

# ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICO-CIENTÍFICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE RESÍDUOS GORDUROSOS

## EVALUATE THE WASTE FATTY ACID BY SCIENTIFIC AND TECHNICAL STUDY TO OBTAIN BIODIESEL

*ANTÔNIO ANDRÉ CHIVANGA BARROS*

Químico Industrial pela Universidade Federal da Paraíba (UFPb). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPb). Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor e Pesquisador do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau (FURB). Coordenador do Laboratório de Desenvolvimento de Processos (LDP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau

*ELISIANE WUST*

Bacharel em Química pela Universidade Regional de Blumenau (FURB). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Regional de Blumenau (FURB)

*HENRY FRANÇA MEIER*

Engenheiro Químico pela Universidade Regional de Blumenau (FURB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor e Pesquisador do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau (FURB). Coordenador do Laboratório de Fluidodinâmica Computacional (LFC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau

Recebido: 26/02/07 Aceito: 15/07/08

### RESUMO

Os resíduos gordurosos provenientes de caixas de gordura foram avaliados como substrato para obtenção de biodiesel, em escala laboratorial. Os resíduos foram desemulsificados, purificados e submetidos à reação química de transesterificação com catalise alcalina e esterificação com catalise ácida para a obtenção de ésteres etílicos. O produto obtido foi purificado por adsorção em coluna de sílica, e caracterizado por cromatografia gasosa com sistema de detecção de massa. Os percentuais de conversão da gordura em ésteres etílicos foram calculados com o fechamento dos balanços de massa do processo. Os produtos obtidos foram purificados com o uso de processos secundários de forma a viabilizar sua utilização como bicomcombustível e insumo para diversos processos industriais, respectivamente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel, transesterificação, esterificação, resíduos gordurosos.

### ABSTRACT

*Waste fatty acid, from fatty boxes was evaluated as feedstock to obtain biodiesel in a laboratory scale. The residues were desemulsified, purified and used to obtain ethyl esters, through the transesterification with alkaline catalysis and esterification with acid catalysis reactions. The product was purified by adsorption in column of silica, and characterized by GLC with mass detector. Using this methodology the fatty residues was converted in the ethyl esters showed the scientific e technical validation of this propose. The conversion of fatty acids in ethylic esters was calculated by mass balances processes same for the highs degradation of the residue evaluates. To purify the biodiesel and glycerol obtained was necessary secondary processes to increase the qualities of this full and to use the glycerin in many industrial processes.*

**KEYWORDS:** Biodiesel, transesterification, esterification, waste fatty acid

### INTRODUÇÃO

Os óleos extraídos de diferentes tipos de sementes e utilizados como fonte de alimentos são produtos de grande interesse econômico, fator que incute a implementação de investigações científicas com vista a sua valorização e conseqüente comercialização.

São misturas de substâncias gordurosas (ácidos graxos) de origem vegetal ou animal e têm aplicações restritas (animal) e amplas (vegetal), na alimentação humana. São usados no processo de fritura, constituindo-se na forma mais rápida de preparo de determinados alimentos, tendo como conseqüência o aumento da quantidade de óleos e

gorduras residuais, oriundos, principalmente deste processo e da limpeza de utensílios domésticos utilizados. Os óleos, as gorduras residuais das frituras e o material obtido da limpeza das caixas de gordura são, na sua maioria, dispostos em aterros sanitários, gerando acúmulo em volumes significativos nos aterros sanitários.

A reciclagem de resíduos de frituras ganha, atualmente, projeção na investigação científica no Brasil tendo como principais resultados a proposição de metodologias de conversão em ésteres de ácidos graxos, um biocombustível comumente conhecido por biodiesel.

A utilização deste biocombustível (biodiesel) tem sido implementada nos Estados Unidos e na Europa, visto que as características de desempenho energético, quando avaliadas, são consideradas semelhantes ao diesel convencional, oriundo do petróleo. Apesar deste fato, é comum a utilização de misturas de diesel convencional e do biodiesel, pois este último apresenta valores de densidade e viscosidade superiores, quando comparado ao combustível fóssil.

Na conversão das gorduras em biodiesel, ocorre a reação química deste com o álcool, formando ésteres de ácidos graxos que constituem o biodiesel. Trata-se de uma fonte de energia renovável com um forte impacto sobre o meio ambiente. Quando comparado ao diesel proveniente do petróleo (fóssil), o biodiesel apresenta menores taxas de emissão de dióxido de carbono, fator que contribui para amenizar o problema do aquecimento global.

Além disso, os ésteres de ácidos graxos não contribuem na formação do “smog” fotoquímico, fenômeno caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como o ozônio e o nitrato de peroxiacetileno, a partir de nitrogênio e hidrocarbonetos, na presença de energia solar. Ressalta-se que os ésteres de ácidos graxos não apresentam enxofre, e desta forma, não contribuem com fenômenos de acidificação das precipitações.

Neste contexto, busca-se neste trabalho descrever a metodologia para conversão da gordura residual das caixas de gordura, matéria-prima de baixo custo oriunda de restaurantes comerciais e industriais, normalmente depositada em aterros sanitários ou em estações de tratamento de efluentes, em ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A utilização de óleos vegetais como combustível teve origem com a concepção do desenho do motor proposto por Rudolf Diesel, originalmente, para operar à base de óleo de amendoim (Lee et al, 2002).

Nag et al (1995), estudaram a utilização do óleo de *Putranjiva roxburghii*, uma planta abundante na Índia e cujo óleo e seus derivados não são considerados comestíveis. Neste estudo, o óleo *in natura*, obtido desta planta foi misturado ao diesel convencional na proporção de 50 - 75% e apresentou bons resultados, com pequenos depósitos de carbono. Misturas de 80% ou superiores a esta apresentaram ruídos e vibrações. Desde a década de 30, alguns óleos vegetais têm sido testados como combustíveis alternativos. Entretanto, a alta viscosidade destes óleos compromete o desempenho dos motores e dificulta a sua utilização (Lee et al, 2002). A conversão dos ácidos graxos constituintes de óleos e gorduras em seus respectivos ésteres (biodiesel) permite reduzir problemas do desempenho do motor. Uma mistura de ésteres etílicos apresenta menor ponto de névoa, densidade e viscosidade que o óleo utilizado como matéria-prima, sendo que o poder calorífico permanece constante (Neto et al, 2000 e Wetsphal et al, 2006).

Os testes de utilização de biodiesel como combustível alternativo foram iniciados nos primeiros anos do século XX, principalmente devido às crises no mercado mundial de petróleo, ocorridas nas décadas de 70 e 90, aliadas ao aumento da demanda de energia e da consciência ambiental, proporcionaram a produção de combustíveis alternativos provenientes de fontes renováveis (Suarez, 2004). Atualmente, a comercialização ainda encontra alguns obstáculos tecnológicos principalmente aqueles relacionados com a implementação de processos com o uso de catalisadores heterogêneos (zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica) que podem reduzir o número de etapas de produção e purificação do biodiesel além de facilitarem a reutilização do catalisador. Neste preâmbulo, segundo os autores, se observa possibilidades eminentes de redução do custo do processo de produção de biodiesel (Choudary et al, 2000; Fukuda et al, 2001; Abreu et al, 2004; Suppes et al, 2004) e desenvolvimento de processo contínuo de produção deste biocombustível. O uso do catalisador heterogêneo tem ainda como conseqüência a praticidade na purificação da glicerina e na recuperação do álcool usado em excesso neste processo.

O biodiesel apresenta preço de mercado relativamente superior ao do diesel comercial porém, se o processo de obtenção do biocombustível for otimizado com possibilidade de recuperação do glicerol e do catalisador, seu preço pode se tornar bastante competitivo (Neto et al, 2000). Apesar destes obstáculos, EUA e muitos países europeus produzem e comercializam biodiesel, a partir de óleos vegetais como o de soja e canola. Nos Estados Unidos, sete Estados têm abastecimento público de biodiesel, desde novembro de 2001, pois o uso de biodiesel é considerado como alternativa adequada às exigências do “Clean Air Act” (Nag et al, 1995).

O estabelecimento de padrões internacionais de qualidade do biodiesel tem sido estudado e visa facilitar a sua comercialização. Alguns padrões foram desenvolvidos na Itália, Áustria e Alemanha. Nos EUA, a elaboração do padrão de qualidade para o biodiesel segue as mesmas normas (ASTM) adotadas para o diesel (Knothe et al, 1996).

No Brasil, a produção de biodiesel, a partir da extração artesanal de óleo de girassol, foi incentivada pela Associação Brasileira do Girassol - ABRAGIR (Turatti, Gomes e Athié, 2002). Pesquisadores do Instituto de Química da USP, em Ribeirão Preto, também desenvolveram um trabalho de produção de biodiesel no Brasil, a partir de outros óleos vegetais e álcool etílico. O B5, mistura de 5% de biodiesel e 95% de diesel, desenvolvido pelos pesquisadores do Instituto de Química da USP de Ribeirão Preto, quando utilizada, pode reduzir as importações do diesel convencional em até 33% (CMI BRASIL, 2003). A conversão de resíduos de fritura em biodiesel, tem sido investigado no Brasil, destacando-se o trabalho desenvolvido na Escola de Química da UFRJ, em parceria com o CENPES e McDonald, que utilizaram 25 mil litros de óleo cedidos por esta rede. A rede McDonald foi escolhida por questões de logística, fator determinante para o sucesso dos testes, uma vez que permite associar matéria-prima e transporte (CMI BRASIL, 2003).

Além dos aspectos econômicos e tecnológicos, importantes aspectos ambientais devem ser observados. A utilização do biodiesel contribui para a atenuação de problemas, destacadamente a acidificação das precipitações e “smog” fotoquímico, devido à in-

xistência de enxofre na estrutura dos ésteres. Misturas de biodiesel e diesel convencional, na proporção de 20:80 (B20), quando submetidas à queima, reduzem as emissões de material particulado (26,8%), monóxido de carbono (72,8%) e hidrocarbonetos (73,2%). A emissão de aldeídos também é menor que na combustão do diesel convencional (Lee et al, 2002). Porém, as emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), oriundas do biodiesel, são 28% maiores que as verificadas no diesel convencional, mas, ainda, abaixo dos níveis críticos citados na legislação européia (Mittelbach e Tritthart, 1988). Além disso, a utilização de resíduos gordurosos provenientes de caixas de gorduras para a produção de biodiesel, cuja degradação microbiológica é lenta, constitui uma alternativa para a redução dos depósitos deste tipo de material em aterros sanitários.

Quanto à conversão de gorduras em biodiesel, muitos estudos foram realizados, utilizando-se óleos vegetais novos ou provenientes de processos de fritura. Alguns dos procedimentos estudados utilizaram catálise enzimática, álcoois supercríticos, metais complexos e reações de transesterificação com catálise ácida e básica, e diferentes tipos de álcoois. As reações de transesterificação, com diferentes tipos de álcoois como reagentes e, catalisadores ácidos e básicos, têm sido as mais utilizadas. A alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol (Neto et al, 2000; Wust, 2004; Olivera, 2004). O etanol pode ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 1%), visto que a água atua como inibidor da reação. É fundamental salientar que no Brasil, atualmente, a vantagem da rota etílica é devida a oferta de álcool etílico, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar na tomada de decisão. O uso do etanol tem vantagem sobre o uso do metanol, quando o metanol é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando a suposta vantagem ecológica, pode desaparecer (Parente, 2003 apud Dantas, 2006).

Mittelbach e Tritthart (1988) desenvolveram uma metodologia para

a produção de biodiesel, na forma de ésteres metílicos, a partir de óleos vegetais utilizados em frituras. A consistência dos óleos utilizados no trabalho dos autores variou de líquido a sólido devido à utilização de gorduras vegetais hidrogenadas (hidrogenação total e parcial). Contudo, o rendimento da reação não foi citado neste trabalho.

Lee et al (2002) desenvolveram, também, estudos sobre a produção de biodiesel a partir de gordura animal e gorduras resultantes dos processos de fritura. A gordura animal foi, inicialmente, fracionada para a separação dos ácidos graxos saturados, que resultam em ésteres metílicos sujeitos a problemas de desempenho, a baixas temperaturas. O processo de separação dos ácidos graxos saturados foi realizado usando acetona, como solvente, em diferentes temperaturas. Em seguida a gordura fracionada foi submetida a transesterificação com catálise enzimática, utilizando-se etanol e metanol, separadamente. Para a conversão dos resíduos de restaurantes, estes pesquisadores utilizaram reação de transesterificação com catálise alcalina. Porém, a presença de compostos polares como água e ácidos graxos livres retardam a reação e diminuem o seu rendimento, e por este motivo, estes compostos foram removidos. A separação dos compostos polares foi feita através de cromatografia em coluna de vidro utilizando, como fase estacionária, uma mistura de silicato de magnésio e óxido básico de alumínio. Como eluente foi utilizado o n-hexano, que foi posteriormente evaporado. A gordura, cujos compostos polares foram previamente separados, quando utilizada na reação, proporciona rendimento de 96%, enquanto que esta reação realizada com gordura com altos teores de componentes polares, apresenta um rendimento de apenas 25%. Estes resultados confirmam que a presença de produtos da degradação de óleos e gorduras, como ácidos graxos livres e outros compostos polares, produzidos no processo de fritura, impedem a reação de alcoólise para a produção de ésteres metílicos ou etílicos (Lee et al, 2002).

A degradação de óleos e gorduras é resultado, principalmente, de reações hidrolíticas e oxidativas que ocorrem no processamento de alimentos (Bobbio e Bobbio, 1992). O processo de fritura expõe os óleos e as gorduras a três agentes capazes de provocarem

estas alterações: a) água, proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol; b) oxigênio que entra em contato com o óleo ou gordura a partir de sua superfície e provoca alterações oxidativas e c) temperatura, responsável pelas alterações térmicas. A exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são constituídos por duas ou mais moléculas de ácidos graxos e são responsáveis pelo aumento da viscosidade do óleo ou gordura (Lago et al, 1997). No caso dos resíduos gordurosos, provenientes de caixas de gordura, é importante considerar que a significativa exposição à dois destes agentes, água e oxigênio, aumentam a concentração de ácidos graxos livres e compostos polares e estes, por sua vez, constituem um obstáculo à obtenção de biodiesel. Tais obstáculos decorrem principalmente na produção de biodiesel utilizando-se a esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina. Para diminuir a tendência de acidificação é necessário repensar o modelo físico dos projetos das caixas de gorduras, construindo-se aquelas com potencialidades para a redução do tempo de residência de água, neste dispositivo de coleta, além de avaliar estratégias para procedimentos de limpeza mais constantes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Fonte do resíduo

Os resíduos gordurosos utilizados neste trabalho foram coletados das caixas de gordura de um Shopping Center, cuja praça de alimentação possui 31 estabelecimentos distribuídos em diversos segmentos, os quais contam com programa de coleta seletiva preliminar dos resíduos gordurosos, antes da emissão final para as caixas de gordura. Para fins da investigação científica que originou este artigo, foi realizada uma única coleta, evitando-se, desta forma, variações nos parâmetros físico-químicos das amostras utilizadas nos ensaios experimentais.

### Caracterização dos resíduos

Após a coleta, os resíduos foram fundidos e peneirados para a separação

de detritos sólidos. A caracterização destes resíduos foi realizada avaliando-se os seguintes parâmetros: índice de acidez, PH, massa específica e tipo de emulsão.

## Desemulsificação do resíduo

Os procedimentos para desemulsificação dos resíduos gordurosos basearam-se na supressão da dupla camada eletrostática, pela adição de um eletrólito, conforme procedimento experimental desenvolvida por Souza (2003). O eletrólito utilizado para estes ensaios foi o cloreto de sódio (NaCl) a 70°C com agitação moderada, durante 2 horas.

## Caracterização das amostras residuais

Os resíduos desemulsificados (fase oleosa) foram caracterizados e, posteriormente, utilizados para os procedimentos de obtenção de ésteres de ácidos graxos. Estes resíduos foram caracterizados mediante análises dos teores de umidade, ácidos graxos livres e composição em ácidos graxos, utilizando-se metodologia publicada pela AOCS – American Oil Chemists' Society (AMERICAN OIL CHEMISTS, 1997a, 1997b e 2002). A composição de ácidos graxos no resíduo foi determinada por cromatografia gasosa na forma de seus ésteres metílicos. Os ésteres foram obtidos pela derivatização dos ácidos graxos, utilizando metodologia desenvolvida por Hartmann e Lago (1997). A análise cromatográfica foi realizada conforme método oficial AOCS Ce 1f – 96, utilizando-se um cromatógrafo gasoso HP 6890 com amostrador automático, detector FID e coluna capilar Supelco SP – 2340 (60 metros x 0,25 mm i.d. x 0,20 mm film thickness). A identificação dos principais picos foi feita com base nos tempos de retenção dos ésteres metílicos do padrão AOCS – SIGMA referência O-7006 e de um cromatograma típico de óleo de soja. O cálculo dos teores dos ácidos graxos foi realizado com base nas áreas relativas.

## Métodos de conversão do resíduo

Os procedimentos para conversão da gordura em ésteres de ácidos graxos

envolveu três metodologias distintas: a) transesterificação com catalise básica; b) esterificação com catalise ácida; c) reação em dois estágios compreendida por esterificação com catalise ácida, seguida por transesterificação com catalise básica.

## Catalise básica

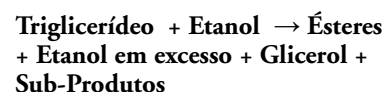
A transesterificação com catalise básica seguiu os procedimentos descritos por Mittelbach e Tritthart (1988) para óleos residuais de fritura, utilizando-se as mesmas proporções de reagentes, embora o procedimento tenha sido realizado com resíduos desemulsificados de caixas de gordura, cujo teor de ácidos graxos livres é maior.

## Reação em duas etapas

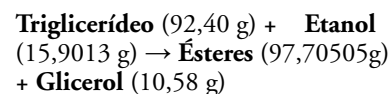
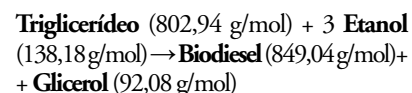
O procedimento em dois estágios baseou-se na reação de esterificação com catalise ácida dos ácidos graxos livres, seguida pela transesterificação com catalise básica dos triglicerídeos existentes no resíduo gorduroso. Neste procedimento, foram misturados 100 ml (92,40 gramas) do resíduo desemulsificado com 20 ml (15,8208 gramas) de etanol absoluto P.A. (20% sobre do volume do resíduo) e realizada agitação moderada a 35°C, durante 5 minutos. Foram adicionados, em seguida, 0,2 ml (0,368 gramas) de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A. e mantida a agitação por mais 1 hora, a temperatura constante. A mistura reacional foi mantida em repouso durante 12 horas. Adicionou-se 7,5 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH)

em etanol (0,39 g NaOH P.A. em 15 ml (11,8656 gramas) de Etanol Absoluto P.A.) com o objetivo de neutralizar o excesso de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilizado na primeira etapa da reação. Após a neutralização do ácido sulfúrico, iniciou-se a segunda etapa da reação (Figura 1), adicionando-se, sob agitação moderada, mais 7,5 ml da solução de hidróxido de sódio (0,39 g NaOH P.A. em 20 ml (15,8208 gramas) de Etanol Absoluto P.A.) em etanol e mantendo-se a temperatura do meio reacional a 55°C, durante 1 hora.

O mecanismo da reação da segunda etapa deste processo está descrito conforme segue:



Assim, para 92,40 g de óleo desemulsificado usado, a estequiometria da reação pode ser assim descrita:



## Catalise ácida

A esterificação e/ou transesterificação com catalise ácida foi baseada na reação entre o resíduo gorduroso desemulsificado e etanol (1:1) utilizando-se ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A.

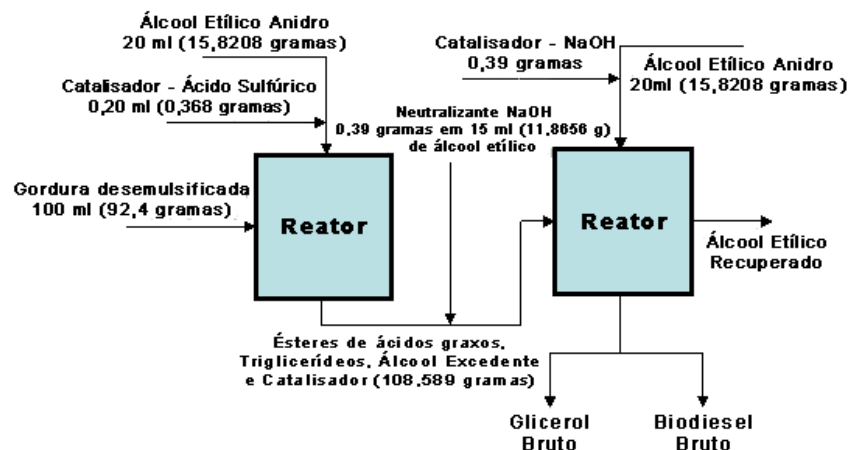


Figura 1- Descrição do processo e fluxos de massa envolvidos na produção de biodiesel em duas etapas

como catalisador (10:1 álcool:ácido). A mistura reacional foi agitada moderadamente durante 1 hora, sob diferentes condições de temperatura e pressão, conforme dados contidos na Tabela 1.

### Caracterização dos produtos da reação

A mistura reacional foi lavada, a frio, com porções de 100 ml de água destilada com pH 5,00 e a fase orgânica foi purificada por adsorção em coluna de sílica gel 230–400 mesh, utilizando-se, como eluente, uma solução de hexano:éter etílico 1:1 (50 ml/50 ml). A coluna de sílica foi preparada com 2 gramas de sílica – gel (230–400 mesh) e algodão como suporte. Foi pesada 0,1 gramas da fase orgânica e transferida, quantitativamente, para a coluna de sílica-gel com auxílio de pequenas porções da solução hexano/éter etílico. A amostra foi submetida à percolação na coluna de sílica, sendo os ésteres etílicos dissolvidos na mistura hexano/éter etílico e recolhidos e submetidos à evaporação à 60°C e 600 mbar. Traços do eluente foram removidos por arraste, fazendo-se fluir uma corrente de nitrogênio comercial na solução. O teor de impurezas foi estimado utilizando-se balanços de massa do processo, considerando-se a massa da fase orgânica adicionada à coluna e a massa dos ésteres etílicos obtidos após a evaporação do eluente. A presença dos ésteres etílicos foi determinada por cromatografia gasosa com sistema de detecção de massa.

## RESULTADOS OBTIDOS

### Teor de ácidos graxos livres

O resíduo desemulsificado apresentou um teor médio de umidade de 3% (m/m). Comparativamente, amostras de óleos recém-refinados apresentam teores de umidade inferiores à 0,5%. A presença de água pode contribuir, de forma significativa, com a hidrólise dos triglicerídeos, convertendo-os em ácidos graxos livres o que proporciona o aumento do teor de acidez na gordura. A presença de água retarda a reação de obtenção do biodiesel, pois a ocorrência de reações da hidrólise podem transformar os ésteres obtidos em seus respectivos ácidos graxos, diminuindo, desta forma, o rendimento das reações. Para contornar este problema foi utilizado o etanol em excesso, nas reações de esterificação.

Tabela 1 – Condições da operação da reação com catálise ácida

Temperatura (°C)	Pressão
140	200 mbar
85	300 mbar
75	1 atm
45	1 atm

O alto índice de acidez, determinado experimentalmente, permite atribuir elevado grau de hidrólise aos resíduos desemulsificados, que pode ser justificado pelo fato de tais resíduos derivarem de processos submetidos à temperaturas elevadas e expostos à apreciáveis quantidades de água, num longo período de tempo, nas caixas de gordura. O índice de acidez livre para estes resíduos variou entre 76 e 78%, expresso como percentual de ácido oléico. Em amostras de óleos vegetais, recém refinados, o teor de ácidos graxos livres é inferior a 1%, enquanto que os óleos vegetais submetidos à processos de fritura, os valores ficam próximos de 20%. Os resultados da composição em ácidos graxos, obtidos por cromatografia gasosa, revelaram um alto grau de hidrogenação, com elevados teores de ácidos graxos saturados e monoinsaturados e, de acordo com Knothe et al (1996) (6), compostos saturados geram problemas quando da utilização deste biocombustível em locais de baixas temperaturas. Neste caso o sistema de alimentação do motor pode sofrer influência negativa do ponto de névoa (temperatura inicial de cristalização do óleo combustível) do combustível, principalmente quando o motor é acionado sob condições de baixa temperatura. É preferível um ponto de névoa ou de cristalização alto. Uma forma de contornar o problema consiste no pré-aquecimento do óleo, que pode ser feito através da água de arrefecimento do motor ou da sua diluição com outros óleos insaturados. Segundo Hanna et al (1996) as misturas de etanol com o éster metílico reduzem a formação de cristais para a faixa de temperatura de 22 a -16 °C. Os autores observaram também que os ácidos graxos saturados e insaturados não apresentaram defeitos na temperatura de cristalização para a faixa de temperatura de 22 a 0°C. Entretanto, para temperaturas abaixo de 0°C, os ácidos graxos saturados cristalizam-

se muito mais rápido do que os não saturados.

### Taxas de conversão em biodiesel

Os resultados dos procedimentos avaliados para obtenção de biodiesel são descritos a seguir.

### Catálise básica

O procedimento de transesterificação por catálise básica segundo Mittelbach e Tritthart (1988) (10), aparentemente, não resultou na obtenção de biodiesel. Após a agitação da mistura de gordura e hidróxido de potássio (KOH) em metanol, por 20 minutos, não foi possível observar a separação das fases. Também não foram observadas alterações de coloração, odor e estado físico da amostra, que permaneceu em estado pastoso. O elevado teor de ácidos graxos livres presentes nesta amostra pode ter sido o motivo deste resultado. Na presença de hidróxidos, os ácidos graxos livres são convertidos em íons carboxilatos, que são compostos característicos de sabões e com carga negativa. A existência desta carga no íon carboxilato, o torna menos reativo para reações de substituição nucleofílica e, desta forma, não são convertidos em seus respectivos ésteres.

### Reação em duas etapas

O procedimento em dois estágios, composto por uma esterificação com catálise ácida e seguida por transesterificação com catálise alcalina também não ofereceu resultados positivos, visto que, possivelmente, a pequena quantidade de etanol utilizada possa ter sido a razão destes resultados. Como a reação de esterificação ácida é de caráter reversível e um excesso de álcool não foi empregado, boa parte dos ácidos graxos livres não reagiu na primeira fase da reação e foi saponificada no segundo

estágio do procedimento, que deveria consistir na transesterificação com catalise alcalina.

### Catalise ácida

O procedimento que empregou a reação de esterificação com catalise ácida foi o único a proporcionar alterações significativas de coloração e odor da amostra e, por este motivo, foi o procedimento mais explorado utilizando-se diferentes condições de operação (temperatura e pressão). O produto obtido com o ensaio a 140°C e 200 mbar, apresentou intenso escurecimento da amostra (possibilidade de craqueamento térmico da mistura) e aumento visível de viscosidade, indicando possível processo de polimerização e foi consequentemente descartado. A purificação em coluna de sílica, dos produtos dos ensaios realizados à 45°C, 75°C e 85°C e pressões de 300 mbar e 1 atm, promoveu a clarificação dos mesmos e permitiu estimar as quantidades de impurezas. Estas impurezas podem compreender ácidos graxos livres e triglicérides, glicerol, etanol e traços de ácido sulfúrico. Os teores de impurezas estimados encontram-se listados na Tabela 2.

De acordo com os dados da Tabela 2 é possível estimar o teor de pureza do biodiesel obtido, superior a 90%. As análises por cromatografia gasosa, com sistema de detecção de massa dos produtos obtidos após a purificação em coluna de sílica, confirmaram misturas de ésteres etílicos. Não foram analisados e quantificados picos que relacionam mono, di e triglicérides, nem tampouco de ácidos graxos livres. Para os cálculos de rendimento bruto, partiu-se do pressuposto que a composição em ácidos graxos permaneça inalterada após a conversão em ésteres etílicos, e que 100 ml (92,04 gramas) de resíduo gorduroso produzam 110,18 ml (97,70505 gramas) de ésteres etílicos, conforme balanços estequiométricos. Este acréscimo de 5,66505 gramas deve-se à substituição de um átomo de hidrogênio do ácido graxo, pelo radical - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> do etanol, na conversão dos ácidos graxos nos seus respectivos ésteres. Estes cálculos foram realizados através de balanços de massa estequiométricos e sustentados pela relação da massa inicial de resíduo gorduroso e a massa dos produtos obtidos após a lavagem com água com pH de até

Tabela 2 – Impurezas totais resultantes da reação de esterificação ácida

Tipo de ensaio	Condições de operação		Impurezas (%)
	Temperatura (°C)	Pressão	
1	85	300 mbar	4,6318
2	85	300 mbar	4,5292
3	75	1 atm	8,2286
4	45	1 atm	7,7982

5,00. Para os cálculos de rendimento líquido, considerou-se a relação entre rendimento bruto, massa inicial de resíduos gordurosos e estimativas de impurezas, após a purificação. Os resultados do rendimento, bruto e líquido, estimados, considerando-se as diferentes condições de processo estão presentes na Tabela 3.

O fechamento dos balanços de massa envolvidos nos ensaios experimentais realizados neste trabalho foi feito tendo como base a descrição do fluxograma do processo da Figura 2. Nela, podem-se visualizar as correntes de alimentação, as correntes dos produtos e a corrente associada à alimentação do catalisador, condições estas que possibilitaram o cálculo dos rendimentos presentes na Tabela 3. A relação entre a massa do biodiesel produzido e a massa do óleo de alimentação do reator é a base para o cálculo do rendimento bruto. Consequentemente, o rendimento líquido foi calculado dividindo-se a massa do biodiesel resultante dos processos secundários de produção de biodiesel, lavagem com água ácida descrita ao longo deste trabalho, pela massa do óleo alimentado.

A diferença entre a massa do biodiesel bruto e líquido constitui-se no teor de impurezas incorporadas no biodiesel que, para sua eliminação demandam-se a implementação de processos secundários. O uso dos processos secundários para a purificação do biodiesel é de grande relevância tecnológica e ambiental, pois somente com base nestes procedimentos é possível produzir o biodiesel com as especificidades técnicas definidas pela Agência Nacional dos Petróleos (ANP). Os processos secundários, quando implementados, geram volumes de resíduos cujos devem ser tratados mediante uso de processos de tratamento específicos.

A descrição do fluxograma da Figura 2 ilustra que o uso de gordura com elevado índice de acidez presen-

te na gordura desemulsificada (76 a 78%) para a produção de biodiesel envolve, essencialmente, processos de esterificação e de transesterificação, constituindo-se, esta última, numa possível segunda etapa do processo, como descrito na Figura 1. A reação de esterificação é usada para eliminar os ácidos graxos livres, pois os mesmos interferem na reação de transesterificação, o que pode provocar a formação de produtos saponificados. Quando da presença de ácidos graxos livres na reação de transesterificação, estes inibem a produção do biodiesel como produto da reação e diminuindo-se a eficiência da conversão. Por isto deve-se realizar a caracterização físico-química da gordura residual utilizada no processo para se determinar o índice de acidez do óleo antes dos procedimentos experimentais.

O biodiesel obtido deste processo é um combustível com potencial promissor por se considerar: a) sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução quantitativa e qualitativa dos níveis de poluição ambiental, e, b) como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

O glicerol bruto obtido neste processo, geralmente na proporção de 1 mol de glicerol por cada 3 moles de biodiesel produzido, não foi caracterizado, mas, com base nos balanços de massa estequiométricos incorpora os catalisadores utilizados e outros tipos de impurezas. A literatura também destaca a presença de grandes quantidades de impurezas que demandam o desenvolvimento de metodologias científicas apropriadas para sua purificação. Entre os métodos, a destilação a vácuo é o mais apropriado tendo em vista a característica termodinâmica da mistura residual que incorpora o glicerol.

As principais aplicações do glicerol, como sub-produto da produção de biodiesel abrangem o uso como insumo

Tabela 3 – Rendimentos dos processos com diferentes condições de operação

Ensaio	Massa do Biodiesel (Gramas)		Rendimento (%)		Impureza	
	Bruto	Líquido	Bruto	Líquido	Gramas	%
1	77,8008	74,1972	84,2	80,3	3,6036	4,6318
2	77,5236	74,0124	83,9	80,1	3,5112	4,5292
3	80,8500	74,1972	87,5	80,3	6,6528	8,2286
4	80,5728	74,2896	87,2	80,4	6,2832	7,7982

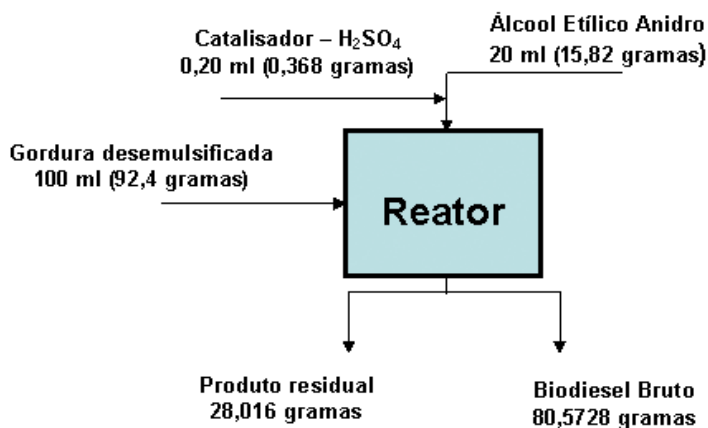


Figura 2 - Descrição do processo e dos balanços de massa envolvidos na produção de biodiesel (catálise ácida, ensaio 4)

nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentar. Além do mais pode ser utilizado também como solvente para muitos compostos orgânicos e inorgânicos bem como lubrificante em equipamentos e/ou materiais na indústria têxtil, alimentar, farmacêutica e cosmética, e na produção de éteres, poligliceróis e clorohidrinas.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, ao longo deste artigo científico, pode-se concluir que:

a) Os resultados obtidos utilizando-se diferentes condições de temperatura e pressão não apresentaram diferenças significativas entre os rendimentos. De um modo geral, as reações podem ser conduzidas em condições amenas de temperatura, inferiores a 100°C, não implicando em excessivo consumo de energia;

b) A reação de esterificação com catálise ácida representa uma forma eficiente de conversão de ácidos carboxílicos livres em seus ésteres correspondentes (Biodiesel) quando o resíduo

contém grande concentração de ácidos graxos livres. Neste caso, ocorre a reação de substituição nucleofílica bimolecular, sem formação de carbocátions e a reação ocorre em um único estágio e o hidrogênio presente na molécula do ácido carboxílico é substituído pelo grupo  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  proveniente do álcool;

c) Quanto à reatividade do álcool utilizado neste procedimento, embora o metanol seja mais reativo que o etanol, optou-se por este último devido sua baixa nocividade ao meio ambiente. É fundamental salientar que no Brasil, atualmente, a vantagem da rota etílica é devida a oferta de álcool etílico, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar na tomada de decisão. O uso do etanol tem vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa suposta vantagem ecológica e ambiental, pode ser superada;

d) O procedimento baseado na reação de esterificação e/ou transesterificação com catálise ácida, para obtenção de biodiesel, apresentado neste trabalho, constitui uma alternativa ambiental promissora. Além de utilizar reagentes de baixo impacto ao meio ambiente e passíveis de recuperação, o procedimento ainda permite a utilização de aproximadamente 80% dos resíduos gordurosos, hoje depositados inadequadamente em aterros, como biocombustível;

e) É importante ressaltar que a desemulsificação de resíduos gordurosos e sua posterior conversão em biodiesel é uma atividade com potencial caráter gerador de empregos e renda.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R. et al. *Utilização of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols*. Journal of molecular Catalysis, Chemical, v. 209, p. 29-33, 2004.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. AOCs Official Method Ca 5a-40- Free Fatty Acids, 2p. 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. AOCs Official Method Ca 2b-38- Moisture and Volatile Matter – Hot Plate Method, 1p. 1997.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. AOCs Official Method Ce 1f-96 - Determination of cis- and trans- Fatty Acids in Hydrogenated and Refined Oils and fats by capillary GLC. 6p. 2002.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do Processamento de Alimentos*, 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, pp. 39-44, 1992.
- CHOUDARY, B. M. et al. *Mg-Al-O-t-Buhydroalicit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 159, p.411-416, 2000.
- CMI BRASIL. *Químicos da USP desenvolvem biodiesel brasileiro*. Disponível na Internet: <http://brasil.indymedia.org>. Capturado em 02 de abril de 2003.
- DANTAS, H. J. *Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium Hisutum)*. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, A. *Biodiesel fuel production by transesterification of oil*. Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.
- HANNA, M. A. et al. *Crystallization characteristics of methyl tallowate and its blends with ethanol and diesel fuel*. Journal of the American Oil Chemists Society. V.73, n.6, p.759-763. 1996.
- KNOTHE, G. et al. *Technical Aspects of Biodiesel Standards*. INFORM, Vol. 7, n.8, pp. 827-829. 1996.
- LAGO, R. C. A. et al. *Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gor-*

*duras*. Rio de Janeiro: Embrapa. Trabalho não publicado. 1997.

LEE, K.T.; FOGLIA, T. A.; CHANG K.S. *Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease*. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 79, n.2, pp. 191 - 195. 2002.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. *Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, III. Emission Test using Methyl Esters of Used Frying Oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 65, n.7, pp. 1185-1187. 1988.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. *New utilization of Vegetable Oils*, Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 72, n. 12, pp. 1591-1593. 1995.

NETO, P. R. et al. *Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. Química Nova, São Paulo, Vol. 23, n. 4, pp. 531-537. 2000.

OLIVEIRA, L. B. *Potencial de aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2004.

SOUZA, M. A. *Desemulsificação e Purificação de Resíduos Gordurosos provenientes de esgotos domésticos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. 2003.

SUPPES, G. J. et al. *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts*. Applied Catalysis A: General 257, p. 213-223, 2004.


TURATTI, J. M.; GOMES, R. A.R.; ATHIÉ, I. *Lipídeos – Aspectos Funcionais e Novas Tendências*. Campinas : ITAL, pp. 9-14, 58-61, 64-65. 2002.

WETSPHAL, R. et al. *Obtenção de biodiesel a partir da transesterificação de resíduos gordurosos*. In: JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2006, Florianópolis. 2006.

WUST, E. *Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Regional de Blumenau. 2004.

#### Endereço para correspondência:

**Antônio André Chivanga Barros**  
**FURB - Campus II - DEQ**  
**São Paulo, 3250 – Itoupava Seca**  
**89030-000 Blumenau - SC - Brasil**  
**E-mail: chivanga\_barros@furb.br**



**25º Congresso Brasileiro  
de Engenharia Sanitária e Ambiental**

20 a 25 de setembro de 2008  
Centro de Convenções de Pernambuco  
Recife, PE - Brasil

**ABES ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**  
Capítulo Nacional da ABES

**“Saneamento Ambiental:  
Universalização é Justiça Social”**

**Fitabes**  
2009