

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DO RESTAURANTE UNIVERSITÁRIO DA UNILAB

ALYSSON CHRISTIAN DIAS CUNHA^{1*}, ARTEMIS PESSOA GUIMARÃES²,
MARIA ALEXSANDRA DE SOUSA RIOS³

¹ Estudante de Graduação em Bacharelado Engenharia de Energias, UNILAB, Acarape-Ce. Fone: (85) 99942-7597, alyssoncdc@gmail.com

² Dra. Professora do Dep. De Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, UNILAB, Acarape-Ce. Fone: (85) 99702-5324, artemis@unilab.edu.br

³ Dra. Professora do Dep. De Engenharia Mecânica, UFC, Fortaleza-Ce. Fone: (85) 99983-1492, alexsandrarios@ufc.br

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC' 2015
15 a 18 de setembro de 2015 - Fortaleza-CE, Brasil

RESUMO: O presente trabalho teve como objetivo investigar as características físico-químicas do biodiesel produzido a partir do óleo residual proveniente do Restaurante Universitário da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, com campi localizados no interior do estado do Ceará nos municípios de Redenção e Acarape. Amostras do óleo residual do restaurante universitário foram coletadas junto a empresa responsável pelo fornecimento de refeição do mesmo. Através de uma reação de transesterificação, para produção de biodiesel, foi possível obter parâmetros satisfatórios com o biodiesel produzido. As análises de biodiesel obtidas foram comparadas com parâmetros físico-químico adotados no Brasil e no exterior. Foram realizados análises como: teste de umidade, ponto de fulgor, massa específica, índice de saponificação, poder calorífico e índice de acidez, viscosidade e peróxido. A maior parte das amostras analisadas se apresentaram dentro das normas vigentes, porém o índice de acidez ficou acima dos valores especificados na norma. A correção do índice de acidez é necessário para que não ocorra corrosão nos motores nos quais que o biocombustível for utilizado.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo residual, biodiesel, parâmetros físico-químico.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIODIESEL PRODUCED FROM RESIDUAL OIL FROM THE ACADEMIC RESTAURANT OF THE UNILAB

ABSTRACT: This study aimed to investigate the physicochemical characteristics of biodiesel produced from residual oil from the academic restaurant of the Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, with campuses located in the state of Ceará in the cities of Redenção and Acarape. Samples of the residual oil, from the academic restaurant, were collected with the company responsible for the meal supply. Through a transesterification reaction, for producing biodiesel, it was possible to obtain satisfactory parameters with the produced biodiesel. The obtained biodiesel analyzes were compared with physicochemical parameters adopted in Brazil and outside. Analyses were performed such as: humidity test, blaze point, specific mass, saponification time, calorific power and acidity index, peroxide and viscosity. Most of the analyzed samples were in accord with current norms, but the acid index values were above what the norm specify. The correction of the acid index is required to prevent the corrosion in engines in which that biofuel is used.

KEYWORDS: Residual oil, biodiesel, physicochemical parameters.

INTRODUÇÃO

A palavra biodiesel consiste em um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos e ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeos com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol respectivamente (Parente, 2003).

De acordo com Rinaldi et al. (2007) a história da aplicação de óleos vegetais como combustível começou em 1898 na Feira Mundial de Paris, onde Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim mais eficiente que os motores a vapor usados na época. Atualmente, as mudanças climáticas associadas à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, o alto preço internacional do petróleo e a preocupação com o desenvolvimento sustentável começam a retomar a intenção original de Diesel do emprego de óleos vegetais aos motores movidos a óleo mineral

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais.

Com base em Parente (2003) os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes. Os processos tecnológicos mais utilizados para a produção de biodiesel a partir de óleo de frituras consiste na transesterificação e esterificação.

Segundo Menezes et al. (2010) o biodiesel apresenta muitas vantagens ambientais, entre elas a diminuição das emissões de gás carbônico (CO₂), a ausência de enxofre e menor geração de partículas poluentes. Uma tonelada de biodiesel evita a emissão de 2,5 toneladas de CO₂ para a atmosfera.

MATERIAL E MÉTODOS

Realizou-se um processo de degomagem no óleo residual utilizado, no qual usou-se uma massa de óleo de 461,61 g para 23,23 mL de água destilada. Logo após, determinou-se o índice de acidez, utilizando-se a metodologia apresentada por Lutz (1985).

Portanto, para determinar o índice de acidez foram pesado 2 g de óleo de cada amostra, em frasco Erlenmeyer 125 mL. Adicionou-se então 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutra, e logo após, duas gotas do indicador fenolftaleína. As amostras foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,1N até o aparecimento de coloração rósea, indicando que a solução titulada está neutra, obtendo assim, o volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação para indicar a acidez das amostras.

Usou-se 1,0329 g de hidróxido de potássio (KOH) e 23,08 g de glicerina para que neutralizasse 461,61 g de óleo residual, a partir do índice de acidez determinado. Aqueceu-se em uma chapa (55°C) durante 30 minutos sob agitação a mistura de glicerina, KOH e o óleo.

Para a reação de transesterificação usou-se 6,92 g de KOH dissolvidos em 161,56 mL de metanol em uma temperatura de 50°C sob agitação. Em seguida, misturou-se o óleo na solução de KOH (55°C) sob agitação durante 30 minutos.

Após a reação de transesterificação decantou-se a glicerina produzida e obteve-se somente o biodiesel. Lavou-se o biodiesel com água destilada aquecida (60°C), até que a mesma se apresentasse neutra. Acrescentou-se sulfato de sódio no biodiesel e a filtrou em um papel filtro com auxílio de uma bomba a vácuo. Aqueceu-se (110°C) o biodiesel em uma chapa durante 30 minutos.

Para a realização do teste de umidade do biodiesel usou-se o aparelho Karl Fische. Inicialmente foram pesados uma certa quantidade de amostra de produto obtido (biodiesel) em uma seringa propicia para Kall fisher. Em seguida injetou a seringa com a amostra dentro da solução padrão utilizada para este tipo de análise e determinou-se o teor de umidade da amostra.

Na obtenção dos valores para o ponto de fulgor manuseou-se o equipamento FP93 5G2 – Penkys-Martens. Primeiramente preenchia uma espécie de uma concha de metal, objeto pertencente ao aparelho, e logo após configurava-se o equipamento para a partida da queima do combustível.

O índice de viscosidade foi determinado através de um viscosímetro manual, em uma temperatura de 40°C com um fator de 0,01598 para essa temperatura.

Determinou-se a massa específica através de um densímetro portátil. O poder calorífico foi determinado por um equipamento automático responsável por essa técnica. O índice de acidez foi realizado manualmente através do método de Lutz (1985) já citado.

Através dos métodos adotados por Lutz (1985) determinou-se o índice de peróxido. Pesou-se cerca de 5 g do óleo em um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL da solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e a deixou em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água, no qual titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tenha quase desaparecida. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Preparou-se uma prova em branco, nas mesmas condições e a titulou.

Para determinação do índice de saponificação pesou-se uma quantidade de amostra, de tal modo que sua titulação correspondesse de 45 a 55% da titulação do branco. Esta massa foi de 5 g. Adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. Preparou-se um branco e procedeu ao andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Conectou-se o condensador e o deixou ferver suavemente até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora, para amostras normais). Após o resfriamento do frasco, lavou-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconectou-se do condensador, adicionou-se 1 mL do indicador e o titulou com a solução IAL - 601 de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

Para determinar o poder calorífico dos combustíveis foi utilizado calorímetro de bomba modelo IKA C200. Após o preparo inicial da amostra o recipiente metálico foi pressurizado por uma bomba à pressão de 30 bar. Com o recipiente pressurizado levou-se ao calorímetro IKA C 200. O recipiente com a amostra foi acoplado em um fio de ignição, chamado de fio de queima. O resultado foi obtido de forma automática no próprio equipamento.

Na determinação do tempo de oxidação do biodiesel, utilizou-se amostras de 3g, no qual foram submetidas à análise segundo a norma EN14112, método RANCIMAT. O funcionamento do Rancimat consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante, que para o biodiesel é 110 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processo de degomagem verificou-se o índice de acidez do óleo residual, apresentando um valor de 1,8396 mg KOH/mg, ou seja, apresentado um valor acima do recomendado para a produção de biodiesel. Com base nesse índice, utilizou-se KOH e glicerina com o intuito de neutralizar ainda mais o óleo.

O índice de umidade médio foi de 0,016%, porém a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador da qualidade do biodiesel no Brasil, não estipula valores para essa propriedade. Entretanto, a Norma ASTM D6751 estipula um valor máximo de 0,05%, ou seja, o índice de umidade obtido apresentou um valor satisfatório.

O ponto de fulgor médio verificado foi de 109 °C. Segundo a ANP o valor mínimo para o ponto de fulgor permitido no país é de 100 °C. O ponto de fulgor representa a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor.

A média encontrada de 4,01 mm²/s para a viscosidade cinemática estão dentro da faixa estabelecida nos parâmetros estabelecidos pela norma brasileira. Por ter sido realizado de forma manual, houve dificuldade de conciliar a partida do cronometro com o início da realização do experimento.

O resultado obtido para a massa específica a 20 °C está dentro da faixa estabelecida na Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 – DOU 26.8.2014 nos parâmetros dados pela norma brasileira, apresentando um resultado médio de 874 kg/m³.

O valor médio encontrado para o índice de acidez foi de 0,9 mg de KOH, ou seja, o valor está acima do permitido pela Resolução ANP N° 45, demonstrando que o biodiesel está muito ácido para o uso. Contudo, será necessário aplicar no biodiesel produzido métodos que possam diminuir o seu índice de acidez. Vale ressaltar que a matéria prima utilizada para a produção do combustível é muito ácida, por se tratar de um óleo utilizado.

Um dos procedimentos que podem ser utilizados para determinar-se a qualidade de um biocombustível, quanto a sua estabilidade oxidativa, é o teor de peróxidos. Portanto, utilizou-se o método descrito na metodologia, afim de determinar o índice de peróxidos presente nas amostras.

Obteve-se 8,25 meq/kg de óleo para o índice de peróxido. Quando os óleos vegetais são submetidos aos processos de fritura, acontecem muitas reações que degradam o material e afetam as qualidades funcionais desses óleos, alterando as propriedades físico-químicas. Já a mudança química mais relevante no processo é a rancificação, que pode ser hidrolítica ou oxidativa. Na rancificação oxidativa, tem-se a autooxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do ar, formando-se hidroperóxidos e peróxidos. Estes, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas.

O valor médio encontrado para o índice de saponificação foi 175,70 mg/g. Segundo Alves et al. (2012) um valor próximo do valor limite para o óleo de soja, indicando que o material de partida pode ter sofrido reações de hidrólise, liberando os ácidos graxos correspondentes, em consequência da utilização como líquido de transferência de calor para os alimentos (fritura).

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral (45244 kJ/kg), no qual determinou-se uma média do poder calorífico do biodiesel de 40140,4 kJ/kg. A diferença média, do óleo diesel do petróleo, situa-se na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral. O biodiesel é menos energético ao diesel mineral, pois não contém hidrocarbonetos aromáticos, elementos que conferem alto poder calorífico ao diesel. O que leva o biodiesel a ter menor poder calorífico que o diesel é o fato de possuir ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação, tendo por base o valor mássico.

Para estabilidade oxidativa obteve-se um resultado não está dentro dos parâmetros nacionais de qualidade, pois a norma estabelece um tempo de no mínimo 8 h para que o combustível comece a oxidar e a média obtida foi de 3 h e 20 minutos. Ressalta-se que não foram utilizados antioxidantes para aumentar esse tempo de oxidação.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se inferir que é possível produzir um biodiesel de boa qualidade através do óleo residual do Restaurante Universitário da UNILAB. Porém, características como o índice de acidez devem ser analisadas e corrigidas, pois os valores encontrados não estão dentro do estabelecido pela norma brasileira. Contudo, uma vez identificados e corrigidos os parâmetros, pode-se inferir que é possível a produção em larga escala através desse óleo residual. Desse modo contribuindo para a preservação ambiental e buscando formas eficazes e eficientes para o descarte deste óleo.

REFERÊNCIAS

- Alves, Ingrid Larissa; Mozer, Felipe; Marques, Fabielle Castelan. Produção de biodiesel utilizando óleo de soja da cantina do ifes, campus cachoeiro de itapemirim-es. 2012. Disponível em: <http://pse.ifes.edu.br/prppg/pesquisa/jornadas/jornada_2009_2010/Pibiti/CET - Fabielle Castelan Marques - Ingrid Larissa Alves.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2014.
- Lutz, Instituto Adolfo. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 3. ed. São Paulo: Imesp, 1985.
- Menezes, Carmem Geanny de Paiva; Fidalgo, Juliana Lima Guerhard; Silva, Talitha Demenjour. Produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura: sustentabilidade e maior demanda energética. Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, Rio de Janeiro, v. 1, p.279-283, 2010.
- Parente, José Expedito de Sá. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. 1. ed. Sine loco: Tecbio, 2003. Disponível em:< <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 15 de out. de 2012.
- Rinaldi, Roberto et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Química Nova, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.