REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO

André Luiz Carneiro Simões[1,2]; Letícia Quinello Pereira[2]; Igor C. A. Lima[1]; Cristiano Pontes Nobre [1,4]; Mauro de Cresta Barros Dolinsky[1]; Edgar Micolo Stonyo[5]; Luiz Felipe da Silva Gomes[5]

[1] Professor Assistente, Centro de Engenharia e Computação; Universidade Católica de Petrópolis, Rua Barão do Amazonas, 124, Centro, Petrópolis-RJ; andre.simoes@ucp.br; Cristiano.nobre@ucp.br; mauro.dolinsky@ucp.br. [2] Professor Assistente, Coordenação de Engenharia Química; Faculdade Senai-Cetiqt; Rua Magalhães Castro, Riachuelo, RJ; alsimoes@cetiqt.senai.br. [3] Aluna de Engenharia Química, Coordenação de Engenharia Química; Faculdade Senai-Cetiqt; Rua Magalhães Castro, Riachuelo, RJ; dionedandreas@gmail.com. [4] Analista Ambiental/Químico; Coordenadoria Geral de Fiscalização, Instituto Estadual do Ambiente, Rua Sacadura Cabral 103, Saúde, RJ. cristiano.pontes@inea.rj.gov.br. [5] Aluno de Engenharia, Centro de Engenharia e Computação; Universidade Católica de Petrópolis, Rua Barão do Amazonas, 124, Centro, Petrópolis-RJ; lucaz_cardoso@hotmail.com; luizfelipe.pi@gmail.com

Eixo temático - Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Líquidos

RESUMO - Neste trabalho foi estudado o impacto da utilização de óleo de fritura residual como matéria-prima para a produção de biodiesel, além do estudo de purificação de glicerina, um subproduto conhecido da reação de esterificação. Foi investigado também, a influência do tipo de agitação na obtenção do biodiesel. Os resultados obtidos mostraram a total possibilidade de obtenção de biodiesel por meio do aproveitamento de óleo residual, e assim, minimizar o impacto ambiental proveniente do descarte inadequado deste resíduo.

Palavras-chave: biodiesel, rejeito líquido, rejeito sólido, biocombustível

ABSTRACT - This study investigated the impact of the use of residual frying oil as raw material for biodiesel production and the study of glycerin purification, a known byproduct of the esterification reaction . It investigated also the influence of the type of unrest in obtaining biodiesel. The results showed total possibility of obtaining biodiesel through the use of residual oil, and thus minimize the environmental impact from the inappropriate disposal of this waste.

Keywords: biodiesel , waste liquid, solid waste , biofuel

Introdução

Os benefícios ambientais resultantes das emissões inerentes ao uso do biodiesel nos motores, frente ao diesel de petróleo, são evidentes, tais como: livre de enxofre; não tóxico; biodegradável; redução de emissão de gases poluentes; reduz o aquecimento global; é economicamente competitivo; pode ser produzido por pequenas empresas; sua produção pode ser regionalizada e favorecer economicamente as pequenas comunidades. Além disso, seu subproduto, a

glicerina, é facilmente absorvida pelos mercados alimentício, bélico, farmacêutico e químico (Faccio, 2004; Serrão e Ocácia, 2007; Giraçol et al., 2011).

De acordo com Azevedo (2008), tecnologias modernas possibilitaram a descoberta de novas reservas de petróleo, mas a insegurança em relação ao suprimento, preço e dependência do combustível de origem fóssil levou à necessidade de se investir em outros combustíveis, de preferência renováveis.

As matérias-primas do biodiesel são os óleos vegetais e as gorduras animais. Os óleos e gorduras são constituídos de triglicerídeos ou trialcilgliceróis. São compostos de três cadeias de ácidos graxos ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos que possuem uma cadeia carbônica longa, em geral podem variar no tamanho da cadeia carbônica, no número, orientação e posições das ligações duplas. Nas matérias-primas mais empregadas na fabricação de biodiesel (óleos de soja, algodão, girassol, palma, gordura de frango e sebo de boi), os ácidos graxos apresentam cadeias com 14 a 20 átomos de carbono (Geris et al., 2007; Rinaldi et al., 2007; Perston & Harris, 2009; Skopal et al., 2014). Triacilgliceróis têm sido considerados uma das melhores opções como fonte renovável de energia com potencial para substituir o diesel de petróleo (Fukuda et al. 2001).

O processo de transesterificação consiste numa reação química dos óleos vegetais (gorduras animais ou óleos residuais) com um álcool (metanol, etanol ou isopropanol), estimulada por um catalisador básico ou ácido (tais como o NaOH, o KOH ou o H_2SO_4, (Silva Filho, 2010)), obtendo o biodiesel (éster alquílico) e glicerina. Alguns óleos e gorduras que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel apresentam altos teores de ácidos graxos livres (Skopal et al., 2014). Podemos citar como exemplo óleos residuais de frituras, gordura animal e material graxo, proveniente de esgoto doméstico.

O óleo de fritura, que é o óleo vegetal de cozinha, pode ser obtido de várias oleaginosas. Sua constituição química é composta por triglicerídeos, que são formados da condensação entre glicerol e ácidos graxos.

Os óleos ou gorduras vegetais utilizados em frituras por imersão como meio de transferência de calor são de grande importância na produção de gêneros alimentícios em estabelecimentos comerciais. A capacidade de produção desses óleos pode variar de 15 a 500 litros em estabelecimentos de pequeno e médio porte até a casa dos 1000 litros em estabelecimentos de médio a grande porte (Christoff, 2006).

O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro. Dessa maneira é considerada uma grande diversidade de estabelecimentos que utilizam esses óleos, sendo difícil fazer um levantamento preciso da disponibilidade desse resíduo em grandes centros urbanos. Estima-se que somente nos restaurantes industriais da cidade, são mensalmente geradas cerca de 100 toneladas de óleos de fritura, cujos destinos incluem a produção de sabão, de massa de vidraceiro e de ração animal, mas que também têm parte de seu volume descartado diretamente no esgoto doméstico (*ibdem*). O óleo vegetal, se jogado na pia, parte fica retida no encanamento, causando entupimento das tubulações, a

outra segue pelo esgoto contaminando as águas. O óleo interfere na passagem da luz na água, retarda o crescimento vegetal e interfere no seu fluxo, além de impedir a transferência de oxigênio, o que prejudica a vida nesses sistemas. Assim, o óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria um poluente do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez.

Ao sofrer a transesterificação ocorre a formação de três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel em sua essência, e liberando uma molécula de glicerol ou glicerina. Para cada 90 litros de biodiesel produzidos por transesterificação são gerados, aproximadamente, 10 litros de glicerina (Apolinário et al., 2012). Assim, as projeções mostram uma produção de cerca de 100 mil toneladas de glicerina por ano com a entrada do biodiesel B3 (3% de biodiesel em diesel) em 2008 e cerca de 250 mil toneladas a cada ano, a partir de 2013, com a introdução do B5 (5% de biodiesel em diesel). Estes valores são muito superiores ao consumo e produção nacional atuais, estimados em cerca de 30 mil toneladas anuais. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva (Mota et al., 2009).

O objetivo deste trabalho é otimizar o processo de esterificação de óleo residual, utilizando catalisadores específicos básicos para diminuir o teor de subprodutos alcalinos, e assim diminuir a quantidade de água utilizada no processo de lavagem do biocombustível.

Metodologia

Como o biodiesel obtido de 100% de óleos e gordura vegetal residual (OGR) não é o mais apropriado devido à baixa conversão de ésteres e a formação de muitos subprodutos, por causa dos contaminantes do OGR, foram utilizadas misturas binárias de óleo virgem (OV) e óleo de fritura residual (OV/OGR) em diversas concentrações: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 0/100.

Após o recolhimento de óleo residual de fritura doméstica, cada óleo passou por um processo de limpeza, para a retirada dos contaminantes provenientes da fritura. A seguir, foi executada uma etapa de transesterificação em meio básico, em que cada mistura de óleo OV/OGR foi previamente aquecida a 45°C para logo a seguir ser adicionada uma solução de metóxido de potássio, feita em laboratório, misturando etanol e hidróxido de potássio. Após uma hora de aquecimento do sistema óleo/catalisador, foi realizada a separação. Após a separação do biodiesel e da glicerina, o primeiro é encaminhado para lavagem, para retirada de contaminantes provenientes da reação, com solução de NaCl, solução de HCl e H_2O. Em seguida foi encaminhado para secagem e filtragem.

Para a obtenção do biodiesel, conversão de óleos residuais de fritura em ésteres, e seu co-produto, glicerina, a rota escolhida foi a transesterificação básica,

utilizando os seguintes componentes: óleo residual de fritura; álcool etílico e um catalisador básico (KOH).

Avaliação do Biodiesel

Para avaliação do biodiesel obtido nas etapas anteriores, as amostras foram encaminhas ao Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM), do INMETRO, para avaliação de suas propriedades químicas e físicas, como teor de éster, estabilidade oxidativa e índice de acidez. Após as avaliações realizadas foi determinada a melhor razão OV/OGR em função de seu rendimento.

Avaliação da agitação

Após a determinação da melhor composição foi realizado um estudo para verificar qual tipo de agitação (mecânica ou magnética) resulta na melhor qualidade do biodiesel. Para esse estudo foi utilizada uma placa de agitação magnética e um agitador mecânico com impelidor em teflon.

Avaliação da glicerina

Após a realização das etapas de transesterificação básica e separação, a purificação da glicerina obtida foi feita com uma coluna cromatográfica de sílica empacotada (diâmetro de 0,05 a 0,02 mm) com acompanhamento por cromatografia em camada fina.

Resultados e Discussão

Avaliação do biodiesel

Os produtos obtidos após reação foram ésteres etílicos e o glicerol. Ao término da purificação do biodiesel obteve-se um rendimento médio de 85%, e este produto obtido foi submetido a análises físico-químicas, como mostra a Tabela1.

Tabela 1. Resultados físico-químicos para mistura de biocombustível.

Biodiesel OV/OGR	Densidade 20ºC (Kg/m^3)	Teor de Éster (%)	Ponto de Fulgor (ºC)
100/0	0,85	98,3	95
90/10	0,88	96,7	89
50/50	0,90	94,4	77
0/100	0,91	90,0	64

OV: óleo virgem; OGR: óleos e gordura vegetal residual

A mistura de 90/10 apresentou melhores resultados pois são os que mais se aproximam da ANP, podendo ser utilizada para produzir maiores volumes de biodiesel OGR. Há a necessidade de uma melhor purificação do biocombustível,

bem como outras análises para avaliar a qualidade desse biodiesel, já que as densidades apresentaram valores inferiores aos da ANP. Porém este parâmetro não limita sua utilização como combustível, uma vez que os motores são projetados para operar em uma determina faixa de densidade. O ponto de fulgor apresenta valores inferiores ao estabelecido pela ANP, porém isso pode ser um indicativo que as amostras precisam ser mais purificadas, retirando resíduo de metanol que possa estar influenciando. Os teores de ésteres obtidos apresentam valores próximos de um biodiesel obtido por óleo de soja virgem, apresentando pequena variação.

Como a mistura binária 90/10 foi a que apresentou maior teor de éster, foram realizadas reações de transesterificação com metanol e catalisadores básicos a 45ºC utilizando OGR (90/10) e razões de catalisador em porcentagem em massa OGR/KOH 0,5%, 0,75% e 1,0%. As análises foram realizadas de acordo com os parâmetros e limites estabelecidos na resolução ANP Nº 45, 25.08.2014. Foram determinados teor de ésteres por cromatografia a gás (CG).

A Figura 1 mostra os cromatogramas encontrados para teor de ésteres. As análises foram realizadas no INMETRO, utilizando a metodologia ASTM 15764. Pode-se observar que os picos estão sobrepostos para todas as amostras com diferentes teores de catalisador, sugerindo que este não influencia no tempo de retenção dos produtos da reação de esterificação. Por outro lado, foi possível notar por meio do cálculo da área dos picos, que a amostra com 0,75% foi a que apresentou maior teor de éster, aproximadamente 97%, conforme observado na Figura 2.

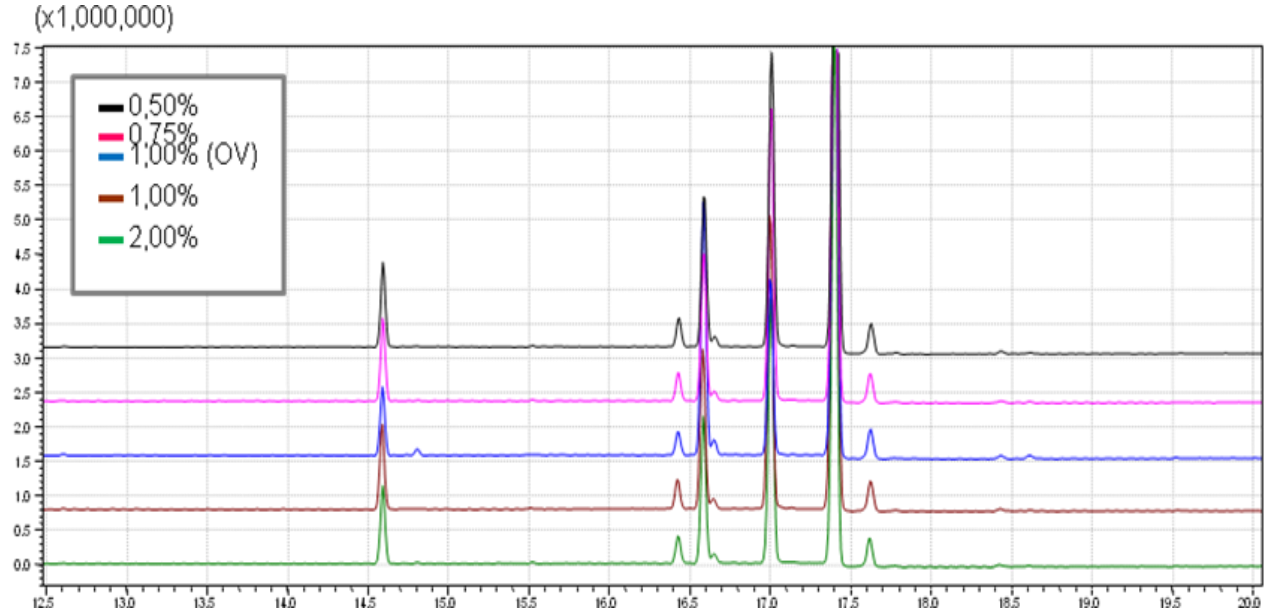

Figura 1: Cromatogramas para cinco sistemas binários de biodiesel.

A Figura 2 mostra o teor de ésteres encontrados nas amostras após separação, lavagem utilização de agente dessecante.

O aumento da quantidade relativa de catalisador levou ao aumento do teor de ésteres encontrados até o valor de 0,75 % (mássico) de catalisador. Com a adição de maior quantidade de catalisador, o teor de éster diminui com o aumento da razão de catalisador.

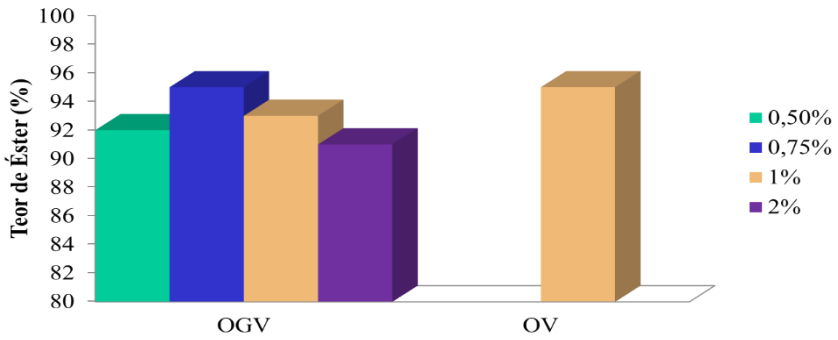

Figura 02: Teor de éster para diferentes razões de catalisador/óleo.

Foi realizada uma reação com óleo virgem (OV) com 1% de KOH, dando origem a um teor de éster de 95% no produto final.

Nenhuma das amostras analisadas apresentou o teor de éster mínimo necessário para enquadrar este biodiesel nas especificações da ANP (86,5 % em massa), desta forma é necessário modificar nas condições do processo para aumentar a quantidade de éster produzida.

Avaliação da agitação

A reações de transesterificação foram realizadas a 45ºC, pois de acordo com estudos, temperaturas mais elevadas deslocam o equilíbrio para reações de saponificações, como a mistura binária de óleo virgem e residual foi utilizada, foi definida uma temperatura mais baixa. Os produtos finais dessas reações foram ésteres metílicos e o glicerol, apresentaram uma excelente separação de fases, como pode ser observado na figura 3 (a e b).

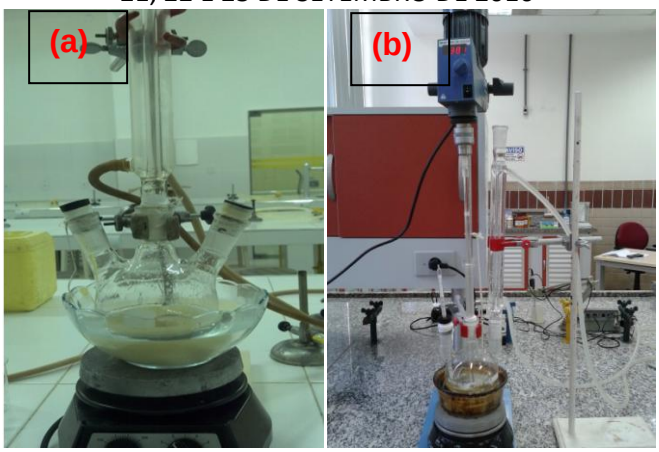

Figura 3: (a) agitação magnética e (b) agitação mecânica.

Ao término da purificação das amostras de biodiesel por agitação magnética obteve-se um rendimento médio de 85% enquanto que sob agitação mecânica 90%. O biodiesel obtido foi submetido a análises físico-químicas, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Resultados físico-químicos obtidos através dos agitadores utilizados.

Biodiesel OV/OGR (90/10)	Densidade 20ºC (Kg/m³)	Teor de Éster (%)	Ponto de Fulgor (ºC)
Agitação Mecânica	0,87	98,1	89
Agitação Magnética	0,88	96,7	89

OV: oleo virgem; OGR: óleos e gordura vegetal residual

Avaliação da glicerina

Foram obtidas amostras de Glicerina com coloração intensa, que é um indicativo de necessidade de purificação. Após a etapa de purificação, a amostra apresentou uma coloração mais compatível com a glicerina de referência.

A partir dos dados obtidos, percebe-se que, conforme o teor de óleo de fritura aumenta na composição, a glicerina obtida apresenta uma coloração mais escura. De fato, isto é de se esperar, pois o óleo de fritura contém produtos de degradação térmica, que conferem cor escura.

Conclusões

Analisando os resultados obtidos em escala de bancada, observou-se que a produção de biodiesel, a partir de óleo de fritura residual como matéria-prima, pode ser realizada em escala piloto, visando a produção industrial. A razão de 0,75% (massa) de catalisador em relação ao óleo foi a que proporcionou maior teor de ésteres. Além disso, o tipo de agitação empregada na síntese do biodiesel, influenciou no teor do produto obtido, conforme observado na Tabela 2. A agitação

mecânica mostrou-se mais eficiente uma vez que o teor de éster foi de 98 %, enquanto que na síntese com agitação magnética o teor do produto foi de 96%.

Referências

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodisel. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso : Guaratiba, litoral paranaense. 2006. 83p. Dissertação (Mestrado Desenvolvimento de Tecnologias) – Instituto de Tecnologia e Desenvolvimento.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas praticas de química orgênica. Química Nova, v. 30, n. 5; p. 1369-1373, 2007.

MOTA, C. J. A.; SILVA; C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

PERSTON, B.; HARRIS, N. Biodiesel blend analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078). Perkin Elmer Application Note FT-IR Spectroscopy, p. 1-4, 2009. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/downloads>. Acesso: 06 mai. 2014.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, V. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Química Nova, v. 30, p. 1374-1380, 2007.

SILVA FILHO, J. B. Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo. 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SKOPAL, F.; HÁJEK, M.; KOMERS, K.; KWIECIEN, J.; CERNOCH, M. Biodiesel (FAME) - alternative of fossil fuel. Disponível em: <http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_EN.htm>. Acesso: 17 nov. 2014.