



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ETANOL E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURAS EMPREGANDO CATÁLISE MISTA**B.B. LOBO¹, A.E. COSTA^{*2}, C.A.K. GOUVÊA³, M.B. PROENÇA⁴, M. ZACHARUK⁵**

¹ Bolsista de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq - IST ² Docentes – DEQ/IST

^(*) Orientadora de Iniciação Científica

Departamento de Engenharia Química – Instituto Superior Tupy
Endereço – Rua Albano Schmidt, 3333 - Joinville, SC – CEP 89.206-001,
email: aelcosta@hotmail.com

RESUMO - O biodiesel é apontado como principal candidato a sucessor do óleo diesel, devido à similaridade de propriedades, dentre outros aspectos. A transesterificação, um dos métodos mais utilizados para produzir biodiesel, consiste na reação entre um ácido graxo (óleo ou gordura) e um álcool de cadeia curta (como metanol ou etanol), geralmente na presença de catalisador, formando ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. A produção dos ésteres foi realizada através da reação de transesterificação, usando óleo residual de frituras de frutos do mar e etanol. Devido às características do óleo, tais como o alto teor de umidade e de ácidos graxos livres, optou-se pela catálise mista, usando ácido oxálico e alcóxido. Os reagentes foram submetidos à agitação mecânica por um período de duas horas, à temperatura de 80°C. Para avaliar os efeitos da razão molar óleo-álcool e da concentração de catalisador sobre o rendimento da reação, empregou-se um planejamento fatorial tipo estrela, com triplicata no ponto central. Os dados foram modelados pela aplicação da metodologia das superfícies de resposta. As condições ótimas da reação foram determinadas, verificando-se que a rota proposta é viável para a produção de biodiesel, constituindo assim uma alternativa de aplicação para o óleo residual de frituras.

Palavras chave: transesterificação, planejamento fatorial, metodologia das superfícies de resposta.

INTRODUÇÃO

No início deste novo milênio a demanda por energia tem aumentado, porém a disponibilidade dos combustíveis fósseis tem-se tornado limitada. Como resultado existe um interesse cada vez maior no desenvolvimento de fontes de energia alternativas. Neste

cenário, o biodiesel, que consiste em um álcool éster de ácidos graxos, tem ganhado importância por ser um substituto do óleo diesel em motores. O biodiesel é renovável e não tóxico, e tem baixa emissão de CO e hidrocarbonetos que são gerados na queima do diesel (KNOTHE *et al.* 2005).

Biodiesel é geralmente produzido a partir óleos vegetais, gorduras animais ou óleos de fritura ou gorduras residuais, por transesterificação com um álcool de cadeia curta, usando catálise ácida, básica ou mista. Os produtos da reação são biodiesel e glicerina, a qual também tem numerosas aplicações, como nas indústrias de alimentos, cosméticos e setores farmacêuticos. Os catalisadores mais comumente utilizados em reações de transesterificação são NaOH, KOH e H₂SO₄ (MEHER *et al.* 2006).

A utilização de óleo residual de fritura em sua produção é vantajosa dos pontos de vista ambiental e econômico, visto que esse possui menor custo, é inadequado para fins alimentícios e sua disposição final constitui um problema (ZHANG *et al.*, 2003a; TSAI *et al.*, 2005; MENG *et al.*, 2008; GUI *et al.*, 2008).

O objetivo principal deste trabalho é obter biodiesel de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2010), a partir de óleos usados em frituras e etanol, selecionando um catalisador ácido adequado, de modo a minimizar a reação de saponificação, e assim determinando as condições (massa de álcool e massa de catalisador básico) que otimizam a conversão em ésteres (biodiesel) da reação.

MATERIAIS E METÓDOS

Para produzir o biodiesel usando catálise mista, primeiramente produziu-se o alcóxido, composto por etanol e um catalisador básico (NaOH). Em um béquer, etanol e NaOH foram submetidos a agitação magnética por 02 horas, e então mantidos em repouso por 24 horas. O óleo residual de frituras de frutos do mar, concedido pela empresa Ecobiosul LTDA, foi filtrado a vácuo e seco com sulfato de magnésio. Na reação de transesterificação, conforme apresentado na Figura 1, 380 g de óleo, o alcóxido e 7,6 gramas de catalisador ácido foram submetidos a agitação mecânica por 02 horas, à temperatura de 70°C. A mistura reacional foi depositada em um funil de separação para decantar a glicerina por 24 horas. O etanol remanescente foi eliminado com o auxílio de um evaporador rotativo a vácuo. A análise do

teor de ésteres no biodiesel foi realizada pelo método EN-14103, indicado pela ANP. Para que o biodiesel possa ser comercializado, a ANP estabelece que este deve-se possuir um teor de ésteres mínimo de 96,5% em massa, dentre outras especificações.



Figura 1 – Transesterificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados onze experimentos, que compõem um planejamento em estrela com triplicata no ponto central. Os experimentos realizados relacionam a massa do catalisador básico e a massa do etanol com o teor de ésteres do biodiesel obtido, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados experimentais.

Ensaio	Fatores		Resposta
	Massa Etanol (g)	Massa NaOH (g)	Teor de éster (% massa)
1	80 (-1)	1,9 (-1)	88,1
2	160 (+1)	1,9 (-1)	73,4
3	80 (-1)	5,7 (+1)	71,9
4	160 (+1)	5,7 (+1)	88,0
5	120 (0)	3,8 (0)	97,1
6	120 (0)	3,8 (0)	97,1
7	120 (0)	3,8 (0)	97,2
8	63 (-√2)	3,8 (0)	82,6
9	120 (0)	6,5 (√2)	83,3
10	177 (√2)	3,8 (0)	87,4
11	120 (0)	1,1 (-√2)	79,5

Na Tabela 1 é possível observar que, nos ensaios 5,6 e 7, obteve-se biodiesel com teor de éster dentro da especificação exigida pela ANP. A reação 8 apresentou indícios de saponificação, devido à elevada massa de catalisador básico em relação à massa de etanol. Na reação 11 obteve-se a menor conversão, devido à quantidade de catalisador insuficiente.

A superfície quadrática gerada e a localização dos pontos experimentais sobre essa são apresentadas na Figura 2.

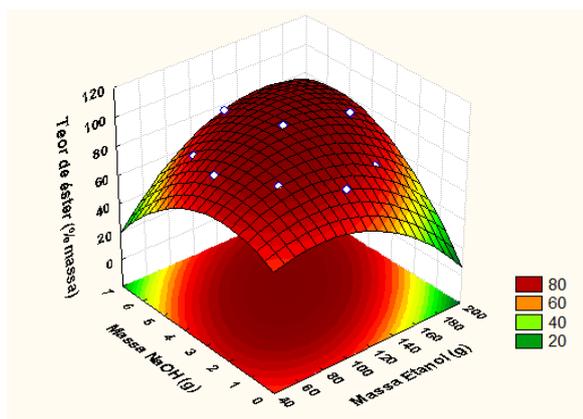


Figura 2 – Pontos experimentais e superfície gerada pelo planejamento em estrela.

Na Figura 3 é apresentada uma comparação entre os valores preditos pelo modelo e os observados, onde podemos observar que os resíduos são pequenos.

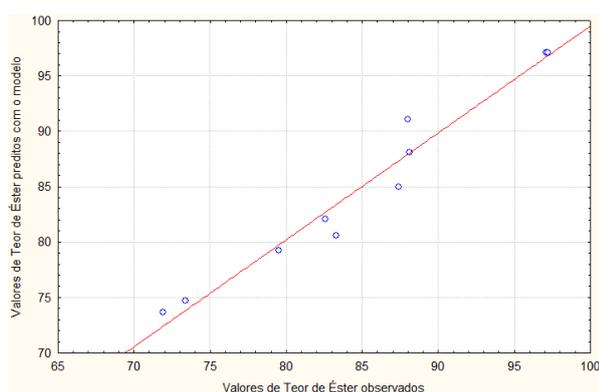


Figura 3 – Valores de teor de éster experimentais e preditos com o modelo.

A Tabela 2 apresenta a análise de variância (ANOVA) do planejamento em estrela.

Tabela 2 – Análise de Variância (ANOVA).

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	p
Regressão	772,7988	5	
x_1	8,4227	1	0,000396
x_2	1,7963	1	0,001851
x_1^2	259,2788	1	0,000013
x_2^2	415,7417	1	0,00008
x_1x_2	237,1600	1	0,000014
Resíduos	28,0867	5	
Falta de ajuste	28,0801		

Porcentagem de variação explicada: 96,49%

Máxima variação explicável: 99,98%

Analisando a Tabela 2, observa-se que a soma quadrática dos resíduos é pequena quando comparada à da regressão. A porcentagem de variação explicada (96,49%) é alta e suficientemente próxima da máxima variação explicável (99,98%). Assim, os índices estatísticos comprovam que o modelo obtido do planejamento em estrela, apresentado na Equação 1, descreve bem os resultados experimentais:

$$y = 97,1082 + 1,0222x_1 - 6,7035x_1^2 + 0,4727x_2 - 8,5277x_2^2 + 7,7x_1x_2 \quad (1)$$

onde: y = teor em éster;

x_1 = massa de etanol codificada;

x_2 = massa de NaOH codificada.

$$x_1 = \frac{1}{40} M_{Etanol} - 3 \quad x_2 = \frac{1}{1,9} M_{NaOH} - 2$$

Segundo o modelo obtido, temos as condições ótimas para a produção do biodiesel, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições ótimas.

Variável	Valor ótimo
Massa ótima de Etanol (g)	124,98
Massa ótima de NaOH (g)	3,96

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados verificou-se que é possível obter biodiesel a partir de etanol e óleo residual de frituras com teor de éster dentro da especificação da ANP usando as seguintes condições de reação: 380 g de óleo, 120 gramas de álcool (razão molar álcool-óleo de 6:1, considerando a massa molar do óleo de soja refinado) e 3,8 g de NaOH (1% em massa em relação à massa do óleo). Assim compondo um planejamento em estrela com triplicata no ponto central, a partir do qual foram determinadas as condições ótimas da reação, empregando a Metodologia das Superfícies de Resposta.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, 2008. Resolução ANP nº 7. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodies el.asp.
- GUI, M.M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non- edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, 2008,
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p.1059–1070, 2005,
- MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10 (3), p.248-268, 2006,
- MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 9, p. 851-857, 2008,
- TSAI, W. T.; LIN, C. C.; YEH, C. W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 5, p. 838-857, 2005,
- ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.

Bioresource Technology, v. 90, 229-240, 2003a.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Ensino Superior em Engenharia Química da UNISOCIESC e aos seus professores, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À empresa Ecobiosul LTDA pelo fornecimento de óleo residual de frituras de frutos do mar.

Ao incentivo do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Vale do Rio Doce pelo suporte financeiro necessário ao desenvolvimento desse trabalho.