tanto do óleo quanto do biodiesel aumentam proporcionalmente com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Segundo (KNOTHE E STEIDLEY, 2005).

Além desses fatores, segundo Zagonel (2000) e Hanna et al. (1996), o tipo de catalisador e de álcool, as condições reacionais e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação influenciam tanto a cinética quanto a qualidade do produto final.

Desta forma, o estudo teve como objetivo a produção de ésteres metílicos em escala laboratorial a partir de óleo de soja, de canola e óleo residual, utilizando catálise homogênea básica como rota, bem como a determinação da viscosidade, e do índice de acidez, tanto dos óleos como das misturas de ésteres obtidas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para a realização do delineamento das misturas foi utilizado o Software Statistica v. 7.0, utilizando-se da modelagem *simplex-centroid* com duas repetições do ponto central. A soma dos componentes da mistura sempre foi igual a 1, ou 100%. Foi aplicado o modelo cúbico quadrático para a obtenção dos gráficos de superfície de resposta, bem como das equações e análises estatísticas.

Para verificar a significância dos modelos obtidos, comparou-se o valor de F gerado pelo Software com o valor de F tabelado para o delineamento gerado.

2.2 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para a realização das reações foram utilizados 150 mL da mistura de óleo de soja, de canola e de óleo residual de fritura, obtido em restaurantes do município de Palotina-Pr. As reações foram realizadas em balão de 250 mL de fundo redondo a temperatura de 25 °C com agitação constante. Foram adicionados ao óleo a solução metóxido de sódio contendo 43 mL de metanol e 1,0 grama de NaOH homogeneizada.

As reações tiveram duração de 40 min. Após o termino da reação as misturas foram transferidas para funis de decantação onde permaneceram em repouso visando a separação, por diferencial de densidade, do glicerol residual (composto por glicerina, catalisador, vestígios de metanol e compostos não reagidos), das misturas de ésteres. Tanto o glicerol residual quanto a mistura de ésteres metílicos obtida foram quantificados. Em seguida, lavou-se a mistura de ésteres com 75 mL de solução de ácido clorídrico 0,5 % (v/v), e 75 mL de água destilada.

2.3 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

Para a determinação da viscosidade dos óleos, bem como das misturas de ésteres, foi utilizado viscosímetro rotativo da marca Edutec, modelo eeq-9031. As leituras das amostras foram realizadas nas faixas padrões para análise de óleo (H12 e H30). Os resultados das medições foram aplicados na Equação (1).

$$n = k \cdot a / 2,5 \quad (1)$$

Onde: n - representa a viscosidade absoluta (Kg.mm⁻¹.s⁻¹).

k - representa o coeficiente do equipamento.

a - leitura indicada pelo indicador após ser dividida por 2,5.

Depois de obtida a viscosidade absoluta (dinâmica), converteu-se a mesma em viscosidade cinemática (mm².s), através da Equação (2).

$$vc = \frac{n}{\rho} \quad (2)$$

Onde: vc - representa a viscosidade cinemática (mm².s⁻¹).

n - representa a viscosidade absoluta (Kg.mm⁻¹.s⁻¹).

ρ - representa o peso específico (Kg.mm⁻³).

2.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

A determinação do índice de acidez foi realizada por meio de titulação. Foram pesadas 2 g de óleo das amostras em erlenmeyers de 250 mL. Foram adicionadas 25 mL de solução éter-álcool (2:1) e posteriormente duas gotas do indicador ácido-base fenolftaleína. Em seguida as amostras foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,01 M. Com os volumes gastos nas titulações, é possível determinar o índice de acidez em mg_{NaOH}.g⁻¹ utilizando a Equação (3) Os resultados foram então multiplicados por 1,4 para a obtenção do resultado em mg_{KOH}.g⁻¹, mais usualmente utilizado. Os procedimentos foram realizados em duplicata.

$$A = \frac{v_t \cdot C \cdot M_{NaOH}}{m_{amostra}} \quad (3)$$

Onde: IA representa o índice de acidez (mg_{NaOH}.g).

v_t o volume de titulante gasto (mL).

C a concentração do titulante (mol.L⁻¹).

M_{NaOH} a massa molar do NaOH (g).

m_{amostra} a massa da amostra (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de índice de acidez e de viscosidade dos óleos utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel estão contidos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Os resultados indicam que o óleo de soja é o mais indicado para tal finalidade, pois foi o que apresentou menor índice de acidez, que quando elevado, pode causar saponificação durante a reação de transesterificação. Foi também o óleo que apresentou o menor valor de viscosidade, fator que influencia de forma positiva na qualidade do Biodiesel produzido.

Tabela 1. Média do índice de acidez para os diferentes óleos.

Óleo	Índice de acidez (mg _{KOH} .g ⁻¹)
Canola	1,2
Residual	2,3
Soja	0,8

Tabela 2. Média da viscosidade para os diferentes óleos.

Óleo	Viscosidade cinemática (mm ² .s)
Canola	56
Residual	74
Soja	49

A aplicação do modelo *simplex-centroid* resultou em 7 tratamentos de diferentes composições, mais 2 repetições do ponto central.

A Tabela 3 contém a composição e as respostas obtidas para cada um dos tratamentos.

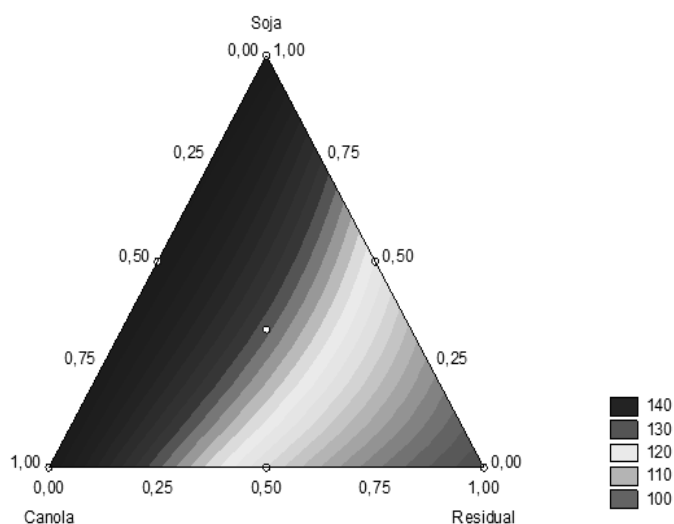
Tabela 3. Composição das misturas e resultados obtidos.

Delineamento de Mistura				Respostas			
Tratamento	Canola (A)	Residual (B)	Soja (C)	Vol. de ésteres metílicos (mL)	Vol. de Glicerol Residual (mL)	Viscosidade Cinemática (mm ² .s)	Índice de acidez (mg _{KOH} .g ⁻¹)
1	1,00	0,00	0,00	146	47	6,1	0,32
2	0,00	1,00	0,00	94	99	9,1	0,36
3	0,00	0,00	1,00	148	45	6,2	0,26
4	0,50	0,50	0,00	114	79	8,8	0,34
5	0,50	0,00	0,50	146	47	6,1	0,33
6	0,00	0,50	0,50	118	75	8,7	0,32
7	0,33	0,33	0,33	127	66	9,6	0,34
8	0,33	0,33	0,33	131	62	9,8	0,32
9	0,33	0,33	0,33	128	65	9,5	0,31

As misturas de ésteres metílicos obtidos somente a partir de óleo de soja e de canola não apresentaram grandes discrepâncias no que diz respeito ao volume da mistura de ésteres produzidos e de glicerol residual. Enquanto que os tratamentos compostos de óleo residual apresentaram uma maior produção de glicerol residual, resultando em menores volumes da mistura de ésteres. As Figuras 3 e 4 contêm, respectivamente, as superfícies de respostas para os volumes de mistura de ésteres obtidos e da produção de glicerol residual.

As Equações (3) e (4) correspondem respectivamente às superfícies de resposta para os volumes de mistura de ésteres obtidos e da produção de glicerol residual na região estudada.

Os termos com asteriscos são aqueles que apresentam significância a um nível de probabilidade de 5%.

**Figura 3.** Superfície de resposta para o volume da mistura de ésteres (mL).

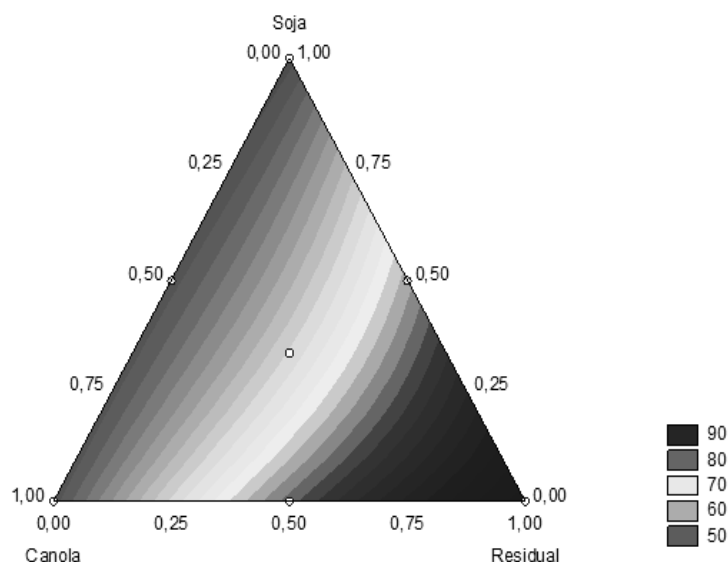


Figura 4. Superfície de resposta para o volume de glicerol residual produzido (mL).

$$Y = 146,0A^* + 94,0B^* + 148,0C^* - 24,0AB - 4,0AC - 12,0BC + 102ABC \quad (3)$$

$$Y = 47,0A^* + 99,0B^* + 45,0C^* + 24,0AB + 4,0AC + 12,0BC - 102ABC \quad (4)$$

A Figura 5 contém a superfície de resposta dentro da região estudada para a viscosidade, é possível verificar que não existe grande diferença na utilização dos óleos de soja ou de canola neste parâmetro.

Já os tratamentos que continham óleo residual em sua composição, resultaram em misturas de ésteres com os valores de viscosidade mais elevados.

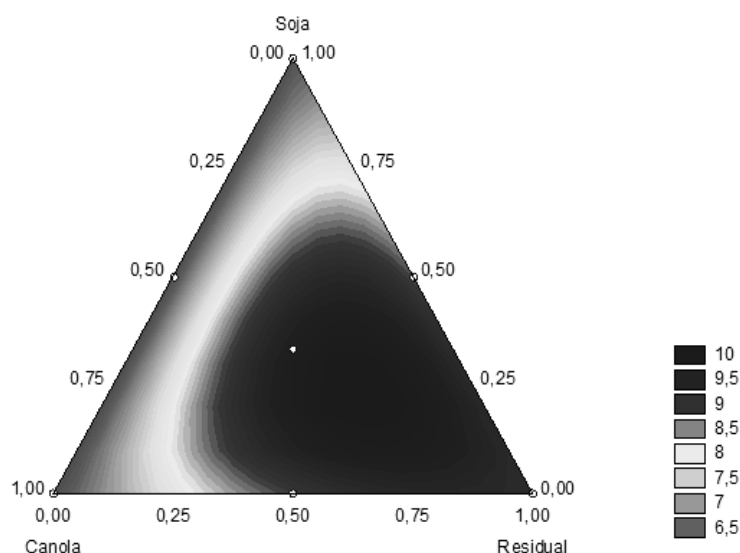


Figura 5. Superfície de resposta para a viscosidade (mm².s) das misturas de ésteres.

A Equação (5) corresponde à viscosidade da mistura de ésteres obtidos na região estudada. Os termos com asteriscos são aqueles que apresentam significância a um nível de probabilidade de 5%.

$$Y = 6,1A^* + 9,1B^* + 6,2C^* + 4,8AB^* - 0,2AC + 4,2B^*C^* + 41,1ABC^* \quad (5)$$

A Figura 6 contém a superfície de resposta dentro da região estudada para o índice de

acidez. É possível verificar que a utilização do óleo de soja contribui para a redução da acidez, enquanto que a utilização de óleo residual contribui de forma mais significativa para o aumento deste índice, seguido do óleo de canola.

Conforme especificações da ANP (Agência Nacional do Petróleo) o biodiesel deve apresentar índice de ácidos de até $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$ (VIEIRA, 2011). Desta forma, todas as misturas de ésteres obtidas neste trabalho de acordo com a legislação no que se refere a este parâmetro, assim como os valores obtidos por Milli et al. (2011) ao trabalhar com biodiesel obtido através de misturas de óleo de canola e sebo bovino, onde o IA variou de 0,31 a 0,41 $\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$.

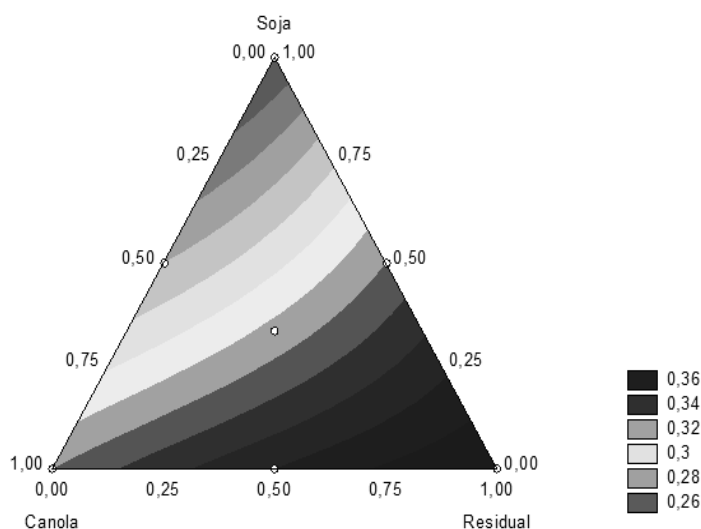


Figura 6. Superfície de resposta para o índice de acidez ($\text{mg}_{\text{KOH}} \cdot \text{g}^{-1}$).

A Equação (6) corresponde ao índice de acidez das misturas de ésteres obtidos na região estudada. Os termos com asteriscos são aqueles que apresentam significância a um nível de probabilidade.

$$Y = 0,32A^* + 0,37B^* + 0,25C^* + 0,02AB - 0,02AC + 0,04BC - 0,12ABC \quad (6)$$

Para verificar a significância da modelagem, foi comparado o valor de F gerado pelo Software Statistica v. 7.0, com o valor de F tabelado para o delineamento (5,14). Na Tabela 4 estão contidos os valores de F para os parâmetros avaliados.

Tabela 4. Valores de F obtidos para os parâmetros avaliados.

Parâmetro	F
Volume da mistura de ésteres	96,2
Volume de glicerol residual	96,2
Viscosidade	145,7
Índice de acidez	48,7

Comparando os valores obtidos de F com o valor de F tabelado (5,14), verificamos que para todos os parâmetros $F_{\text{obtido}} > F_{\text{tabelado}}$, indicando que todos os modelos são significativos.

4 CONCLUSÃO

A partir das misturas de óleo de canola, residual e óleo de soja com as proporções

geradas pelo software estatístico, foi possível a obtenção das misturas de ésteres metílicos. Foi verificado que com o aumento das concentrações de óleo de soja foi possível a obtenção de misturas de ésteres com menor viscosidade e acidez, com uma menor geração de glicerol residual. Já com o aumento das proporções de óleo residual, foi observado um aumento nos valores destes parâmetros.

Desta forma, embora o óleo residual contribua para uma redução no custo de produção do biodiesel, sua utilização é limitada, devendo ser observado os limites de acidez e viscosidade do produto final.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. T. Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico. 2001. 213 f. - Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.
- BARRERA, P. Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. São Paulo: Ícone, 1993.
- CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. Dissertação de mestrado, 66 f. Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, PR, 2006.
- DHARMADI, Y.; MURARKA, A.; GONZALES, R. Anaerobic fermentation of glycerol by *Escherichia Coli*: a new platform for metabolic engineerins. B & B, v. 94, p. 821-828, 2006.
- FELIZARDO, P. CORREIA, M. J. N, RAPOSO, I. MENDES, J. F. BERKEMEIR, R. BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. Was. Man., v.26, p.487-494. 2006.
- FERREIRA, I. P. L.; COSTA, S. L.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Quim. Nov., v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.
- GIRISH, N. Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. Fuel, v. 111, p.653-658, 2013.
- HANNA, M. A; ALI, Y.; CUPETT, S. L. et al., Crystallization characteristics of methyl tallowate and its blends with ethanol and diesel fuel. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 68, n. 9, p. 678-679: Sep. 1996.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel, v. 84, n. 9, p.1059-1065, 2005.
- MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. O. D. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v. 7, n. 12, p.1-26, 2011.
- OLIVEIRA, L. B. Combustível limpo para o transporte sustentável in RIBEIRO, S.K. (coord.). Transporte sustentável: alternativas para ônibus urbanos. COPPE/UFRJ, 2001.
- RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional. In: Congresso Brasileiro de Soja, Londrina. Anais... Londrina: Embrapa-Soja, p.233-236, 1999.
- RAMOS, L. P.; KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. & KRAHL, J. Manual de Biodiesel. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, 1998.
- VIEIRA, B. M.; TORALLES, I. G.; CRIZEL, M. G.; BALAGUEZ, R. A.; MESKO, M. F.; PEREIRA, C. M. de P. Estudo comparativo da qualidade do biodiesel de óleo de fritura e óleo

comercial. XIII Encontro de Pós-graduação. Universidade Federal de Pelotas, 2011.

ZAGONEL, G. F.; Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica do óleo de soja. Curitiba, nov. 2000. 70p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná (Setor de Ciências Exatas), 30 nov. 2000.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. Rev. Qui. Ind., v.717, p.17-26, 2001.