

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DE MISTURAS DE SEBO BOVINO E ÓLEO DE FRITURA POR CATÁLISE ÁCIDA

N. Dolfini¹, J. V. Berni¹, V. H. M. A. Abreu¹, S. H. B. Faria¹ e N. C. Pereira¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Email para contato: nataliadolfini@gmail.com

RESUMO – Neste trabalho é apresentado um estudo da aplicação de catalisadores ácidos na produção de ésteres etílicos a partir da blenda de sebo bovino e óleo de fritura, tendo em vista que tais matérias-primas vêm se mostrando uma alternativa econômica e ecologicamente sustentável para a produção de biodiesel. O objetivo desta pesquisa é estudar qual catalisador: ácido sulfúrico e fosfórico promove maior rendimento da reação de transesterificação. Foi observado que a conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos foi muito baixa para o ácido fosfórico inviabilizando, portanto, a produção do biodiesel com a utilização deste catalisador.

1. INTRODUÇÃO

O mundo atual está em constante busca por desenvolvimento sustentável, levando em consideração o que é correto socioambientalmente e o que é economicamente viável. Juntamente com este dilema, vem o crescimento da população mundial, do consumo de alimentos, das indústrias e dos problemas ambientais. (CANESIN, et al., 2004).

Sendo assim, uma das principais alternativas para o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social é a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, fontes energéticas alternativas limpas e renováveis que emitem menos gases poluentes na atmosfera, além de trazer a perspectiva da redução das importações de óleo diesel, gerando divisas para o País (ANP).

1.1. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar o desempenho de dois de catalisadores ácidos a serem utilizados na reação de transesterificação para produção de ésteres etílicos, tendo como objetivo específico definir o catalisador homogêneo ácido que apresenta a maior eficiência em determinada condição físico-química na reação de produção de biodiesel, obtendo o maior número de ésteres convertidos.

1.2. O Biodiesel

Pode ser definido quimicamente biodiesel como um produto biodegradável, não tóxico, constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtida da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com alcoóis de cadeia curta,

comumente o metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático resultando no coproduto glicerol (ARAUJO, 2008; LOBÔ, 2009).

Segundo Christoff (2006), o diesel comercial tem uma porcentagem de enxofre em sua composição, a remoção do mesmo reduz a viscosidade do produto a teores não compatíveis com a especificação e para a correção desse problema, adicionam-se aditivos com o objetivo de lubrificação. A adição do biodiesel no diesel atende as duas necessidades: corrige a deficiência viscosimétrica conferindo a mistura às propriedades lubrificantes vantajosas para o motor e influência na redução dos teores de emissão de compostos sulfurados.

A especificação das misturas de biodiesel/diesel nacional é dada pelo Regulamento Técnico Nº 2/2006, sendo que a mesma é requerida para a aprovação do biodiesel produzido no território nacional. Segundo este regulamento, atualmente é obrigatório que 7% do diesel comercializado sejam provenientes de biodiesel e o restante (93%) de derivado do petróleo (ROSENHAIM, 2009).

1.3. Matérias Primas

Os biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel, são produzidos geralmente a partir de cultivares terrestres antes dedicados à produção de alimentos. O biodiesel é produzido principalmente de oleaginosas, como soja, canola, dendê entre outras. Toda oleaginosa tem suas vantagens e desvantagens, que implicam no rendimento maior ou menor na obtenção do biodiesel. Entretanto, para a melhor destinação final de subprodutos outrora considerados resíduos, utiliza-se como matéria prima de baixo custo, substância tais como o sebo bovino e o óleo de fritura, em um processo catalisado por ácido. A utilização destas matérias-primas faz com que o biodiesel fique mais competitivo em preço com o diesel de petróleo. Esses potenciais passivos ambientais são significativamente mitigados quando transformados em biodiesel (MACEDO & NOGUEIRA, 2005; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2014).

1.4. Obtenção de Ésteres Etilícos

Existem vários tipos de métodos de produção do biodiesel, esterificação, transesterificação, hidrólise, pirólise. A transesterificação e a esterificação estão sendo estudadas por vários pesquisadores e são os métodos de obtenção do biodiesel mais utilizados. A transesterificação é a reação de óleos e gorduras, vegetais ou animais, com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, para formar ésteres (biodiesel) e glicerol. Esta reação é possível de ser realizada sem a utilização de catalisadores, mas devido aos baixos rendimentos obtidos e às condições de processo desfavoráveis, o uso de catalisadores se tornou essencial. O álcool de cadeia curta utilizado largamente é o etanol pela sua vantagem econômica e ambiental. (CUNHA, 2008; MACEDO & NOGUEIRA, 2005)

Os catalisadores utilizados na reação são geralmente classificados em três categorias, ácido, alcalino e enzimático. A matéria-prima escolhida para a obtenção do biodiesel é importante na decisão do catalisador (CUNHA, 2008; MACEDO & NOGUEIRA, 2005; MARCHETTI, 2005).

Os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico, sendo empregados quando a matéria-prima utilizada apresenta alto teor de ácidos graxos livres, como o óleo de fritura, contando com algumas desvantagens na sua utilização, como necessitar de temperaturas bastante elevadas e longo tempo de reação, mais de 3 horas,

necessitam também de grande quantidade de álcool na reação, aumentando o rendimento em ésteres e facilitando a separação do glicerol formado (CUNHA, 2008; MACEDO & NOGUEIRA, 2005; MARCHETTI, 2005).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado óleo de fritura doado pelo restaurante universitário da Universidade Estadual de Maringá e sebo bovino doado pela Graxaria Osso Líder, localizado em Nova Esperança, Paraná. O etanol anidro foi fornecido pela Cocafé (Astorga, Paraná) e o ácido sulfúrico e fosfórico (catalisador) foi obtido pela FMAIA.

O processo de produção de ésteres etílicos foi composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, caracterização, reação de transesterificação, separação de fases, lavagem do biodiesel, secagem e análise para controle de qualidade desse combustível renovável.

Preparação das matérias-primas: As matérias primas passaram por um processo de aquecimento e filtragem, conforme a metodologia usada pelo Oliveira (2014).

Cromatografia a gás: As matérias-primas foram submetidas à análise em um cromatógrafo marca Thermo Scientific, modelo Trage GC Ultra, com uma coluna da marca SGE Analytical Science, modelo BPX 70, para a análise de perfil de ácidos graxos.

Umidade: A análise de umidade foi feita no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, em aparelho Volumetric Karl Fisher marca Orion, modelo AF8.

Índice de Saponificação e Índice de Acidez: Foram realizados através do método apresentado pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

Densidade a 20°C: A determinação da densidade foi realizada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000.

Produção da blenda: A produção da blenda é na proporção de 22:3 (óleo de fritura e sebo bovino), sendo este o resultado de análises do trabalho realizado por Oliveira (2014).

Reação de Transesterificação: Foi utilizada a metodologia do Oliveira (2014), diferenciando o catalisador (sulfúrico e fosfórico) por um planejamento experimental. A lavagem do biodiesel foi feita com água a 90°C a fim de retirar impurezas (álcool não reagido, catalisador e sabões formados durante a reação).

Análises de controle de qualidade do biodiesel: Foram realizadas as análises de cromatografia a gás, conforme a metodologia do Oliveira (2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da matéria-prima

As Tabelas 1 e 2 a seguir ilustram os resultados de cromatografia gasosa para amostras do sebo bovino, óleo de fritura e blenda produzida a partir da mistura (22:3) dos reagentes.

Tabela 1 – Caracterização do óleo de fritura residual (cocção) por meio da cromatografia gasosa.

ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL				
	óleo de fritura	UZUN, et al., 2012	OLIVEIRA, 2014	LEUNG, 2006
Ácido Graxo	%	%	%	%
Ácido Mirístico (C14:0)	-	-	0,4	0,9
Ácido Palmítico (C16:0)	14,8	7,07	11,6	20,4
Ácido Palmitoleico (C16:1)	-	-	0,6	4,6
Ácido Heptadecanóico (C17:0)	3,4	-	-	-
Ácido Esteárico (C18:0)	14,1	2,42	3,6	4,8
Ácido Oleico (C18:1n9c)	22,2	36,68	22,4	52,9
Ácido Linoleico (C18:2n6c)	42,7	52,2	51,9	13,5
Ácido Linolênico (C18:3n3)	8,7	-	-	0,8
Ácido Erucico (C22:1n9)	-	-	0,8	0,07
Outros	-	0,83	-	1,03

Pela Tabela 1, é possível observar que os ácidos linoleico, oleico e palmítico foram encontrados, respectivamente, em maior quantidade na cocção e esta proporção também é encontrada por Uzun e Oliveira, apenas Leung apresentando diferentes resultados.

Tabela 2 – Caracterização do sebo bovino por meio da cromatografia gasosa.

SEBO BOVINO				
	Sebo	HEMMAT, 2013	OLIVEIRA, 2014	DOGAN, 2013
Ácido Graxo	%	%	%	%
Ácido Láurico (C12:0)	-	0,07	-	-
Ácido Mirístico (C14:0)	4,1	2,64	1,4	2 – 8
Ácido Palmítico (C16:0)	19,6	26,5	21,1	24 – 37
Ácido Esteárico (C18:0)	25,6	0,19	26,3	14 – 29
Ácido Oleico (C18:1n9c)	51,4	61,61	42,2	40 – 50
Ácido Linoleico (C18:2n6)	3,8	3,42	2,3	1 – 5
Ácido Linolênico (C18:3n3)	-	0,5	-	-

Pela Tabela 2, pode-se ressaltar os ácidos oleico, esteárico e palmítico, que são encontrados em maiores proporções neste trabalho bem como na literatura.

Com os resultados obtidos pela caracterização físico-química do óleo de fritura, sebo bovino e blenda, obteve-se a Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização físico-química das matérias-primas.

		Densidade (g/mL)	Umidade (%)	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	Índice de saponificação (mg KOH/g óleo)
Sebo	nov/14	0,898624	0,335 ± 0,24	24,35 ± 0,07	236,36 ± 3,79
	dez/14	0,89617	0,215 ± 0,03	24,85 ± 0,30	224,84 ± 14,4
	jan/15	0,895686	0,118 ± 0,34	26,12 ± 0,80	239,44 ± 0,90
Óleo	nov/14	0,918721	0,346 ± 0,27	1,92 ± 0,02	236,14 ± 5,6
	dez/14	0,918908	0,229 ± 0,03	2,08 ± 0,5	232,6 ± 1,7
	jan/15	0,919285	0,229 ± 0,02	2,42 ± 0,35	226,94 ± 3,00
Blenda	nov/14	0,904233	0,246 ± 0,13	4,87 ± 0,14	226,08 ± 0,19
	dez/14	0,919513	0,202 ± 0,28	4,89 ± 0,02	232,22 ± 0,80
	jan/15	0,875586	0,186 ± 0,01	4,13 ± 0,16	201,19 ± 0,31

3.2. Caracterização do biodiesel

O biodiesel foi produzido na proporção de 1:36:0,46 de blenda, etanol e catalisador, respectivamente.

Tabela 4 – Cromatografia gasosa do biodiesel.

Ácido graxo	Biodiesel obtido com Ácido Sulfúrico Teor: 94,5%	Biodiesel obtido com Ácido Fosfórico Teor: 8,1%	OLIVEIRA, 2014 Teor: 96,7%
Ácido mirístico C14:0	1,2	-	-
Ácido palmítico C16:0	18,3	14,7	3,4
Ácido esteárico C18:0	8,1	10,4	2,9
Ácido oleico C18:1n9t	66,1	61,7	38,5
Ácido linoleico C18:2n6c	3,3	13,1	55,2
Ácido linolênico C18:3n3	3	-	-

Com a Tabela 4, pode-se concluir que a catálise ácida de ácido fosfórico não foi vantajosa nestas condições, visto que há grande diferença entre o teor obtido por eles.

É importante ressaltar as diferenças nos aspectos visuais do biodiesel obtido, já que o obtido pela transesterificação com ácido sulfúrico foi de coloração escura, porém límpido, enquanto o obtido por reação com ácido fosfórico foi de cor amarelado, um pouco turvo e com a formação de um produto de fundo indefinido e indesejado.

4. CONCLUSÃO

Por este trabalho, podemos concluir que a transesterificação utilizando como catalisador o ácido sulfúrico é a mais vantajosa em comparação com o biodiesel produzido com ácido fosfórico.

Os motivos para este fato podem ser por exemplo: a diferença de força ácida entre os catalisadores e as condições de reação utilizadas neste trabalho, necessitando uma pesquisa aprofundada sobre as causas destes resultados e também sobre o produto de fundo indesejado formado pelo biodiesel produzido com ácido fosfórico.

5. REFERÊNCIAS

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <
<http://www.anp.gov.br/?pg=53930&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1390397911901>> Acesso em 20 Jan. 2015
- ARAUJO, V. Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresource Technology*, 101, 2010.
- CANESIN, E. A; OLIVEIRA, C. C; MATSUSHITA, M; et al., *Characterization of residual oils for biodiesel production. Electronic Journal of Biotechnology*. 2004. 39-45.
- CHRISTOFF, P. *Produção de Biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial*. Instituto de Engenharia do Paraná (Mestrado em desenvolvimento de tecnologias). Curitiba, 2006.
- CUNHA, M, E; *Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja*. f.90. (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- DOGAN, T. H; TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. *Fuel*, 2013. P. 793-796.
- HEMMAT, Y; GHOBADIAN, B; LOGHAVI, M; et al. Biodiesel Fuel Production From Residual Animal Fat as An Inedible And Inexpensive Feedstock. *International Research Journal of Applied and Basic Sciences*, 2013. Vol. 5, p. 84-91.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ, Normas Analíticas. *Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos*, v.1, 3ª ed., São Paulo, 1985.
- LOBÔ, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*. v.32, n.6, p.1596 – 1608, 2009.
- MACEDO, I. C. & NOGUEIRA, L. A. H. Cadernos NAE/ Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República - Nº. 2 (jan. 2005). – *Brasília: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República*, Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica, 2005.
- MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U., ERRAZU, A. F. *Possible methods for biodiesel production. Renew Sust Energy Rev*, 11. P. 1300- 1311. 2007.
- OLIVEIRA, Sandro Martins de. BLENDAS DE SEBO BOVINO/ÓLEO DE FRITURA: *Proposta de produção de éster etílico a partir da reciclagem de resíduos*. Universidade Estadual de Maringá (Mestrado em bioenergia). Maringá, 2014.
- ROSENHAIM, R. *Avaliação das propriedades fluído-dinâmicas e estudo cinético por calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) de biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado*. f.130. (Tese Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- UZUN, B. B; KILIÇ, M; OZBAY, N; et. al. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. *Fuel*, 2012. P. 347-351.
- LEUNG, D. Y. C; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 2006. P. 883–890.