



OBTENÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE BANHA SUÍNA E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA POR CATÁLISE HOMOGÊNEA COM GLICERÓXIDO DE SÓDIO

ETHYL BIODIESEL OBTAINMENT FROM LARD AND RESIDUAL FRYING OIL UNDER SODIUM GLICEROXYDE HOMOGENEOUS CATALYSIS

Autores: Gabriella Aparecida RONCHI¹, Carolina Moraes da TRINDADE², Luiz Antonio Mazzini FONTOURA³, Marcelo Volpatto MARQUES⁴

Identificação autores: ¹Aluna do Técnico em Informática Bolsista IFC-Campus Fraiburgo; ²Professora Colaboradora IFC-Campus Fraiburgo; ³Professor Colaborador ULBRA-Campus Canoas/RS; ⁴Técnico-Administrativo em Educação (TAE) Orientador IFC-Campus Fraiburgo.

RESUMO

Fontes graxas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. O emprego de derivados da glicerina também é uma alternativa para aumentar a competitividade da cadeia produtiva do biodiesel. Neste trabalho, avaliamos o uso de gliceróxido de sódio na transesterificação etílica de banha suína e óleo residual de fritura. O catalisador foi empregado a 2,0% em massa sobre uma razão molar de EtOH/triglicerídeo de 12:1 à 50 °C em 1 h de reação, fornecendo conversões de biodieseis de banha suína a 97,1% e óleo residual de fritura a 93,9%.

Palavras-chave: biodiesel; óleo residual; gliceróxido de sódio.

ABSTRACT

Fatty sources such as waste oils and fats have attracted the attention of biodiesel producers due to their low cost. The use of glycerine derivatives is also an alternative to increase the competitiveness of the biodiesel production chain. In this work, we evaluated the use of sodium glyceroxide in the ethyl transesterification of swine lard and residual frying oil. The catalyst was employed as 2.0 wt% over a 12:1 molar EtOH/triglyceride ratio at 50 °C in 1 h reaction, providing 97.1% and 93.8% conversions from swine lard biodiesels and residual frying oil respectively.

Keywords: biodiesel; residual frying oil; sodium glyceroxide.

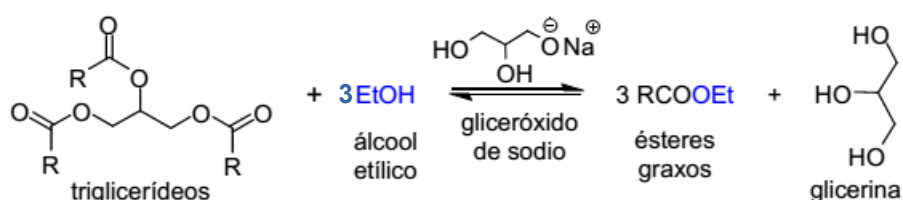
INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Biodiesel é uma mistura de ésteres graxos utilizado como uma alternativa renovável ao diesel. É obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (PINHO; SUAREZ, 2017). No Brasil, as principais matérias-primas são o sebo bovino e o óleo de soja. Porém, o preço elevado dos óleos vegetais torna o biodiesel menos competitivo do que o diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. Atualmente, a graxa suína proveniente de abatedouros é destinada

principalmente à produção de ração animal. A possibilidade de um maior aproveitamento deste resíduo na indústria do biodiesel é ambientalmente interessante, apresentando-se como um outro mercado consumidor deste insumo, evitando assim que ocorra um descarte incorreto deste material. O mesmo se aplica ao óleo de cozinha usado, que se for descartado em locais inadequados pode acarretar no entupimento das redes de esgoto, prejudicar o tratamento de esgoto, contaminar o solo e a água de rios e lagos, e ainda ocasionar a morte da fauna e da flora aquática. Assim, a possibilidade de reaproveitamento de gordura animal ou óleos residuais de fritura para obtenção de biodiesel é muito vantajoso, pois transforma resíduo descartável em fonte de energia.

A reação de transesterificação é lenta e requer catálise. Catalisadores são espécies químicas que diminuem a energia de ativação de uma reação, podendo reduzir drasticamente o seu tempo. Na indústria de biodiesel, o catalisador mais utilizado é o metóxido de sódio. O reagente é comercializado na forma de solução 30% em metanol e apresenta como desvantagens o alto custo e as dificuldades de armazenagem e manuseio (PINHO; SUAREZ, 2017). Na transesterificação de triglicerídeos, a rota metílica é a mais utilizada. Quando a catálise alcalina homogênea é empregada, razões molares álcool (ROH)/triglicerídeo (TG) de 6:1 são utilizadas, e a quantidade de catalisador é cerca de 1% em massa do triglicerídeo utilizado, sendo mantida a mistura reacional à temperatura de ebulição do álcool (RAMOS et al., 2017). Embora as tecnologias por rota metílica na presença de metóxido de sódio sejam amplamente utilizadas, a busca de alternativas que levem ao aumento da competitividade da cadeia produtiva continua um desafio.

Desta forma, a utilização de glicerina como catalisador na forma de sua base conjugada (SANTOS et al., 2017) na presença de etanol como agente transesterificante e empregando como fontes graxas banha suína (BS) e óleo residual de fritura (ORF), são uma possibilidade altamente sustentável. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar a eficiência do uso de gliceróxido de sódio como catalisador na transesterificação etílica de BS e ORF, Esquema 1.



Esquema 1. Obtenção de biodiesel por transesterificação de triglicerídeos.

METODOLOGIA

Processo de transesterificação para obtenção do Biodiesel: Em um balão de 250 mL contendo 50 g de BS ou ORF foram adicionados um determinado volume (mL) de etanol absoluto e 1,0 g de gliceróxido de sódio. Após, um condensador de refluxo foi acoplado ao balão e a mistura mantida sob agitação magnética a 78 ou 50°C por 1 h. Encerrada a reação, a solução foi deixada esfriar em temperatura ambiente e transferida para um funil de separação. Foram adicionados 10 mL de glicerina para ajudar na separação de fases. O biodiesel foi separado e lavado com

uma solução saturada de NaCl. Por fim, o biodiesel etílico obtido foi seco em chapa de aquecimento e filtrado à pressão reduzida. A conversão foi determinada pela integração dos picos no espectro de RMN-¹H.

Pré-tratamento do ORF: Amostras de ORF foram fornecidas pela empresa pública de saneamento local (Sanefrai) que coletam este resíduo nos pontos de entrega voluntária, os quais são, entre outros, postos de combustíveis credenciados, escolas da rede estadual e municipal, e unidades da Sanefrai. A comida remanescente no óleo de cozinha residual, utilizado neste estudo, foi removida por um processo de filtragem. O índice de acidez foi determinado por titulação (DE OLIVEIRA et al, 2013) e o valor obtido foi de 0,4 mg_{KOH}/g_{óleo}, se o valor fosse maior que 3,0 mg_{KOH}/g_{óleo} o óleo residual seria tratado com uma solução aquosa de Na₂CO₃. Após, o óleo foi separado em um funil de separação e seco numa chapa de aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foram estudadas como variáveis a razão molar EtOH/TG no intervalo de 6 a 15 e temperatura reacional a 78 e 50 °C. Em todos os casos o catalisador foi empregado a 2,0% em massa com relação ao triglicerídeo e os experimentos foram encerrados com 1 h de reação, Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais e conversão: temperatura (T), razão molar EtOH/TG (RM), fonte graxa e conversão (C).

Entrada	T (°C)	RM	Fonte Graxa	C (%)
1	78 °C	6:1	BS	90,1
2	78 °C	9:1	BS	93,5
3	78 °C	12:1	BS	98,0
4	78 °C	15:1	BS	98,5
5	50 °C	12:1	BS	97,1
6	78 °C	6:1	ORF	90,1
7	78 °C	9:1	ORF	93,0
8	78 °C	12:1	ORF	92,6
9	78 °C	15:1	ORF	92,6
10	50 °C	12:1	ORF	93,9

Nestas condições, foram realizados cinco experimentos para cada uma das fontes graxas, quatro destes variando apenas a razão molar (6:1; 9:1, 12:1; 15:1) a 78 °C e um a temperatura, usando a razão de 12:1 a 50 °C. Após a realização das reações, a obtenção do biodiesel etílico pôde ser comprovada por meio da determinação da massa específica e viscosidade relativa do biodiesel. As massas específicas do óleo de soja (referência) e do biodiesel foram estimadas em provetas graduadas de 10 mL (DE OLIVEIRA et al, 2013), os valores encontrados são semelhantes aos relatados na literatura (CANACKI; SANLI, 2008), 0,910 e 0,870 g mL⁻¹, respectivamente. A viscosidade relativa à água (η_{REL}) foi determinada como a razão dos tempos de escoamento do óleo de soja (referência) e do biodiesel

medidos em pipetas volumétricas de 10 mL (SANTOS; PINTO, 2009). A viscosidade do óleo, como esperado, foi cerca de 5 vezes superior à do biodiesel. Estas duas propriedades analisadas não se mostraram influenciadas pelas variáveis reacionais, apresentando os mesmos valores independente da condição reacional utilizada. A conversão do biodiesel foi determinada pela integração dos picos no espectro de RMN de ^1H (GUZZATTO et al, 2012). As conversões obtidas ficaram na faixa de 90,1 a 98,5% para o biodiesel de banha suína, entradas 1 a 5, e 90,1 a 93,9% para o biodiesel de ORF, entradas 6 a 10.

Quando a banha suína foi empregada, observou-se que aumentando a razão molar entre os reagentes, álcool e o triglicerídeo, ocorreu um aumento para conversão do biodiesel, entradas 1 a 5. Sabe-se que a transesterificação pela rota etílica exige uma maior quantidade do álcool devido a menor reatividade do etanol (RAMOS et al., 2017). Portanto, estes resultados obtidos estão de acordo com o esperado. A pureza mínima para comercialização de biodiesel no Brasil é de 96,5%, conforme determina a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Assim, dos resultados obtidos com a banha suína, apresentaram grau de pureza de acordo com o estabelecido as condições das entradas 3 a 5. Destas condições, pode-se assumir que esta última é a mais interessante do ponto de vista econômico, pois utiliza uma quantidade razoável de etanol a uma temperatura reacional mais branda.

Já o biodiesel obtido a partir do ORF apresentou um incremento na conversão de 90,1% para 93,0%, quando a relação molar passou de 6:1 para 9:1, entradas 6 e 7. Entretanto, nas demais condições de variação da razão molar (12:1 e 15:1), não se observaram incrementos significativos, entradas 8 a 10. Um motivo que explicaria a conversão ter ficado abaixo do exigido pela legislação, poderia ser a presença de água na matéria-prima, uma vez que não foi realizada a determinação de umidade no ORF pós-tratado. A água presente no meio reacional, conduz à reação paralela de hidrólise dos ésteres, constituintes dos óleos e do biodiesel, formando ácidos graxos livres e consequentemente diminuindo o teor de biodiesel formado na reação de transesterificação (PINHO; SUAREZ, 2017). Pelos mesmos motivos que na reação com o BS, a melhor condição reacional usando ORF foi aquela que utilizou uma quantidade razoável de etanol a uma temperatura de 50 °C, entrada 10. Embora não tenham atendido a pureza mínima estabelecida pela ANP, os resultados obtidos com o ORF são promissores, considerando-se uma matéria-prima isenta de umidade e também a possibilidade do biodiesel de ORF ser utilizado em blends de biodiesel.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O emprego de 2,0% em massa do catalisador sobre uma razão molar de EtOH/triglicerídeo de 12:1 a uma temperatura branda de 50 °C em apenas 1 h de reação, forneceu conversões de biodieseis de banha suína a 97,1% e óleo residual de fritura a 93,9%. Desta forma, os resultados obtidos demonstraram o potencial catalítico do gliceróxido de sódio sobre a transesterificação destes triglicerídeos com o etanol.

REFERÊNCIAS

DE OLIVEIRA, D. M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova*, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.

GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. *Fuel*, Amsterdam, v. 92, n. 1, 197-203, 2012.

PINHO, D. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel – Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química*, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matéria-prima, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química*, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 4-10, 2017.

SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy & Fuels*, Washington, v. 22, n. 4, p. 2713-2719, 2008.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 58-62, 2009.

SANTOS, S. J. et al. Avaliação do Efeito das Condições Reacionais na Transesterificação Metálica de Óleo de Soja Catalisada por Gliceróxido de Sódio. In.: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 57, 2017, Gramado. Anais... Gramado: ABQ, 2017. p. 1-6.