

ANÁLISES DE ÓLEOS VEGETAIS E ÓLEO RESIDUAL BRUTO POR CROMATOGRAFIA GASOSA VISANDO À PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Lays Camila de Souza

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária
Centro Universitário de Formiga-UNIFOR-MG. Formiga-MG
E-mail: layscs@hotmail.com

Elisiane Dantas Rocha

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária
Centro Universitário de Formiga-UNIFOR-MG. Formiga-MG
E-mail: lilidantas2190@hotmail.com

Christiane Pereira Rocha

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia
Centro Universitário de Formiga-UNIFOR-MG. Formiga-MG
E-mail: chrispereirarochoa@gmail.com

Recebido em: 26/09/2013

Aprovado em: 21/11/2013

RESUMO

A conscientização dos países na busca por combustíveis alternativos tem contribuído para o desenvolvimento de combustíveis renováveis. Os óleos vegetais e o óleo residual são uma excelente alternativa para a substituição do diesel mineral, uma vez que o processo de transesterificação resulta na produção do biodiesel. O presente estudo teve por objetivos estabelecer os perfis de ácidos graxos por cromatografia gasosa dos principais óleos envolvidos nesse processo: óleo de coco de Babaçu, óleo de Pinhão Manso e o óleo residual. Os resultados demonstraram que o óleo residual é constituído de cerca de 48,3% de ácidos graxos monoinsaturados, com predominância no ácido oleico (41,4%) e ácido linoleico (19,3%), sendo que nos ácidos graxos saturados a predominância é do palmítico (20,8%). O Pinhão Manso também obteve elevados índices de ácidos graxos monoinsaturados (43,5%), 40,5% de ácido oleico e 34,8% de ácido linoleico e grande quantidade de ácidos graxos poli-insaturados (35,1%). Além da presença significativa de ácidos graxos saturados (21,3%), espera-se que o biodiesel obtido do óleo de Pinhão Manso apresente boa estabilidade oxidativa e boas propriedades de fluxo, características relacionadas ao bom desempenho como combustível. A análise do óleo de coco de Babaçu confirmou uma maior concentração de ácidos graxos saturados (83,4%), o que é vantajoso devido a esses compostos terem alto número de cetano e serem menos propensos à oxidação e polimerização que os insaturados. Entretanto, os ácidos graxos saturados apresentam uma tendência a cristalizar em temperaturas baixas, o que pode limitar o uso desses biocombustíveis em áreas de clima frio.

Palavras-chave: Biodiesel. Cromatografia gasosa. Ácidos graxos.

ANALYSIS OF RESIDUAL CRUDE OIL AND VEGETABLE OILS BY GAS CHROMATOGRAPHY FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

The awareness of the countries in the search for alternative fuels has contributed to the development of renewable fuels. Vegetable and residual oils are an excellent alternative for substituting mineral diesel, since the trans-esterification process results in the production of biodiesel. The present study aimed at establishing the profiles of fatty acids by gas chromatography of the main oils involved in this process: Babaçu coconut oil, jatropha oil and residual oil. The results showed that the residual oil is constituted of approximately 48.3% of monounsaturated fatty acids, with the predominance of oleic acid (41.4%) and linoleic acid (19.3%), with the palmitic acid being the predominant of the saturated acids (20.8%). The jatropha also obtained elevated indexes of monounsaturated fatty acids (43.5%), being 40.5% of oleic acid and 34.8% of linoleic acid, and a large amount of polyunsaturated fatty acids (35.1%). In addition to the significant presence of saturated fatty acids (21.3%), we expect that the biodiesel obtained from the jatropha oil present good oxidative stability and good flow properties, characteristics related to the fuel's good performance. The analysis of the Babaçu coconut oil confirmed a larger concentration of saturated fatty acids (83.4%), which is advantageous due to the fact of these compounds presenting a high level of ketene and for being less likely to oxidation and polymerization than the unsaturated. Therefore, the saturated fatty acids present the tendency to crystalize in low temperatures, which may limit the use of these biofuels in cold climate areas.

Keywords: Biodiesel. Gas chromatography. Fatty acids.

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis alternativos vem ganhando destaque, pois, além do petróleo ser uma fonte de energia esgotável, emite grandes quantidades de gases poluentes. O biodiesel é um combustível biodegradável que tem como principais matérias-primas as oleaginosas, o óleo de fritura residual e o sebo bovino. O biodiesel é normalmente obtido pela reação de transesterificação entre um óleo e um álcool, na presença de um catalisador.

Óleos vegetais são triacilglicerídeos formados pela condensação do glicerol com ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm números de carbono variando entre dez e dezoito, em média de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional éster, os óleos vegetais possuem massa molecular cerca de três vezes maior do que a do diesel (COSTA NETO et al., 2000). Sabe-se que existem dois tipos de gorduras: as saturadas e as insaturadas. As gorduras saturadas são normalmente sólidas em temperatura ambiente, enquanto que as insaturadas são líquidas. Os óleos vegetais são os melhores exemplos de gorduras insaturadas, enquanto que as banhas e as manteigas são gorduras saturadas, porém a maioria das gorduras contém uma mistura de triglicerídeos saturados e insaturados.

Os óleos vegetais têm sido bastante aceitos e utilizados na produção do biodiesel, apesar de algumas dificuldades que surgiram inicialmente devido à viscosidade natural desses

óleos e ao baixo poder de ignição desse material. Algumas de suas vantagens como combustível em relação ao diesel são: alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre e de compostos aromáticos, além do fato de serem biodegradáveis e renováveis (FANGRUI; HANNA, 1999).

A qualidade dos óleos, para produção de um biodiesel eficaz, é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõem, por isso é importante conhecer sua composição.

A análise da composição de ácidos graxos é o primeiro procedimento para uma avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou dos seus produtos transformados. Existe uma grande variedade de técnicas analíticas para a detecção, caracterização e quantificação dos ácidos graxos no biodiesel. As técnicas cromatográficas mais utilizadas são a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência associadas a sistemas de detecção. A GC é uma técnica de separação, de elevada viabilidade, muito utilizada na separação de ácidos graxos em óleos, gorduras e ésteres. Geralmente, o procedimento experimental de análise de óleos ou gorduras inclui uma etapa de preparação da amostra, em que os ácidos graxos são isolados. A GC permite separar diretamente os ácidos graxos de cadeia curta. No caso dos ácidos graxos de cadeia longa, por apresentarem baixas volatilidade e estabilidade térmica, é necessária uma etapa adicional de derivatização, em que os grupos carboxílicos são convertidos em grupos mais voláteis como trimetilsilil-ésteres ou metil-ésteres. As maiores vantagens da Cromatografia líquida em relação à GC são a utilização de baixas temperaturas durante a análise, o que reduz o risco de isomerização das duplas ligações dos ésteres metílicos e o fato de não ser necessário derivatizar a amostra diminuindo, assim, o tempo de análise.

Assim, o presente estudo teve por objetivos estabelecer os perfis de ácidos graxos por cromatografia gasosa dos principais óleos envolvidos no processo de produção do biodiesel: óleo de coco de Babaçu, óleo de Pinhão Manso e óleo residual.

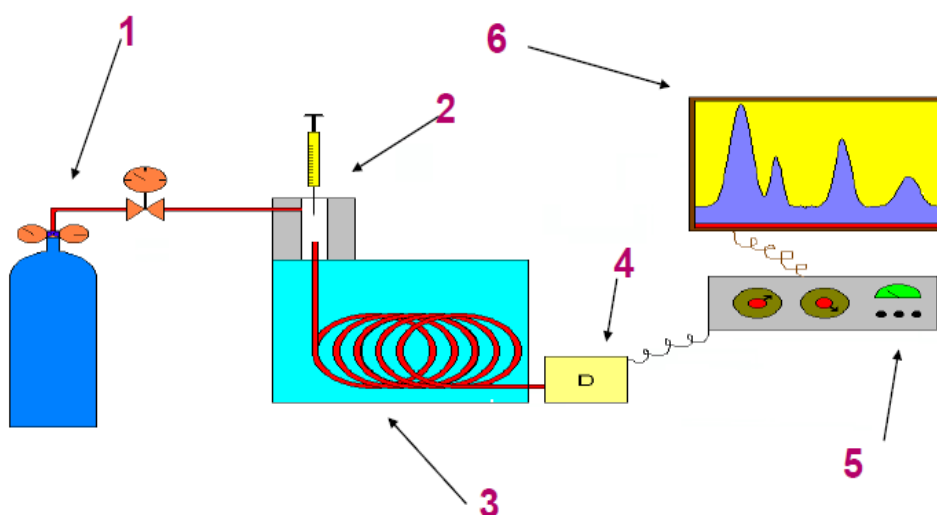
2 MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos vegetais analisados foram o óleo de coco de Babaçu e óleo de Pinhão Manso, que foram adquiridos na empresa EMFAL Especialidades Químicas em Betim – MG, além do óleo residual de fritura, adquirido de casas em Formiga-MG. As análises cromatográficas foram realizadas na empresa Eurofins do Brasil Análises de Alimentos Ltda, na cidade de

Indaiatuba, SP. A mesma foi realizada pelo método da ISO 12966-2 und ISO 5508, que mostra o percentual de ácidos graxos presentes nos óleos por cromatografia gasosa.

A FIG. 1 exibe um esquema do procedimento de cromatografia gasosa, no qual a amostra é injetada numa câmara aquecida, onde se evapora antes de ser transferida para a coluna. Um gás, sob pressão, normalmente o hidrogênio, hélio, nitrogênio ou argônio, transporta a amostra pela coluna. O fluxo de gás passa pela coluna empacotada através da qual os componentes da amostra se deslocam a velocidades influenciadas pelo grau de interação de cada componente com a fase estacionária não volátil. As substâncias que têm a maior interação com a fase estacionária são retidas por mais tempo e, portanto, separadas daquelas de menor interação. À medida que as substâncias eluem pela coluna, os vários componentes são enviados a um detector sensível que os quantifica.

Figura 1 – Esquema Cromatográfico



Fonte: ATKINS, 2001

Onde:

1. Reservatório de Gás e Controle de Vazão/Pressão
2. Injetor (Vaporizador) da amostra.
3. Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna
4. Detector
5. Eletrônica de tratamento (amplificador) de sinal.

6. Registro de sinal (Registrador ou Computador)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da cromatografia realizada nos óleos analisados, foi possível determinar a composição dos ácidos graxos presentes em cada um deles.

A TAB. 1 mostra o percentual de cada componente encontrado no óleo residual bruto. Os resultados demonstraram que o mesmo é constituído de cerca de 48,3% de ácidos graxos monoinsaturados, com predominância no ácido oleico e ácido linoleico, aliado à presença significativa de ácidos graxos saturados (29,6%). Portanto, o biodiesel obtido desse óleo deve apresentar boa estabilidade oxidativa e boas propriedades de fluxo, características relacionadas ao bom desempenho como combustível. Segundo Vieira (2010), os ácidos graxos insaturados demonstram uma pré-disposição a manter-se maior tempo em temperatura ambiente, isso é interessante na produção de biodiesel, pois dificulta o congelamento do mesmo, visto que, pela geometria molecular, vai ser difícil o empacotamento. Já os ácidos graxos saturados e poliinsaturados promovem o aumento do ponto de névoa e de entupimento.

Tabela 1 – Composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo residual

Número de Carbonos	Ácido	Fórmula	Composição (%)
C 18:1-9	Oleico	$C_{19}H_{36}O_2$	41,4
C 18:2	Linoleicos	$C_{19}H_{34}O_2$	19,3
C 16:0	Palmítico	$C_{17}H_{34}O_2$	20,8
C 18:0	Esteárico	$C_{19}H_{38}O_2$	6,6
C 14:0	Mirístico	$C_{15}H_{30}O_2$	1,2

Fonte: Dados da pesquisa.

Na composição do óleo de Pinhão Manso, de acordo com seu perfil cromatográfico (TAB. 2), há a predominância de ácidos graxos monoinsaturados e insaturados, sendo que um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente. Isso pode provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerizações do combustível (ocasionando um menor número de cetano ou formação de resíduos sólidos), se inadequadamente armazenado ou transportado.

Já a análise do óleo de coco de Babaçu confirmou a presença de uma maior concentração de ácidos graxos saturados na amostra (83,4%), o que é vantajoso devido a dois fatores, que são: esses compostos têm alto número de cetano e são menos propensos à oxidação e polimerização que os insaturados. Ele possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica (Tabela 3). Este fato facilita a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, biodiesel, de excelentes características físico-químicas. Entretanto, os ácidos graxos saturados apresentam uma tendência a cristalizar em temperaturas baixas, o que pode limitar o uso desses biocombustíveis em áreas de clima frio.

Tabela 2- Composição percentual de ácidos graxos presentes no Óleo de Coco de Babaçu

Número de Carbonos	Ácido	Fórmula	Composição (%)
C12:0	Láurico	$C_{15}H_{30}O_2$	43,5
C8:0	Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	4,0
C10:0	Cáprico	$C_{10}H_{20}O_2$	4,2
C 18:1-9	Oleico	$C_{19}H_{36}O_2$	14,1
C 18:2	Linoleicos	$C_{19}H_{34}O_2$	2,1
C 16:0	Palmítico	$C_{17}H_{34}O_2$	10,0
C 18:0	Esteárico	$C_{19}H_{38}O_2$	3,5
C 14:0	Mirístico	$C_{15}H_{30}O_2$	17,7

Fonte: Dados da pesquisa.

4 CONCLUSÃO

Através das análises cromatográficas, foi possível observar que o óleo de fritura residual e o óleo de Pinhão Manso possuem uma maior constituição de ácidos graxos insaturados, que, aliados aos ácidos graxos saturados, produzem um biodiesel com um bom desempenho como combustível. O óleo de coco de Babaçu possui excelentes características para produzir o Biodiesel, seu principal ácido graxo, o ácido Láurico, facilita o processo de transesterificação. Assim, os resultados aqui apresentados permitem visualizar que os óleos

vegetais e o óleo residual analisados estão numa faixa aceitável como matéria-prima para obtenção do biodiesel, não comprometendo a utilização dos mesmos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Revista química nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

VIEIRA, A. C.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, P. C. G.; OLIVEIRA, R. P. S.; SILVA, G. F. **Winterização do óleo de soja associado à degomagem para a produção de biodiesel**. São Cristóvão, SE: Universidade Federal de Sergipe-Departamento de Engenharia Química, 2010.