

SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO SEBO BOVINO

Tatiane Priscila Chiapetti¹, Pedro Paulo Pereira², Luanna Karoline Rinaldi¹ e Matheus Reolon Cardona³

¹Universidade do Oeste do Paraná, campus de Marechal Cândido Rondon, Centro de Ciências Agrárias, Rua Pernambuco, 1777, CEP: 85960-000, Marechal Cândido Rondon, PR, E-mail: tatianechiapetti@gmail.com, lu.rinaldi@hotmail.com; ²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus de Pato Branco, Via do Conhecimento, Km 1, CEP: 85503-390, Pato Branco, PR, E-mail: pereirapp@yahoo.com.br, ³Instituto Federal de Santa Catarina, Campus de São Miguel do Oeste, Rua 22 de Abril, 2440, Bairro São Luiz, CEP: 89900-000, São Miguel do Oeste, SC, E-mail: matheuscardona@hotmail.com

RESUMO: O sebo bovino é considerado um resíduo prejudicial se descartado no meio ambiente. Neste trabalho foi avaliada a esterificação do sebo bovino e posterior transesterificação. Fez-se a esterificação metilica com catalisador ácido sulfúrico. Avaliou-se através de planejamento 2², variando razão molar óleo/metanol em 1:9 e 1:12 e teor de ácido em 1% e 1,5%, mantendo a reação em 60 °C por uma hora. Após a esterificação utilizou-se o sebo com menor índice de acidez e saponificação para prosseguir com a produção do biodiesel. Na transesterificação fez-se igualmente um planejamento 2² utilizando catálise homogênea básica, com NaOH e KOH como catalisadores e razão molar óleo/metanol 1:9, variando quantidade dos catalisadores de 0,5% e 1%. Os períodos de reação foram de 30 e 45 min com temperatura de 60 °C. O objetivo é produzir um biodiesel com um boa conversão depois que a matéria-prima é esterificada. Para o biodiesel com hidróxido de sódio houve formação de sabão para os experimentos 3 e 4, e conversão de 22% para o 1 e 2. Com o hidróxido de potássio obteve-se conversão de aproximadamente 52%. Pode-se concluir que a concentração de catalisador é fundamental na reação. Observou-se que o catalisador KOH foi o mais eficiente.

PALAVRAS CHAVES: Catalisadores; Esterificação; Hidróxido de sódio.

BIODIESEL SYNTHESIS FROM BEEF TALLOW

ABSTRACT: The bovine tallow is considered a harmful waste if disposed of in the environment. In this study the pre-esterification of the beef tallow and its following transesterification are evaluated. The methyl esterification with sulfuric acid catalyst is done. It was valuated trough a 2² planning, ranging the molar ratio oil/methanol in 1:9 and 1:12, and also the acid content in 1% and 1,5%, keeping the reaction temperature at 60 °C for one hour. To proceed with the biodiesel production it was utilized the most efficient of them. For the transesterification was also followed a 2² planning using basic homogenous catalysis, with NaOH and KOH as catalysts and oil/methanol molar ratio 1:9, ranging the catalysts amount of 0,5% and 1%. The reactions periods were 30 and 45 minutes under 60 °C. The goal is to produce a biodiesel with a good conversion after the raw material is esterified. For the sodium hydroxide biodiesel there was synthesis of soap for the experiments 3 and 4, a 22% yield for the 1 and 2. Working with the potassium hydroxide biodiesel a yield of approximately 52% was obtained. It can be concluded that the catalyst content is fundamental in the reaction. It was observed that the more efficient catalyst was KOH.

KEYWORDS: Catalysts; Esterification; Sodium hydroxide.

INTRODUÇÃO

Várias questões vêm surgindo quanto à escassez do diesel, dentre elas o fato de não ser oriundo de uma fonte renovável e principalmente devido à crise do petróleo na década de 70, que afetou drasticamente a economia mundial. Assim, com o aumento da demanda, se fez necessário uma busca por fontes renováveis para substituição total ou parcial dos combustíveis de origem fósseis, estes que não só são esgotáveis como causam danos ao meio ambiente (Delatorre, 2014). Sendo assim, o objetivo foi avaliar uma matéria-prima barata que fosse eficiente na transformação do biodiesel e que fornecesse embasamento teórico acerca das pesquisas sobre biocombustíveis.

O biodiesel é visto como alternativa por ser compatível com o diesel de petróleo e por apresentar vantagens, tais como, lubricidade, ausência de enxofre e aromáticos, redução da emissão de poluentes e conseqüentemente, diminuição dos impactos ambientais. É renovável, pois a matéria-prima, óleos vegetais e gorduras animais, são fontes inesgotáveis ou renováveis. No Brasil há várias matérias-primas que podem ser utilizadas, dentre elas a soja, que apresenta 90% na produção de óleo vegetal, além do dendê, coco e girassol, que se destacam pelo rendimento (Christoff, 2006). Para este trabalho utilizou-se o sebo bovino sem nenhum tratamento prévio.

Atualmente no Brasil, é obrigatória a adição do biodiesel ao diesel. Utiliza-se uma adição de 5%. Como essa mistura é representada pela letra B mais a quantidade de biodiesel na mistura, diz-se que o combustível utilizado no Brasil é o B5, o que significa aproximadamente 2,4 milhões de litros no mercado. (Biodieselbr, 2013). O biodiesel reduz em até 78% as emissões de gás carbônico, e em alguns casos reduz em 100% as emissões de enxofre, se comparado ao diesel. A queima do biodiesel gera 90% menos particulados, a cinza que forma fumaça negra (Hinrics e Kleinbach, 2003).

As gorduras animais tem sido um atrativo econômico na produção de biodiesel, por ser resíduo gorduroso que acarreta em um baixo custo e imediata disponibilidade em áreas agroindustriais (Ageitec, 2014). O autor Miller Klein (2006) aponta uma vantagem do biodiesel produzido a partir do sebo bovino, o maior em número de cetano do que os óleos vegetais, e isto permite uma melhor combustão nos motores a diesel. A cada ano, no Brasil, são produzidas em média 2,5 milhões de toneladas de gordura animal. O rendimento da conversão das gorduras animais, como o sebo bovino, em biodiesel, é de 65% a 70% (Ageitec, 2014).

O sebo bovino é uma boa opção para o biodiesel por ser constituído de triglicerídeos que têm em sua composição 30% de ácido palmítico, 25% de ácido esteárico e 45% de ácido

oleico (Ageitec, 2014). Pode ser produzido com a submissão de óleos vegetais ou gorduras animais com o processo de transesterificação, que a simples modo é uma reação química onde uma molécula de triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, resultando em ésteres alquílicos (biodiesel) e como subproduto, um triálcool chamado glicerol (ou glicerina, que é seu nome comercial) (Knothe et al., 2006).

Dos fatores que influenciam na reação, pode-se citar a razão molar utilizada entre o álcool e o óleo, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo e presença de umidade e ácidos graxos livres. Sendo assim, para se obter o rendimento desejado deve-se fazer um estudo envolvendo esses parâmetros (Freedman et al., 1984)

Visando novas fontes renováveis ou inesgotáveis de combustíveis, este trabalho tem como objetivo a síntese de biodiesel a partir do sebo bovino, a fim de se obter boa conversão no processo de transesterificação por catálise básica, variando os catalisadores (KOH e NaOH) e sua concentração em diferentes condições reacionais.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização do sebo: Avaliou-se o índice de acidez, índice de saponificação e teor de umidade, todas as metodologias de acordo com Instituto Adolfo Lutz de análises de alimentos (2008). Com o índice de acidez calculou-se a porcentagem de ácidos graxos livres presentes no sebo, através da fórmula: Índice de acidez = $1,99 \times \% \text{AGL}$ (Sendo %AGL a porcentagem de ácidos graxos livres. O valor 1,99 é utilizado supondo que todos os ácidos graxos livres são ácido oleico) (Aocs, 1993). Com os valores de índice de acidez, saponificação e umidade calculou-se a massa molar média, volume de metanol utilizado, ácidos graxos livres.

Esterificação do sebo: Fez-se um planejamento fatorial 2^2 , Tabela 1, para estudar as variáveis: Teor de catalisador e razão molar óleo/metanol, conforme mostram as Tabelas 2 e 3. Os procedimentos foram realizados mantendo temperatura de 60 °C e tempo de reação de 60 min, o catalisador utilizado foi ácido sulfúrico P.A (H₂SO₄). O ensaio que resultou melhores características ao sebo deu continuidade na pesquisa.

Tabela 1 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador	2%	1%
Razão molar	01:12	01:09

Tabela 2 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Ensaio	Quantidade de Catalisador	Razão Molar
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Obtenção do biodiesel (transesterificação): Foi feita conforme planejamento fatorial 2² para estudar as variáveis: catalisadores (NaOH e KOH), porcentagem de catalisador e tempo de reação (30 e 45 min). Isso resultou em 4 experimentos feitos em duplicata conforme mostram as Tabelas 4 e 5. Fixou-se a razão molar óleo/metanol em 1:9.

Tabela 3 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial para NaOH e KOH

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador (%)	0,50	1
Tempo de reação (min)	30	45

Tabela 4 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2² para NaOH e KOH

Ensaio	Quantidade de Catalisador	Tempo de reação
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Utilizou-se 50 g de sebo, que aquecido a 60 °C. Obteve-se a mistura catalítica juntando o catalisador com metanol, aquecimento e agitação, conforme os tratamentos. Ao atingir a temperatura de 60 °C, o sebo foi adicionado e iniciou-se a reação de transesterificação

Separação das fases: Foi feita em funil de separação. Após 24 h de decantação fez-se a separação das fases, onde a fase superior é possivelmente biodiesel (ésteres), e a fase inferior é glicerina e álcool não reagido. O biodiesel foi lavado com solução de cloreto de sódio e secado estufa a 100 °C por 12 h.

Conversão da reação: Calcula-se o valor teórico da reação a partir da estequiometria e aplica-se na formula, utilizando também o valor experimental. A formula utilizada é: $Conversão (m/m\%) = \frac{m_{bioexp} \cdot 100}{m_{bioT}}$ (Sendo m_{bioexp} a massa do biodiesel obtida nos experimentos e m_{bioT} a massa teórica do biodiesel).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a caracterização do sebo, os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos

Parâmetros	Resultados \pm DP
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	32,27 \pm 0,29
Índice de Saponificação de Koettstorfer (mg KOH g ⁻¹)	293,25 \pm 0,07
Umidade (%)	0,01 \pm 0,001

No cálculo do índice de acidez, obteve-se o valor de 32,27 \pm 0,29 mg KOH g⁻¹, que corresponde a 16,18% de AGL dados em ácido oleico. Segundo Raspe et al., (2014) quando o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima é elevado, uma rota alternativa é a esterificação, que também pode ser usada para aproveitamento de resíduos de ácidos graxos. Tradicionalmente, os processos catalíticos são feitos com ácidos e bases como aceleradores da reação (Skoronski, 2013).

Os autores Meher et al., (2010) recomendam que se faça a transesterificação alcalina quando o óleo apresentar um quantidade de AGL menor que 3%. Conforme Géris et al., (2007) é recomendado a catálise básica para índices de acidez de até 5 mg KOH g⁻¹. Valores acima deste recomenda-se a catálise ácida ou enzimática para que os valores elevados da acidez no processo não façam com que ocorra competição com a reação de saponificação. Sendo assim faz-se necessário a reação de esterificação com catálise ácida, para que o teor de AGL diminua e se faça possível a reação de transesterificação.

Na esterificação buscou-se um método em que o sebo apresentasse boas características para seguir com a transesterificação. Na Tabela 6 é possível observar os tratamentos utilizados e os resultados obtidos.

Tabela 6 - Resultados obtidos com a esterificação juntamente com o desvio padrão

Ensaio	C	RM	C	RM	IA	IS	U
1	-1	-1	2%	1:12	0,61 \pm 0,01	288,5 \pm 0,01	0,01 \pm 0,001
2	*1	-1	1,50%	1:12	1,22 \pm 0,09	297,7 \pm 0,03	0,01 \pm 0,001
3	-1	*1	2%	1:09	11,6 \pm 0,1	319,5 \pm 0,01	0,01 \pm 0,001
4	*1	*1	1,50%	1:09	6,14 \pm 0,1	311,7 \pm 0,02	0,01 \pm 0,001

O melhor tratamento foi o 1, onde se observa menor índice de acidez e índice de saponificação. Esses resultados possibilitaram a continuidade do processo de síntese, sendo refeito os cálculos e a caracterização da matéria.

A partir do novo índice de saponificação ($288,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$) a massa molar estimada do sebo esterificado é de $582,32 \text{ g mol}^{-1}$. A Tabela 7 apresenta as características físico-químicas do sebo esterificado no ensaio 1.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do sebo esterificado

Características físico-químicas	
Índice de Acidez (mg KOH g^{-1})	$0,61 \pm 0,01$
Ácidos Graxos Livres (%)	$0,30 \pm 0,06$
Índice de Saponificação (mg KOH g^{-1})	$288,5 \pm 0,079$
Peso molecular (g mol^{-1})	582,32
Teor de Umidade (%)	0,01

Para o KOH todas as amostras foram de fácil separação, com aspecto límpido na fase superior e coloração escura na fase inferior. Os rendimentos foram visivelmente maiores para o KOH. Segundo Pereira (2012), possivelmente está relacionado o melhor desempenho deste catalisador com a diferença dos raios atômicos, onde o sódio tendo o menor pode ocorrer a alteração do equilíbrio na reação de transesterificação, facilitando a formação de sabão. Os ésteres formados tiveram a mesma coloração amarela límpida. Apenas mudando seus rendimentos. Os rendimentos estão demonstrados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Conversão do Biodiesel produzido com NaOH em duplicata.

Ensaio	Tempo (min)	Catalisador NaOH (%)	R%
1	30	0,5	20,5
2	45	0,5	22,2
3	30	1	0
4	45	1	0
5	30	0,5	21,2
6	45	0,5	23,2
7	30	1	0
8	45	1	0

R: Rendimento da reação em porcentagem

Tabela 9 - Conversão do Biodiesel produzido com KOH em duplicata

Ensaio	Tempo (min)	Catalisador KOH (%)	R%
1	30	0,5	47,27

2	45	0,5	51,19
3	30	1	50,92
4	45	1	49,43
5	30	0,5	48,24
6	45	0,5	52,98
7	30	1	50,61
8	45	1	50,71

R: Rendimento da reação em porcentagem

Observa-se que para o catalisador NaOH, as conversões foram bem abaixo dos valores obtidos utilizando-se o KOH. Principalmente para valores mais elevados de catalisador, que saponificaram. A maior conversão foi para os ensaios 2 e 6 (mesmo tratamento), realizado com razão molar 1:9 (óleo/metanol), 0,5% de catalisador e tempo de reação de 45 min, com conversão média de 22,68%. Pode-se observar que o tempo pouco influenciou. Já o percentual de catalisador foi fator determinante na reação.

Na Tabela 9 nota-se que as melhores conversões foram nos ensaios 2 e 6, duplicatas, onde utilizou-se 0,5% de catalisador e 45 minutos de reação, com conversão média de 52,08%.

A partir da análise de variância, observou-se diferenças significativas nas interações de Tempo com a Quantidade de catalisador (Q*T), então fez-se o desdobramento e em resultado deste pode-se afirmar que tanto a quantidade de catalisador quanto tempo de reação são de suma importância para a obtenção de biodiesel. Porém o tempo de reação tem maior influência.

Quando utilizado menor quantidade de catalisador, as análises não tiveram resultados de rendimento, afirmando que a quantidade de catalisador é significativa.

Para o catalisador KOH, o tempo de reação não foi significativo. A quantidade de catalisador e a interação Q*T foram significativas. Pode-se afirmar com isso que ambas as variáveis são importantes quando analisadas juntas, porém a quantidade de catalisador é que controla a reação.

Na Figura 1 apresenta-se a relação entre os tratamentos utilizados e os rendimentos obtidos nas reações de esterificações para produção de biodiesel.

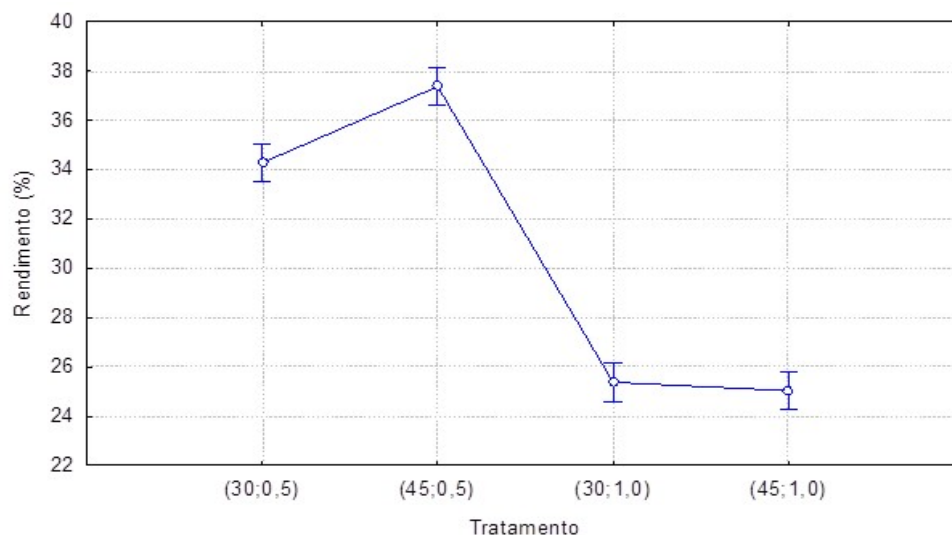


Figura 1 - Rendimento das reações de esterificações para produção de biodiesel. Relação em seus respectivos tratamentos.

Pode-se afirmar que o tratamento (45;05) é o que se tem maior rendimento. Isso comprova o que já foi citado, onde o tratamento de 45 min e catalisador de 0,5% teve maior valor de rendimento.

CONCLUSÕES

Verificou-se que é possível a obtenção do biodiesel com sebo bovino.

Uma vez que a matéria-prima continha elevados teores de AGL, conseguiu-se uma rota alternativa, tornando a síntese de biodiesel mais viável.

Foi possível diminuir os índices de acidez e de saponificação, tornando a produção de biodiesel possível para essa gordura.

Foi possível verificar bons rendimentos para o catalisador KOH e dar base para futuros estudos acerca desta matéria prima quanto à formação de ésteres para a produção de biodiesel.

Como o sebo bovino é um resíduo altamente prejudicial ao meio ambiente quando descartado de forma indevida, a produção de biodiesel não só é uma forma de tratamento como também a transformação de um resíduo em matéria-prima e uma rota alternativa para a substituição dos combustíveis de fontes não renováveis.

REFERÊNCIAS

AGEITEC, Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Gordura Animal**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>. Acesso em: 10 abr. 2017.

ANDRADE FILHO, M. **Aspectos Técnicos e Econômicos da Produção de Biodiesel: o caso do sebo bovino como matéria-prima**. 2007. 120 p. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Salvador, Bahia, 2007.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2007, 83 p. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba 2006.

DELATORRE, A. B. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes Matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Revista Científica Perspectivas**. Curitiba, v.1, n.1, p.21-47, 2011.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **Journal American Oil Chemistry Society**. v.61, n.10, p.1638- 1643, 1984.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 303p.

MEHER, L. C.; SAGAR D. V.; NAIK S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. vol. 10, no. 3, pp. 248–268, 2006.

ZENEBO, O.; PASCUET, N. S. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020p.

MILLER KLEIN. **Use of tallow in biodiesel**. Out. 2006. Disponível em: http://www.hgca.com/publications/documents/Use_of_Tallow_in_Biodiesel.pdf. Acesso em: 10 abr. 2017.

PEREIRA, P. P. **Biodiesel e Agricultura Familiar: Estudo do Nabo Forrageiro**. 2012. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2012.

RASPE, T. D. Esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de macaúba. **E-xacta**. Minas Gerais, v.7, n.1, p.45-54, 2014.

SCHUCHARDT, U.; ROSSI, V. A.; MARCINIUK, L. L.; GARCIA, C.; RINALDI, R. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.5, p.1374-1380, 2007.

SKORONSKI, E. Otimização da esterificação de ácido hexanóico com n-butanol empregando lipase. **Química Nova**, São Paulo, v.36, n.3, p. 364-367, 2013.

SOUZA, C. A. De. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6, 2006, Itajubá. **Anais**. Itajubá: UNFEI, 11p.