

Produção de ésteres etílicos a partir de misturas de sebo bovino e óleo de fritura por catálise ácida

Production of ethyl esters from mixtures of bovine tallow and frying oil by acid catalysis

DOI:10.34115/basrv5n1-035

Recebimento dos originais: 16/01/2021

Aceitação para publicação: 19/02/2021

Natália Dolfini

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Universidade Estadual de Maringá

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário; CEP 87020-900 - Maringá -
PR - BR

E-mail: nataliadolfini@gmail.com

Jéssica Violin Berni

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Universidade Estadual de Maringá

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário; CEP 87020-900 - Maringá -
PR - BR

E-mail: jessica.v.b@hotmail.com

Victor Hugo Monteiro Alt de Abreu

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Universidade Estadual de Maringá

Endereço: Av. Frei Servácio, 685 - Pedra Preta/MT

E-mail: victormonteiroalt@gmail.com

Sérgio Henrique Bernardo de Faria

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Universidade Estadual de Maringá

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário; CEP 87020-900 - Maringá -
PR - BR

E-mail: shbfaria@uem.br

Nehemias Curvelo Pereira

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituição: Universidade Estadual de Maringá

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Jd. Universitário; CEP 87020-900 - Maringá -
PR - BR

E-mail: nehemias@deq.uem.br

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.

Palavras Chaves: ácido, transesterificação, óleo, sebo, biodiesel.

ABSTRACT

This paper presents a study of the application of acid catalysts in the production of ethyl esters from blended bovine tallow and frying oil, considering that such raw materials have proven to be an economical and ecologically sustainable alternative for the production of biodiesel. The objective of this research is to study which catalyst: sulfuric acid and phosphoric acid promotes higher yields in the transesterification reaction. It was observed that the conversion of fatty acids into ethyl esters was very low for phosphoric acid making therefore the production of biodiesel with the use of this catalyst unfeasible.

keywords: acid, transesterification, oil, tallow, biodiesel.

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).

No Brasil, o biodiesel se tornou uma alternativa viável por ter diversidade climática para o cultivo das oleaginosas, matéria prima para produção deste biocombustível (CARDOSO et al., 2020).

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 (ARAÚJO, 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 N° 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, substâncias 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 ETÍLICOS

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 Estearico (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.

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.

CARDOSO, T. S; SANTOS, R. A; COSTA, R; T. T. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*. v. 4, n. 1, p.240-276 jan/fev 2020.

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 - N.º. 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. BLENDA SEBO BOVINO/OLEO 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.