

Produção de Biodiesel Etilico de Óleos e Gorduras de Fritura Residuais Via Esterificação Ácida Seguida de Transesterificação Alcalina

Rubia de Pina Luchetti Camargo ¹
Dayane Cristina Costa ²
Ana Julia Siqueira ³
Maria Isabel Ribeiro Alves ⁴
Nelson Roberto Antoniosi Filho ⁵

RESUMO:

O uso de etanol é fundamental para aumentar a sustentabilidade ambiental do biodiesel, bem como o reaproveitamento de óleos residuais de fritura (ORF). O presente trabalho objetivou otimizar a produção do biodiesel etílico a partir de ORF, utilizando um processo conjugado quimiometricamente otimizado de esterificação ácida seguida de uma transesterificação alcalina, via planejamento experimental ²³. Para a esterificação o rendimento foi obtido pela redução do índice de acidez e para a transesterificação pela porcentagem do teor de ésteres totais, confirmado com a análise de mono-, di- e triacilglicerídeos. A produção do biodiesel etílico de ORF otimizada com o processo de esterificação com 2,5% de H₂SO₄ e razão molar de etanol: ORF de 11:1 por 4 h, a transesterificação com 1,5% da concentração de KOH e razão molar etanol: matéria graxa de 13:1 por 4 h, resultou em um biodiesel com qualidade similar à do biodiesel comercial.

Palavras-chave: Produção de Biodiesel; Quimiometria; Planejamento Fatorial.

¹ Doutorado em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. Docente no Centro Universitário de Anápolis, UniEVANGÉLICA, Brasil. rulichetti@gmail.com

² Doutorado em andamento em Química pela Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. dayanecristina_3@hotmail.com

³ Graduação em Química Agroindustrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, IFG, Brasil. Graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual de Goiás, UEG, Brasil. anajsiqueira@gmail.com

⁴ Doutorado em Química pela Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. Docente na Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. isaribeiroalves@yahoo.com.br

⁵ Doutorado em Ciências pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil. Docente na Universidade Federal de Goiás, UFG, Brasil. nelson@quimica.ufg.br

O biodiesel é um biocombustível que é produzido a partir de um óleo vegetal com excesso de um monoálcool de cadeia curta como o metanol e o etanol, na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (Ramos et al. 2011; Yaakob et al. 2013; Salvi, & Panwar 2012).

Para a produção do biodiesel alguns fatores importantes devem ser considerados, tais como a matéria-prima, o álcool, os catalisadores e as vias de produção que resultarão em um processo simples, econômico e que produza um biodiesel que atenda as exigências mínimas de qualidade (Naima, Liazid, & Mnaouer 2013; Salvi, & Panwar 2012).

O processo mais utilizado é a transesterificação alcalina metílica do óleo de soja ou de canola com catalisadores como o KOH ou o NaOH (Kleinová, Cvengrošová, & Cvengroš 2013; Moser 2009). No entanto, a necessidade de se reduzir custo levou as usinas a utilizarem outras matérias-primas, como óleo de palma, algodão, sebo animal e outros, de acordo com a disponibilidade e local de produção favorável. Além disso, a utilização de áreas agricultáveis para a produção de óleos vegetais para produzir biocombustíveis, ao invés de serem utilizadas na alimentação humana, começou a gerar problemas, levando a procura de outras matérias-primas que suprimissem essa problemática (Knothe 2006; Borges et al. 2014).

Como os óleos utilizados na área alimentícia geralmente são descartados, e na maioria das vezes acabam nos esgotos, esses óleos se tornam um passivo ambiental, pois causam sérios problemas tanto ecológicos quanto econômicos. Esses óleos após utilização principalmente na fritura são conhecidos por óleos e gorduras residuais de fritura (ORF) (Alberici et al. 2012; Naima, Liazid, & Mnaouer 2013), os quais são normalmente utilizados para produção de sabão, de massa para vidraceiro, ração animal e outros fins, como produção de biodiesel (Montenegro et al. 2013; Cao et al. 2014; Eguchi, Kagawa, & Okamoto 2015).

Como o ORF necessita de uma produção com um custo menor e pode ser utilizado para a produção de biodiesel, pode ser uma boa opção de material para esse fim. Quimicamente os ORF são compostos basicamente por triacilglicerídeos e alguns compostos oxidados, o que prejudica seu uso na produção de biodiesel, tornando essencial a realização de um tratamento e avaliação de suas características para determinar a maneira como será dada sua conversão a biodiesel (Bautista et al. 2009; Sharma et al. 2012; Mohammadshirazi et al. 2014; Eguchi, Kagawa, & Okamoto 2015).

Uma das características a ser avaliada é o índice de acidez, que normalmente é elevado e varia muito de acordo com o tempo de fritura e os alimentos que foram utilizados (Yaakob et al. 2013;

Naima, Liqid, & Mnaouer 2013). O índice de acidez de um ORF encontra-se normalmente acima de $1,5 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, sendo que nos óleos refinados tal valor é em média de $0,55 \text{ mg KOH.g}^{-1}$. Essa alta acidez atrapalha a produção de biodiesel, sendo necessária a utilização de processos conjugados para obter um biodiesel de qualidade (Knothe, Gerpen, & Krahl 2005; Silva Filho 2010; Suarez, Lira, & Rodriguez 2015).

O processo conjugado é indicado para matéria-prima com grande quantidade de ácidos graxos livres, consequentemente, com alto índice de acidez (Banerjee, & Chakraborty 2009; Uddin et al. 2013). Gerald L Keim foi o primeiro pesquisador a utilizar um processo conjugado envolvendo a esterificação seguida da transesterificação (Suarez et al. 2009).

A esterificação é normalmente a primeira etapa, pois não necessita de uma matéria-prima com pureza elevada, e possui maior simplicidade nos processos de purificação, tendo como principal função a redução do índice de acidez da matéria-prima graxa (Suarez 2015; Berrios et al. 2010). A reação de esterificação geralmente é uma catálise ácida, que utiliza ácidos de Brønsted, como por exemplo o ácido sulfúrico (Cai et al., 2015; Suarez et al., 2009).

Na indústria ainda existem poucos exemplos de utilização da esterificação na produção de biodiesel. A empresa Agropalma S.A., em desenvolvimento realizado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), utilizou o pentóxido de nióbio e, posteriormente, o ácido metano-sulfônico como catalisador para a produção de biodiesel a partir de ácidos graxos livres de palma, a qual é uma matéria-prima de baixo valor (Aranda, Schmal, & Souza 2002; Suarez 2015; Suarez et al. 2009).

Alguns estudos recentes conseguiram realizar a esterificação e a transesterificação simultâneas, utilizando catalisadores heterogêneos (Brito et al. 2012; Berrios et al. 2010; Cai et al. 2015). Outro processo conjugado que está sendo estudado e utilizado é a hidroesterificação, que é uma reação de hidrólise seguida de uma esterificação em meio ácido. A vantagem desse processo é que pode ser utilizada uma matéria-prima com qualquer índice de acidez e teor de água, eliminando processos que tenham que reduzir esses índices (Encarnação 2008; Trentini, Raspe, & Silva 2014).

A principal desvantagem consiste no elevado investimento inicial. Além disso, em sistemas não catalíticos, o processo necessita de elevadas temperaturas e pressões, porque as reações de hidrólise nesse tipo de sistema só acontecem a $100\text{-}373 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de até 50 atm (Santos et al. 2015; Holliday, King, & List 1997; Minami, & Saka 2006). Assim, apesar da vantagem de efetuar toda a conversão da matéria graxa ácida em biodiesel gerando também uma glicerina de alta qualidade, a hidroesterificação

ainda é uma rota pouco utilizada em usinas de biodiesel, as quais preferem ainda o uso da catálise homogênea ácida, dadas as facilidades de sua implementação em grande escala.

Seria relevante considerar outro problema ambiental na produção do biodiesel que é a utilização do metanol durante o processo, embora o etanol seja um álcool de menor toxicidade e, em alguns países como o Brasil, seja obtido em larga escala e a preços competitivos. Apesar disso o metanol, que muitas vezes é obtido como derivado fóssil e, portanto, não renovável, é ainda a primeira escolha, tendo em vista sua maior reatividade e as menores dificuldades tecnológicas encontradas no processo a partir do seu emprego.

A produção de biodiesel etílico de ORF também foi otimizada utilizando como variáveis o tipo de catalisador para o processo de transesterificação alcalina (KOH e NaOH), razão molar etanol:ORF (6:1 e 12:1), concentração do catalisador (1,0 e 1,5%) e temperatura (35 a 78 °C). O melhor resultado, com rendimento de 72,5%, foi obtido para a razão molar etanol:ORF de 12:1, concentração de KOH a 1% e temperatura de 78 °C, sendo que os autores indicaram o uso da transesterificação em dois estágios, ao invés de um, pois isso amplia em 30% o rendimento em ésteres etílicos (Encinar, González, & Rodríguez-Reinares 2007).

Não foi encontrado nenhum estudo em que se realizou a otimização de processos conjugados de esterificação ácida e, posteriormente, a partir da otimização desta etapa, de otimização da transesterificação alcalina, otimizando assim todo o processo de produção do biodiesel etílico de ORF.

Assim, este estudo teve como objetivo principal a otimização do processo de produção de biodiesel utilizando como álcool o etanol e como matéria-prima o ORF, em um processo conjugado com uma esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina, bem como efetuar a avaliação da qualidade do biocombustível obtido, com a sua caracterização físico-química baseada em parâmetros de qualidade de biodiesel.

PARTE EXPERIMENTAL

Utilizou-se para este estudo o ORF de um estabelecimento comercial situado em Anápolis (Goiás – Brasil), com a caracterização do mesmo apresentada em Camargo et al. (2016).

Um dos parâmetros que foi mais monitorado no ORF utilizado foi o do teor de água, pois a reação de esterificação ácida é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Para se garantir que ela ocorra de forma direta, é necessário que se tenha o mínimo de água durante o processo para evitar que ocorra o

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

processo de hidrólise. A utilização em excesso de um dos reagentes, como por exemplo, o álcool, também auxilia a esterificação do ORF (Cunha et al. 2013; Dias et al. 2014).

Assim, um excesso de etanol deve ser adicionado para garantir a formação dos compostos esperados, visando deslocar a reação no sentido da formação dos ésteres. Para isso, é necessário que a razão molar entre etanol e ORF seja maior que a estequiométrica de 1:1 (Dias et al. 2014)

Foi realizada a otimização do processo de esterificação ácida do ORF realizando um planejamento fatorial 2^3 com as variáveis [1] razão molar etanol:ORF, [2] concentração de catalisador (H_2SO_4) e [3] temperatura, tendo como resposta a redução do índice de acidez.

O melhor resultado encontrado na otimização da esterificação ácida foi utilizado para ser submetido ao planejamento fatorial 2^3 para o processo de transesterificação alcalina, com as variáveis [1] razão molar etanol:matéria graxa, [2] concentração de catalisador (KOH) e [3] temperatura, tendo como resposta o teor de ésteres totais. Além disso foi verificada a qualidade do biodiesel produzido através da análise de mono-, di- e triacilglicerídeos. O melhor biodiesel produzido foi caracterizado e avaliado de acordo com a Resolução ANP nº45/2014 (Anexo I).

Os reagentes utilizados foram: hidróxido de potássio (Synth-85%), ácido sulfúrico (Tédia-95%), sulfato de sódio anidro (ACS-99,54%), álcool etílico absoluto PA (Dinamica-99,8%) e ácido clorídrico (Neon-37%).

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE ORF

Para a otimização dos processos conjugados e avaliação do efeito das variáveis [1] proporção etanol: matéria graxa, [2] concentração do catalisador e [3] tempo de agitação sobre o rendimento da produção de biodiesel etílico de ORF, o estudo foi realizado seguindo um planejamento fatorial em dois níveis denominados superior (+) e inferior (-), com triplicata no ponto central, representado por 23. Isso foi efetuado tanto para o processo inicial de esterificação ácida quanto para o segundo processo, de transesterificação alcalina. As triplicatas no ponto central foram realizadas com o objetivo de estimar o erro experimental (Barros Neto et al. 1995; Campelo 2012)

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

Para a esterificação ácida foram utilizadas três razões molares entre etanol e ORF, sendo 11:1 para o menor nível, 13:1 para o ponto central e 15:1 para o maior nível. Os três tempos avaliados foram de 2 h para o menor nível, 3 h para o ponto central e 4 h para o maior nível. A concentração do catalisador ácido sulfúrico foi de 1,5% para o menor nível, 2,0% para o ponto central e em 2,5% para o

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

maior nível. Os parâmetros para o planejamento fatorial da esterificação etílica ácida do ORF são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Variáveis e níveis utilizados na otimização da esterificação ácida do ORF.

| VARIÁVEIS | NÍVEIS | | |
|---|--------|------|------|
| | (-) | PC | (+) |
| Concentração de ácido sulfúrico (% v/v) | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| Tempo de processo (h) | 2 | 3 | 4 |
| Razão molar (etanol:ORF) (v/v) | 11:1 | 13:1 | 15:1 |

Fonte: Os Autores.

Tabela 2. Planejamento fatorial 2³ com três variáveis e dois níveis da esterificação ácida do ORF.

| EXPERIMENTOS | CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (%V/V) | TEMPO DE PROCESSO (H) | RAZÃO MOLAR (V/V) |
|--------------|--|-----------------------|-------------------|
| E1 | (-) 1,5 | (-) 2 | (-) 11:1 |
| E2 | (+) 2,5 | (-) 2 | (-) 11:1 |
| E3 | (-) 1,5 | (+) 4 | (-) 11:1 |
| E4 | (+) 2,5 | (+) 4 | (-) 11:1 |
| E5 | (-) 1,5 | (-) 2 | (+) 15:1 |
| E6 | (+) 2,5 | (-) 2 | (+) 15:1 |
| E7 | (-) 1,5 | (+) 4 | (+) 15:1 |
| E8 | (+) 2,5 | (+) 4 | (+) 15:1 |
| PC1 | 2,0 | 3 | 13:1 |
| PC2 | 2,0 | 3 | 13:1 |
| PC3 | 2,0 | 3 | 13:1 |

Fonte: Os Autores.

A ordem dos experimentos foi aleatória, e foi obtido como resultado satisfatório o que reduziu em maior percentagem o índice de acidez, conforme a Equação 1 (Equação do cálculo do rendimento da esterificação em relação ao índice de acidez), no qual, IA_i é o índice de acidez inicial e IA_f é o índice de acidez final.

$$\%E = 100 * \frac{(IA_i - IA_f)}{IA_i} \quad (1)$$

A esterificação etílica ácida foi realizada em reator Marconi MA 159/150, com agitador IKA[®] RW 20 digital. Primeiramente foi misturado o etanol com o ácido sulfúrico para a formação do reagente esterificante e em sequência misturado ao ORF e colocado a 70 °C sob agitação a 800 rpm.

Após o término do tempo dos experimentos, os mesmos foram lavados com água destilada a 80 °C, até que a água de lavagem estivesse límpida e o pH da água de lavagem atingisse um valor constante.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Após lavagem, a matéria graxa esterificada ficou decantando por 24 h para a separação máxima da água por decantação, sendo depois realizada uma filtração da matéria graxa esterificada em sulfato de sódio para garantir a retirada da água.

Em seguida a matéria graxa esterificada foi avaliada quanto ao índice de acidez (em triplicata) para verificar qual obteve o melhor resultado em termos de redução da acidez. Tais análises foram realizadas no equipamento Potentiometric Automatic Titrator AT-500N – KEN, conforme a norma.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

O melhor resultado encontrado no planejamento da esterificação etílica ácida foi utilizado para ser submetido aos experimentos do planejamento fatorial 2^3 da transesterificação alcalina, tendo como variáveis a razão molar, concentração de KOH e temperatura conforme as Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Variáveis e níveis utilizados na otimização da transesterificação etílica alcalina.

| VARIÁVEIS | NÍVEIS | | |
|--|--------|------|------|
| | (-) | PC | (+) |
| Concentração de KOH (%m/m) | 0,9 | 1,2 | 1,5 |
| Tempo de processo (h) | 2 | 3 | 4 |
| Razão molar (etanol:matéria graxa) (v/v) | 9:1 | 11:1 | 13:1 |

Fonte: Os Autores.

Tabela 4. Planejamento fatorial 2^3 com três variáveis e dois níveis para a transesterificação etílica alcalina.

| EXPERIMENTOS | CONCENTRAÇÃO DE KOH (%M/M) | TEMPO DE PROCESSO (H) | RAZÃO MOLAR |
|--------------|----------------------------|-----------------------|-------------|
| T1 | (-) 0,9 | (-) 2 | (-) 9:1 |
| T2 | (+) 1,5 | (-) 2 | (-) 9:1 |
| T3 | (-) 0,9 | (+) 4 | (-) 9:1 |
| T4 | (+) 1,5 | (+) 4 | (-) 9:1 |
| T5 | (-) 0,9 | (-) 2 | (+) 13:1 |
| T6 | (+) 1,5 | (-) 2 | (+) 13:1 |
| T7 | (-) 0,9 | (+) 4 | (+) 13:1 |
| T8 | (+) 1,5 | (+) 4 | (+) 13:1 |
| PC1 | 1,2 | 3 | 11:1 |
| PC2 | 1,2 | 3 | 11:1 |
| PC3 | 1,2 | 3 | 11:1 |

Fonte: Os Autores.

A ordem dos experimentos foi aleatória e o rendimento foi obtido pelo teor de ésteres totais, conforme descrito no item 2.2.

A transesterificação alcalina foi realizada em um reator Marconi, MA 159/150, com agitador IKA® RW 20 digital. Primeiramente ocorreu a pesagem do KOH e sua dissolução em etanol para a

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

formação do catalisador etóxido de potássio. A matéria graxa foi colocada no reator, juntamente com o catalisador a temperatura de 70 °C. O agitador foi ligado a uma rotação de 800 rpm.

Após o processo, e com o objetivo de facilitar a separação do biodiesel e do glicerol, o biodiesel foi colocado em balão de fundo redondo para a recuperação do etanol via rotoevaporação, por 1 h, em Evaporador Rotativo Quimis® sob pressão reduzida garantida por bomba Quimis® (Pullen, & Saeed 2014; Rodríguez-Guerrero, Rubens, & Rosa 2013; Encinar, González, & Rodríguez-Reinares 2007).

A mistura biodiesel e glicerol foi colocada em funil de separação e deixada em repouso por 24 h para a total separação do glicerol (fase inferior), o qual foi em seguida separado do biodiesel (fase superior).

Para neutralizar o catalisador básico lavou-se o biodiesel com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e posteriormente com água destilada. Em seguida procedeu-se a destilação e a subsequente filtração do biodiesel em Na₂SO₄ para diminuir ainda mais o teor de água do biocombustível.

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (FAEE)

A cromatografia gasosa é um dos principais métodos para se analisar componentes de misturas graxas, sendo que os mesmos podem ser identificados por comparação do tempo de retenção com os relatados na literatura (ASTEN, 2002).

Para análises dos teores de ésteres para as amostras de biodiesel etílico de ORF utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa de alta resolução. Para isso foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent modelo 7890 A equipado com detector FID, injetor split/splitless e coluna DB-WAX (30 m x 250 mm x 0,25 µm / Part Number 122-7032). O forno operou sob temperatura inicial de 70 °C por 2 min, sendo aquecido a 10°C min⁻¹ até 200 °C, e a 5 °C min⁻¹ até 240 °C, sendo mantido nessa temperatura por 13 min. O injetor foi mantido a temperatura de 250 °C, com volume de injeção de 1 µL, no modo split a razão de 20:1. A temperatura do detector foi 250 °C com nitrogênio como gás auxiliar a 40 mL min⁻¹. O hidrogênio 5.0 foi o gás de arraste com velocidade linear de 45 cm s⁻¹.

As amostras de biodiesel foram preparadas com a adição do éster etílico do ácido nonadecanóico (C19 etílico), como padrão interno, sendo diluídas em n-heptano (Neon®).

Os FAEE foram identificados pela análise de padrões de referência de FAEE da NuChek® e através do tempo de retenção relativo ao padrão interno, e a quantificação do teor de ésteres totais foi feita de acordo com a norma EN 14103.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Foram analisadas todas as 11 amostras de biodiesel produzidos, sendo contabilizada as áreas dos picos e do pico do padrão utilizando a Equação 2 (Equação do teor de ésteres totais a partir das somatórias das áreas dos picos cromatográficos), no qual C é a concentração dos ésteres (%), ΣA é a somatória de todas as áreas, AEI é a área do padrão interno (C19 etílico), WEI é o peso do padrão interno (C19 etílico) e W é o peso da amostra.

$$C = \frac{\Sigma A - AEI}{AEI} \times \frac{WEI}{W} \times 100 \quad (2)$$

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE MONO-, DI- E TRIACILGLICERÍDEOS, GLICERINA LIVRE E TOTAL DO BIODIESEL

Juntamente com o biodiesel, após a transesterificação da matéria-prima obtém-se um coproduto que é o glicerol, que é separado no processo de purificação do biocombustível. A presença do glicerol e de mono-, di- e triacilglicerídeos podem acarretar na presença de depósitos que causam entupimentos em partes do motor, afetando a eficiência da combustão, além disso, possibilitam a avaliação da eficiência da conversão da matéria-prima em biodiesel (Prados et al. 2012).

Dessa forma, para garantir que a otimização do processo de produção do biodiesel etílico do ORF está dentro dos padrões exigidos, foi realizada a análise dos mono-, di- e triacilglicerídeos nas amostras de biodiesel produzidas, seguindo a norma ASTM D6584:2013. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás de modelo 7890 A Agilent Technologies equipado com injetor *on column*, detector por ionização em chama (FID) e injetor split/splitless. A temperatura do forno foi de 50 °C por 1 min e, em sequência, 15 °C min⁻¹ até 180 °C, 7 °C min⁻¹ até 230 °C e 30 °C min⁻¹ até 380 °C por mais 10 min.

Os biodieseis submetidos a análise cromatográfica foram anteriormente submetidos a uma reação de sililação com trifluoroacetamida de N-metil-N-trimetilsilil (BSTFA, Sigma-Aldrich) e diluídos em n-heptano (99% HPLC Spectro Tedia).

As soluções de reserva de padrões internos e substâncias de referência foram preparadas diretamente em frascos volumétricos de 10 mL, com o volume tendo sido completado com piridina.

Para cada uma das substâncias de referência foram determinadas a resposta normalizada (a relação entre as áreas da substância de referência e o padrão interno) e a quantidade normalizada (a relação entre a massa da substância de referência e interna padrão). Desta forma, obteve-se a as curvas

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

analíticas para cada item de monitoramento da qualidade relacionando a resposta do sinal normalizado em função da quantidade normalizada.

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Para o biodiesel ser comercializado em larga escala, atendendo a demanda exigida pelo mercado, é necessário que sua qualidade seja garantida, sendo para isso necessário realizar sua caracterização físico-química.

As especificações para a comercialização de biodiesel no Brasil são uma das mais exigentes no mundo e foram utilizadas como parâmetro de controle de qualidade neste trabalho. Tal regulação brasileira é estabelecida pela Resolução ANP nº45 de 25/08/2014.

A caracterização físico-química do biodiesel que obteve o melhor resultado em teor de ésteres totais, foi realizada pelos seguintes ensaios: índice de iodo (EN 14111:2003), viscosidade cinemática (NBR 10441:2007), índice de acidez (ASTM 664:2011), teor de água (ASTM D 6304:2007), densidade (ASTM D 4052:2015), estabilidade oxidativa (EN 14112:2003), análise de metais (NBR 15553:2015 com a expansão para a análise de outros metais), teor de ésteres totais (EN 14103:2011), determinação de mono-, di- e triglicerídeos e glicerina livre e total (ASTM D6584:2013).

Foi realizada a análise de compostos oxidados, e de mono-, di- e triacilglicerídeos via cromatografia líquida de ultra performance em cromatógrafo Agilent 1220 Infinity LC equipado com UV-DAD. A coluna foi a Zorbax Eclipse plus C18 (4,5m x 50 mm x 1,8 µm), temperatura de 40 °C e o gradiente foi de 0-8 min com 100% de fase móvel A (80% acetonitrila e 20% água), de 8 a 10 min ocorreu variação linear até que a fase móvel B (50% acetonitrila, 37,5% isopropanol e 12,5% de hexano) chegasse a 100%, a qual se manteve isocrática até 20 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ORF

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA

Os índices de acidez (IA) para as matérias graxas após a esterificação ácida estão descritos na Tabela 5, a qual também apresenta o valor da redução percentual do índice de acidez a partir do índice de acidez do ORF usado para a produção de biodiesel, o qual era de 1,1764 mg KOH-1 (Camargo et al. 2016).

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Tabela 5. Resultado do índice de acidez da matéria graxa após a esterificação ácida do ORF.

| EXPERIMENTOS | CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO (%V/V) | TEMPO(H) | RAZÃO MOLAR | IA ₁ (MG KOH.G ⁻¹) | IA ₂ (MG KOH.G ⁻¹) | IA ₃ (MG KOH.G ⁻¹) | IA MÉDIA (MG.KOH.G ⁻¹) | REDUÇÃO DO IA (%) |
|--------------|--|----------|-------------|---|---|---|------------------------------------|-------------------|
| E1 | (-) 1,5 | (-) 2 | (-) 11:1 | 0,896 | 0,990 | 0,983 | 0,956 | 18,66 |
| E2 | (+) 2,5 | (-) 2 | (-) 11:1 | 0,189 | 0,179 | 0,186 | 0,185 | 84,26 |
| E3 | (-) 1,5 | (+) 4 | (-) 11:1 | 0,991 | 0,912 | 0,912 | 0,938 | 20,19 |
| E4 | (+) 2,5 | (+) 4 | (-) 11:1 | 0,041 | 0,046 | 0,038 | 0,042 | 96,40 |
| E5 | (-) 1,5 | (-) 2 | (+) 15:1 | 1,100 | 1,073 | 1,080 | 1,084 | 7,79 |
| E6 | (+) 2,5 | (-) 2 | (+) 15:1 | 0,127 | 0,129 | 0,125 | 0,127 | 89,18 |
| E7 | (-) 1,5 | (+) 4 | (+) 15:1 | 0,850 | 0,866 | 0,842 | 0,852 | 27,50 |
| E8 | (+) 2,5 | (+) 4 | (+) 15:1 | 0,084 | 0,089 | 0,091 | 0,088 | 92,51 |
| PC1 | 2,0 | 3 | 13:1 | 0,130 | 0,133 | 0,132 | 0,132 | 88,75 |
| PC2 | 2,0 | 3 | 13:1 | 0,129 | 0,121 | 0,126 | 0,125 | 89,31 |
| PC3 | 2,0 | 3 | 13:1 | 0,128 | 0,119 | 0,117 | 0,122 | 89,63 |

Fonte: Os Autores.

Os resultados mostram que a maior redução de IA (96,4%) ocorreu no experimento E4 (IA = 0,042 mg KOH.g⁻¹), no qual as variáveis com concentração de ácido sulfúrico e tempo foram utilizadas nos seus maiores níveis (1,5% e 4h), enquanto a razão molar foi utilizada no seu menor nível (9:1). Isso indica que altas quantidades de etanol diluem o ácido sulfúrico e os ácidos graxos livres, diminuindo a ocorrência do ataque do próton do ácido sulfúrico à carbonila do ácido graxo livre, a qual corresponde a primeira etapa da reação. Consequentemente, a menor redução do IA, de 7,79%, foi obtida no experimento E5, no qual as variáveis concentração de ácido sulfúrico e tempo foram utilizados nos seus menores níveis, enquanto a razão molar foi utilizada no seu maior nível.

No experimento E8 (IA=0,088 mg KOH g⁻¹) foi obtido também grande redução do IA (92,51%), no qual todas as variáveis foram utilizadas nos seus maiores níveis, indicando assim ser menos vantajoso que E4 devido ao maior consumo de etanol.

De acordo com os resultados obtidos isoladamente para os experimentos E1 a E8, e em conjunto com os pontos centrais, foi estimado o erro experimental para os efeitos. Os valores encontrados foram: a media dos erros (0,1267), desvio padrão ($\sigma^2 = 0,00527$), variância ($s^2_{efeito} = 0,00001$) e erro ($s_{efeito} = 0,00264$) dos efeitos.

Com os resultados dos erros dos efeitos foram obtidos os intervalos de confiança para os efeitos, a fim de classificá-los como significativos ou não. Caso o intervalo de confiança não contenha o

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

zero, o efeito é significativo. Na Tabela 6 estão apresentados os efeitos principais e os efeitos de interação das variáveis analisadas, assim como os intervalos de confiança para cada efeito.

Tabela 6. Efeitos estimados do planejamento fatorial 2³ e intervalo de confiança para os efeitos.
Legenda: A = Concentração de ácido sulfúrico; B = tempo; C = razão molar.

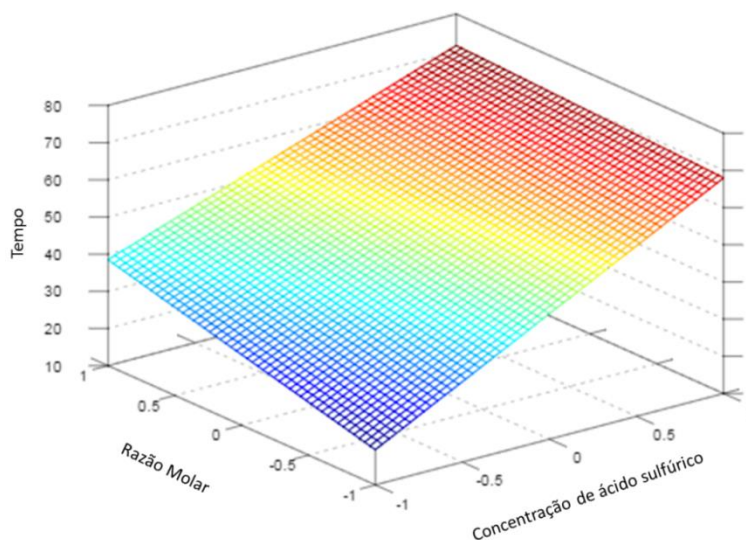
| VARIÁVEIS | EFEITOS DAS VARIÁVEIS SOBRE O IA | INTERVALO DE CONFIANÇA DOS EFEITOS | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|---------|
| Média | 1,9901 | 1,9888 | 1,9914 |
| A | -3,0215 | -3,0241 | -3,0189 |
| B | 0,8253 | 0,8227 | 0,8279 |
| C | -1,1792 | -1,1818 | -1,1766 |
| AB | -1,1320 | -1,1346 | -1,1294 |
| AC | 1,2975 | 1,2949 | 1,3001 |
| BC | 1,0789 | 1,0763 | 1,0815 |
| ABC | -0,9682 | -0,9708 | -0,9656 |

Fonte: Os Autores.

O efeito mais significativo na redução do IA é a concentração de ácido sulfúrico (A), por apresentar maiores valores negativos. No que diz respeito às interações sinérgicas significativas, o aumento conjunto da concentração de ácido sulfúrico e do tempo de reação (AB) também exerce influência na redução do IA, tal como ocorre quando as três variáveis (ABC) são aumentadas em conjunto.

Os dados obtidos foram utilizados para construir a superfície de resposta para o modelo construído a partir desse planejamento fatorial, conforme expresso na Figura 1, a qual ilustra que o IA é controlado principalmente pela concentração de ácido sulfúrico e, em seguida, pelo tempo de reação, sendo que a maximização dos níveis das três variáveis têm efeito na redução do IA.

Figura 1. Superfície de resposta para o modelo obtido pelo Planejamento Fatorial da reação de esterificação ácida de ORF.



Fonte: Os Autores.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Vale observar que a superfície de resposta não apresenta um ponto de inflexão, com máximo rendimento, o que talvez fosse alcançado com a ampliação dos valores das variáveis selecionadas para a otimização. Entretanto, tal situação implicaria em gastos com reagentes e elevados períodos de síntese, o que poderia inviabilizar o processo do ponto de vista energético e econômico.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA

Tendo sido verificado que o experimento E4 foi o que reduziu em maior porcentagem o IA (96,4%), utilizou-se a matéria graxa obtida via esse experimento para realizar a otimização da transesterificação alcalina. Vale observar também que optou-se pela utilização do experimento E4 pois os catalisadores básicos usados na etapa seguinte de transesterificação podem ter sua concentração diminuída pela formação de sabões oriundos da reação entre metal alcalino e ácidos graxos livres. Além disso, os sabões impedem a separação entre a fase de ésteres e glicerol e contribuem para a formação da emulsão durante a lavagem com água. Assim, quanto menor o índice de acidez maior será a conversão em FAEE na etapa de transesterificação alcalina (Cunha et al. 2013; Pullen, & Saeed 2014).

Dessa forma, a Tabela 7 apresenta os teores de ésteres obtidos para cada biodiesel etílico sintetizado. O melhor resultado foi obtido no experimento T8, com teor de ésteres totais de 96,83%, no qual todas as variáveis estavam em seus níveis máximos, ou seja: razão molar de etanol: matéria graxa de 13:1 e concentração de KOH de 1,5%, durante 4 h.

Tabela 7. Teores de ésteres totais (TE) em função dos experimentos para produção de biodiesel via transesterificação alcalina.

| EXPERIMENTOS | CONCENTRAÇÃO DE KOH(% M/M) | TEMPO (H) | RAZÃO MOLAR | TE 1 (%) | TE 2 (%) | TE 3 (%) | VALOR MÉDIO PARA TE (%) |
|--------------|----------------------------|-----------|-------------|----------|----------|----------|-------------------------|
| T1 | (-) 0,9 | (-) 2 | (-) 9:1 | 89,12 | 91,74 | 89,47 | 90,11 |
| T2 | (+) 1,5 | (-) 2 | (-) 9:1 | 76,9 | 80,11 | 81,37 | 79,46 |
| T3 | (-) 0,9 | (+) 4 | (-) 9:1 | 83,09 | 85,54 | 85,50 | 84,71 |
| T4 | (+) 1,5 | (+) 4 | (-) 9:1 | 92,21 | 90,77 | 93,62 | 92,20 |
| T5 | (-) 0,9 | (-) 2 | (+) 13:1 | 89,43 | 89,71 | 90,08 | 89,74 |
| T6 | (+) 1,5 | (-) 2 | (+) 13:1 | 85,67 | 86,52 | 88,57 | 86,92 |
| T7 | (-) 0,9 | (+) 4 | (+) 13:1 | 95,45 | 94,21 | 94,74 | 94,80 |
| T8 | (+) 1,5 | (+) 4 | (+) 13:1 | 97,84 | 97,13 | 95,52 | 96,83 |
| PC1 | 1,2 | 3 | 11:1 | 82,95 | 83,16 | 83,25 | 83,12 |
| PC2 | 1,2 | 3 | 11:1 | 85,89 | 85,33 | 85,88 | 85,70 |
| PC3 | 1,2 | 3 | 11:1 | 86,49 | 84,73 | 86,78 | 86,00 |

Fonte: Os Autores.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Ainda com relação aos experimentos apresentados na Tabela 7, pode-se observar que o rendimento em teores de ésteres totais teve pequena variação entre os experimentos efetuados. Além disso, vale observar que o teor de ésteres totais obtido no experimento T8 é o único que se apresentou superior ao valor mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP.

Os resultados descritos na Tabela 7 foram utilizados para estimar o efeito das variáveis, assim como seus efeitos de interação. Os dados obtidos no ponto central estimaram o erro experimental dos efeitos. Os valores encontrados foram: a média dos erros (77,64), desvio padrão ($\sigma^2 - 1,51$), variância ($s^2_{efeito} - 0,17$) e erro ($s_{efeito} - 0,23$) dos efeitos.

A partir dos erros dos efeitos, foram construídos os intervalos de confiança para os efeitos. Na Tabela 8 estão apresentados os efeitos principais e os efeitos sinérgicos entre as variáveis analisadas.

Tabela 8. Efeitos estimados do planejamento fatorial 23 e intervalo de confiança para os efeitos.
Legenda: A = Concentração de hidróxido de potássio, B = tempo, C = razão molar.

| VARIÁV EIS | EFEITOS DAS VARIÁVEIS SOBRE O TEOR DE ÉSTERES TOTAIS | INTERVALO DE CONFIANÇA DOS EFEITOS | |
|------------|--|------------------------------------|-------|
| Média | 72,93 | 77,63 | 68,23 |
| A | 0,37 | -0,44 | 1,69 |
| B | -0,12 | -1,94 | 1,76 |
| C | -0,1 | -0,44 | 0,24 |
| AB | 1,12 | 0,19 | 2,05 |
| AC | -1,37 | -1,69 | -1,05 |
| BC | 2,12 | 1,19 | 3,05 |
| ABC | 1,62 | 1,44 | 1,8 |

Fonte: Os Autores.

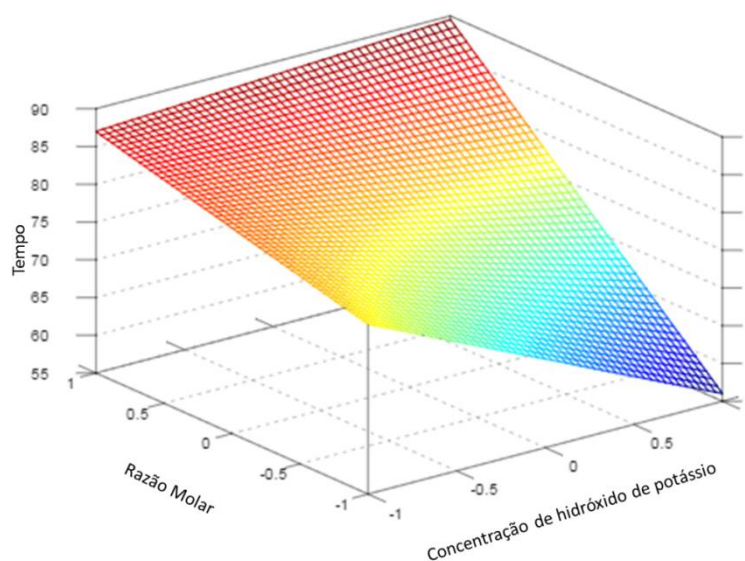
A partir dos intervalos de confiança pode-se inferir que apenas os efeitos de interação AB (concentração do catalisador hidróxido de potássio e tempo), BC (tempo e razão molar) e ABC (efeito sinérgico entre as três variáveis) são determinantes para a obtenção dos maiores valores de teores de ésteres totais, sendo que a obtenção de um biodiesel de qualidade adequada somente é obtida com o uso das variáveis em seus maiores valores.

Com os dados apresentados na Tabela 8 foi construída a superfície de resposta, apresentada na Figura 2, na qual pode-se visualizar a maximização da conversão à biodiesel quando as três variáveis são maximizadas.

Desta forma, diferente do observado para a esterificação ácida, o uso de elevadas quantidades de etanol amplia o rendimento da conversão a FAEE, pois o mecanismo de tal reação de transesterificação envolve o ataque ao carbono da carbonila do ácido graxo ligado ao acilglicerídeos por parte do álcool e, assim, quanto mais álcool, maior é a conversão a biodiesel.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Figura 2. Superfície de resposta para o modelo obtido a partir do planejamento fatorial da otimização da transesterificação alcalina.



Fonte: Os Autores.

Da mesma maneira do que foi observado para o processo de esterificação ácida, para a transesterificação alcalina não foi observado um ponto de inflexão, com máximo rendimento, até porque o aumento de todas as variáveis, neste caso, ampliaria a conversão em biodiesel. Entretanto, o uso de tais variáveis em maiores níveis implicaria em gastos com reagentes e elevados períodos de síntese, o que poderia inviabilizar o processo do ponto de vista energético e econômico.

Ademais, vale observar que a produção de biodiesel etílico de ORF utilizando os processos conjugados de esterificação ácida e transesterificação alcalina permite a obtenção de um biodiesel com teores de ésteres totais em concordância com a legislação. Muitos pesquisadores utilizam o planejamento experimental para a realização de experimentos para a produção de biodiesel. O objetivo é reduzir o tempo necessário para o desenvolvimento de processos, reduzir custos e aumentar a produtividade.

Para se verificar qual variável exerce maior influência em um processo, é importante realizar um planejamento estatístico de experimentos (Barros Neto, Scarminio, & Bruns 1996; Galdámez 2002), o qual visa resultar em melhorias como no rendimento, redução de tempo, redução de gasto com matérias-primas e/ou reagentes, gerando redução no custo do processo, o que é fundamental para a produção de biodiesel (Campelo 2012). Isso foi apresentado por Silva Filho (2010) e Castro (2009) que realizaram processos de produção de biodiesel utilizando-se planejamento fatorial, assim como descrito neste trabalho, obtendo ainda resultados concordantes com os aqui apresentados.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS FAEE

A percentagem e a composição em ácidos graxos de um biodiesel dependem das matérias-primas utilizadas em sua produção, o que influencia diversos parâmetros do biocombustível, tais como a estabilidade oxidativa, a viscosidade cinemática, o ponto de entupimento de filtro a frio e a lubricidade (Pullen & Saeed 2014; Verduzco 2013; Ghazali et al. 2015).

Assim, a Tabela 9 apresenta a composição dos ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de soja refinado (OSR) e do biodiesel etílico de ORF gerado no experimento T8, obtidos via análise por cromatografia gasosa.

Tabela 9. Composição de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de soja refinado (OSR) e do óleo e gordura de fritura residual (ORF).

| ÁCIDO GRAXO | PERCENTUAL NORMALIZADO (%) | | |
|--------------------------|----------------------------|------------------|------|
| | BIODIESEL DE OSR | BIODIESEL DE ORF | |
| C14:0 | Mirístico | 0,9 | 0,8 |
| C16:0 | Palmítico | 10,2 | 18,3 |
| C16:1 cis9 | Palmitoléico | 1,4 | 4,2 |
| C18:0 | Esteárico | 4,5 | 4,1 |
| C18:1 cis9 | Oleico | 18,2 | 55,2 |
| C18:1 cis11 | Vacênico | 2,7 | 2,3 |
| C18:2 cis9, cis12 | Linoleico | 53,0 | 13,4 |
| C18:3 cis9, cis12, cis15 | Linolênico | 8,6 | 0,6 |
| C20:0 | Araquídico | 0,2 | 0,1 |
| C20:1 cis9 | Gadolêico | 0,1 | 0,7 |
| C22:0 | Behênico | 0,1 | 0,1 |
| C22:1 cis13 | Erúxico | 0,0 | 0,1 |
| C24:0 | Lignocérico | 0,1 | 0,1 |

Fonte: Os Autores.

Para o biodiesel etílico de ORF os ácidos graxos monoinsaturados - compreendendo palmitoleico, oleico, vacênico, gadoleico e erúxico - são preponderantes, alcançando o percentual total de 62,7%. Em seguida aparecem os saturados com 23,4%, os di-insaturados com 13,3% e os tri-insaturados com 0,6%. Assim, o biodiesel etílico de ORF apresenta menos componentes insaturados do que os presentes no óleo de soja refinado utilizado para fritura e posteriormente convertido a biodiesel, indicando que há possibilidade que o processo de fritura tenha levado à degradação dos ácidos graxos mais insaturados.

Vale observar que a composição de ácidos graxos do biodiesel de ORF, rico em ésteres de ácidos monoinsaturados e saturados, é favorável para a obtenção de um biodiesel com estabilidade oxidativa adequada, ou seja, superior a 8 h.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO DE ORF

Após a produção do biodiesel etílico de ORF utilizando as condições anteriormente otimizadas para a esterificação ácida (experimento E4) e para a transesterificação alcalina (experimento T8), realizou-se a caracterização e o controle da qualidade do biodiesel etílico de ORF, tal como mostrado na Tabela 10, para verificar se sua qualidade encontra-se de acordo com as especificações da Resolução ANP nº 45/2014. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 10. Caracterização físico-química do biodiesel etílico de ORF.

| PARÂMETRO | LIMITES | UNIDADE | RESULTADOS |
|--------------------------------|-----------|----------------------------------|------------|
| Índice de Acidez | 0,5 | mg KOH.g ⁻¹ | 0,39 |
| Índice de Iodo | Anotar | g.100g ⁻¹ | 122,47 |
| Viscosidade cinemática (40 °C) | 3,0 a 6,0 | mm ² .s ⁻¹ | 4,85 |
| Teor de Água | 200 | mg.kg ⁻¹ | 171,00 |
| Teor de Éster | 96,5 | % massa | 96,8 |
| Na + K | 5 máx | mg.kg ⁻¹ | 2,20 |
| Ca + Mg | 5 máx | mg.kg ⁻¹ | 0,16 |
| P | 10 máx | mg.kg ⁻¹ | 0,00 |
| Teor de Enxofre | 10 máx | mg.kg ⁻¹ | 4,80 |
| Glicerol livre | 0,02 máx | % massa | 0,02 |
| Glicerol total | 0,25 máx | % massa | 0,20 |
| Monoacilglicerol | 0,7 máx | % massa | 0,62 |
| Diacilglicerol | 0,20 máx | % massa | 0,10 |
| Triacilglicerol | 0,20 máx | % massa | 0,05 |
| Estabilidade Oxidativa | 8 | H | 5,82 |

Fonte: Os Autores.

O índice de acidez do biodiesel produzido demonstrou ser adequado ao preconizado na legislação, o que indica que tal biodiesel não trará problemas de corrosão à partes metálicas dos tanques de armazenamento e do motor.

A viscosidade cinemática de um combustível é uma das mais importantes propriedades, uma vez que desempenha um papel dominante na pulverização de combustível, tendo efeito direto sobre as características de desempenho do motor e sobre o sistema de injeção do mesmo. Um combustível com viscosidade cinemática baixa, tal como foi obtido no biodiesel produzido (4,85 mm² s⁻¹), é importante para a eficiência do processo de injeção (Enweremadu & Rutto 2010; Verduzco 2013; Ghazali et al. 2015)

Outros parâmetros importantes como os teores de água (171,00 mg kg⁻¹) sódio e potássio (2,20 mg kg⁻¹), cálcio e magnésio (0,16 mg kg⁻¹), fósforo (0,00 mg kg⁻¹) e enxofre (4,80 mg kg⁻¹) também apresentaram-se em acordo com a especificação. Para o índice de iodo, seu controle é importante uma vez que ele mede a quantidade de ácidos graxos insaturados provenientes da matéria-prima, os quais são indesejáveis na composição do biodiesel.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

O biodiesel etílico de ORF também apresentou teores de ésteres totais (96,8%), glicerol livre (0,02%) e total (0,20%) e de seus monoacilglicerídeos (0,62%), diacilglicerídeos (0,10%) e triacilglicerídeos (0,05%), dentro dos limites exigidos pela ANP. Já a determinação da estabilidade oxidativa, mesmo estando abaixo do limite aceitável, pode ser considerada adequada uma vez que a matéria-prima proveniente do biodiesel produzido é rica em compostos oxidados.

Em 2011, Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011) realizaram o estudo da otimização das duas etapas do processo conjugado de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina. Foi utilizada como matéria-prima o ORF, mas como álcool foi utilizado o metanol. Pelo fato de terem usado o metanol ao invés do etanol, as condições de esterificação ácida (razão molar metanol: ORF de 6:1, 0,68% de H₂SO₄, a 51 °C por 60 min) e de transesterificação alcalina (razão molar metanol: ORF de 9:1, 1% de KOH, a 55 °C por 60 min) foram mais brandas que aquelas aqui utilizadas para produção de biodiesel etílico. Entretanto os autores obtiveram teores máximos de ésteres totais de 90,56%, o qual se encontra abaixo do mínimo estabelecido de 96,5% pela legislação.

Dias et al. (2014) realizaram a produção de biodiesel etílico também utilizando um processo de dois estágios, mas com duas transesterificações sendo a primeira com as condições razão molar etanol:ORF de 12:1 e 0,6% de NaOH e a segunda transesterificação com a razão molar etanol:matéria graxa de 6:1, 0,3% de NaOH, sendo que as duas ocorreram a 30 °C e por 2 h, obtendo um teor de ésteres totais de 95,3%, o qual também é inferior ao preconizado pela legislação e ao aqui obtido.

Assim, a otimização dos processos de esterificação ácida e de transesterificação alcalina aqui realizada demonstrou ser mais eficiente que os estudos já realizados.

Outros estudos realizaram apenas uma transesterificação alcalina, para a produção do biodiesel etílico de ORF, como os de Encinar, González & Rodríguez-Reinares (2007); Silva (2008); Bastos *et al.* (2009); Castro (2009); Silva Filho (2010), os quais obtiveram, respectivamente, como rendimento em teores de ésteres totais os valores de 74,2%, 70,0%, 91,52%, 85,7% e 89%, demonstrando que realmente é necessária a utilização de duas etapas, em um processo conjugado de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina.

A estabilidade oxidativa ficou abaixo do permitido para a legislação brasileira (8 h), mas aceitável para outras especificações usadas por outros países produtores de biodiesel como, por exemplo, de 3 h para a americana ASTM D6751, e de 4 h para a europeia EN 14213 (Gerhard Knothe 2007; Lanjekar & Deshmukh 2016).

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira; Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

A estabilidade oxidativa é um dos fatores de maior importância na produção de biodiesel, uma vez que a formação de derivados oxidados pode drasticamente afetar a qualidade do biocombustível e seu desempenho no sistema de ignição e compressão de motores tipo diesel (Bezergianni & Chrysikou 2012; Knothe 2007; Quadros et al. 2011). Assim, tornou-se necessário compreender os motivos de tal baixa estabilidade oxidativa, uma vez que a composição de ácidos graxos do biodiesel de ORF, rico em ésteres de ácidos monoinsaturados e saturados, é favorável para a obtenção de um biodiesel com estabilidade oxidativa adequada (Natarajan 2012; Knothe 2007).

Sabe-se que durante todo o processo de produção alguns componentes inorgânicos estão presentes, principalmente, como traços de catalisadores e oriundos dos utensílios metálicos utilizados para a fritura do óleo, mas somente sódio e potássio, cálcio e magnésio, fósforo e enxofre têm limites máximos estabelecidos pelas agências reguladoras que controlam a qualidade do biodiesel (Jain & Sharma 2013; Knothe 2007; Lanjekar & Deshmukh 2016). Entretanto, a presença de diversos outros elementos químicos catiônicos e aniônicos, metálicos ou orgânicos, pode diminuir a estabilidade oxidativa do biodiesel (Alves, Medeiros, & Suarez 2010; Suarez et al., 2009). Desta forma, fez-se a análise química de outros elementos químicos, via ICP-OES, sendo que os resultados obtidos são dados na (Tabela 11).

Tabela 11. Elementos químicos encontrados no biodiesel etílico de ORF.

| ELEMENTO QUÍMICO | CONCENTRAÇÃO (MG.KG-1) |
|------------------|-------------------------|
| Prata | <LQ |
| Alumínio | <LQ |
| Boro | <LQ |
| Bário | 3,35 x 10 ⁻⁴ |
| Cálcio | <LQ |
| Cádmio | <LQ |
| Cromo | <LQ |
| Cobre | <LQ |
| Ferro | <LQ |
| Potássio | 1,65 |
| Magnésio | <LQ |
| manganês | <LQ |
| Molibdênio | <LQ |
| Sódio | 0,55 |
| Níquel | <LQ |
| Fósforo | <LQ |
| Chumbo | <LQ |
| Silício | 1,22 |
| Estanho | <LQ |
| Tálio | <LQ |
| Zinco | <LQ |

Fonte: Os Autores.

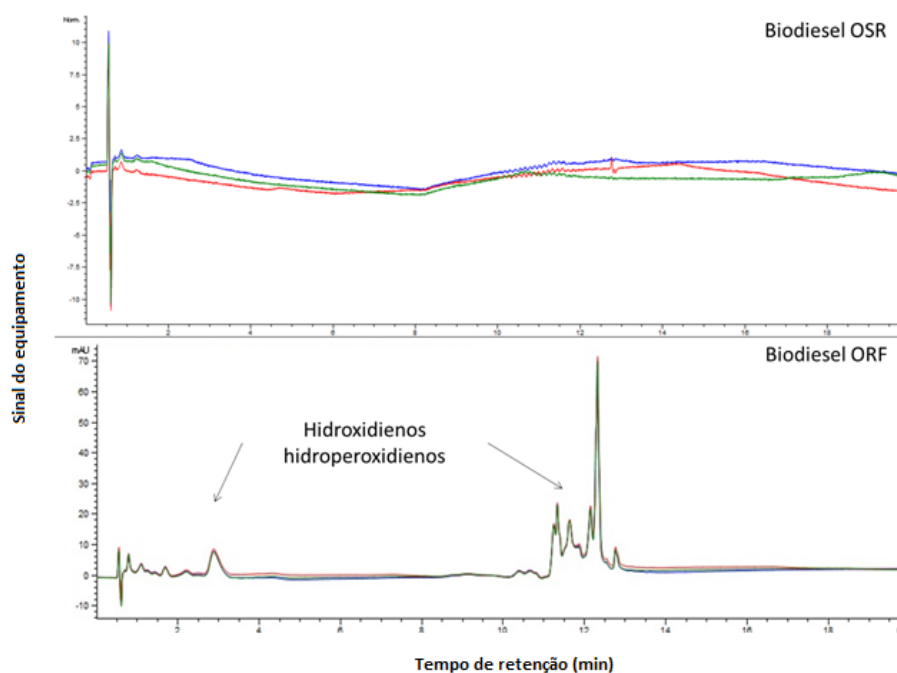
Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

A análise indica que, além dos elementos monitorados pela legislação (sódio e potássio), somente bário e silício foram encontrados, estando ambos em baixas concentrações, o que talvez não justifique a estabilidade oxidativa obtida para o biodiesel etílico de ORF. Assim optou-se por avaliar se outros componentes podem estar presentes no biodiesel, como por exemplo, componentes oxidados de ácidos graxos e acilglicerídeos, os quais, por terem menor estabilidade físico-química, podem estar afetando a estabilidade oxidativa, por estarem sendo degradados nas condições do ensaio de Rancimat. Dessa forma, tais componentes oxidados podem estar sendo convertidos em substâncias de menor massa molecular, e de maior volatilidade, as quais aumentam a condutividade da água do frasco de medida da condutividade, diminuindo assim o período de indução.

ANÁLISE DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DE PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

Os produtos de degradação, especialmente os oxidados, são considerados indesejáveis que podem induzir a formação de polímeros, de contaminantes insolúveis, bem como aumentar a viscosidade cinemática e o índice de acidez, bem como reduzir o índice de cetano e a estabilidade oxidativa do biodiesel (Jain & Sharma 2011; Bezergianni & Chrysikou 2012).

Figura 3. Cromatogramas do biodiesel etílico de OSR e de ORF obtidos por HPLC-UV/DAD a 235 nm



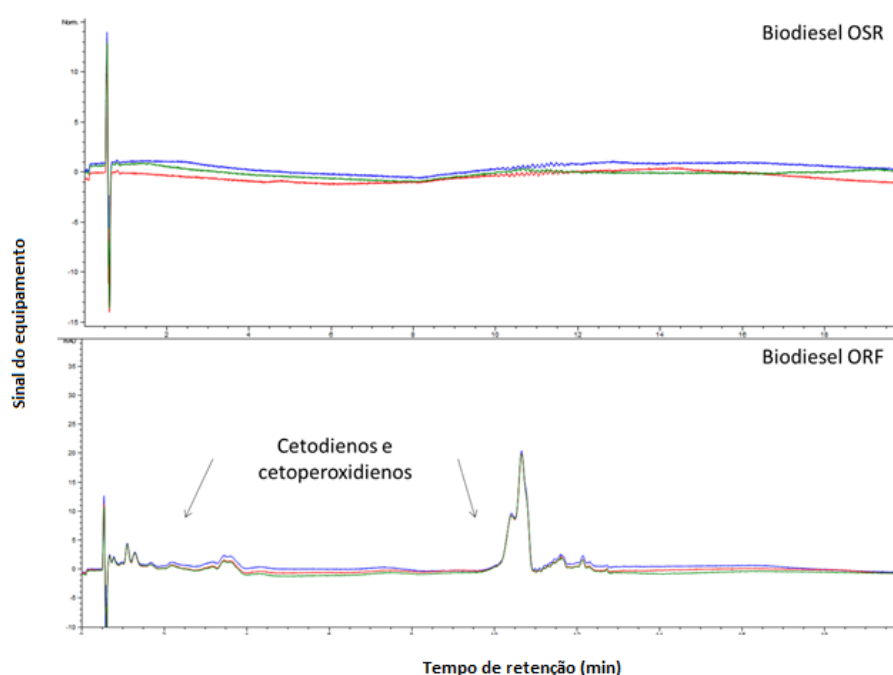
Fonte: Os Autores.

Na Figura 3 (biodiesel etílico de OSR e de ORF), que correspondem respectivamente aos cromatogramas obtidos via UPLC a 235 nm de um biodiesel etílico óleo de soja refinado (OSR) e do

biodiesel etílico do óleo e gordura de fritura residual (ORF) pode-se observar a presença de compostos oxidados de primeira ordem como os hidroperóxidienos e os hidroxidienos no biodiesel etílico de ORF, os quais estão ausentes no biodiesel etílico de OSR.

O processo de oxidação secundária, que é detectado a 270 nm, leva a formação de compostos de segunda ordem chamados cetoperoxidienos, os quais não são evidenciados no biodiesel etílico OSR, mas estão presentes no biodiesel etílico de ORF (Figura 4).

Figura 4. Cromatogramas do biodiesel etílico de OSR (A) e de ORF (B) obtidos por HPLC-UV/DAD a 270 nm.



Fonte: Os Autores.

Assim, diferentemente do que é observado para um biodiesel produzido a partir de um óleo refinado, o biodiesel de óleo e gordura de fritura residual apresenta componentes oxidados, os quais não estão em grande quantidade pois não chegam a afetar os teores de éteres totais, mas ainda assim podem afetar a estabilidade oxidativa desse tipo de biodiesel.

Dessa forma, o ideal para que o biodiesel etílico de ORF tenha sua estabilidade oxidativa dentro dos limites dos padrões de qualidade é o uso de antioxidantes, ou a mistura com biodiesel de óleos de que contenham elevados teores de ácidos graxos saturados, tais como os obtidos a partir de óleos de palmáceas e de sebo animal, o que auxilia no aumento da estabilidade oxidativa da mistura.

CONCLUSÃO

Neste trabalho conclui-se que o processo conjugado de esterificação ácida seguida da transesterificação alcalina é uma alternativa adequada para produzir biodiesel etílico de óleos e gorduras de fritura residuais.

O controle da qualidade do biodiesel produzido indica que este encontra-se em concordância com a maioria dos parâmetros exigidos por vários dos padrões de qualidade existentes, com exceção da estabilidade oxidativa, a qual é afetada pela presença de componentes oxidados de primeira ordem (hidroxidienos e hidroperoxidienos) e de segunda ordem (cetoperoxidienos).

A otimização realizada dos dois estágios nesse trabalho demonstrou ser ainda mais eficiente que os estudos já realizados. Assim sendo, para ser utilizado comercialmente o biodiesel etílico de ORF deverá, de forma a seguir os padrões de qualidade vigentes na maioria dos países produtores, sofrer a adição de antioxidantes para aumentar esta estabilidade oxidativa, ou ser comercializado em mistura com outras amostras de biodiesel que apresentem maior estabilidade oxidativa, tal como as oriundas de palmáceas ou de sebo animal.

REFERÊNCIAS

- Aranda DAG, Schmal M, Souza MMVM 2002. *Processo Catalítico para a Transformação do Metano ou Hidrocarbonetos leves em Gás Síntese, Catalisador, Uso e Processo para obtenção do Mesmo - PI0203807-2*. Brasil.
- Alberici RM et al. 2012. Used Frying Oil: A Proper Feedstock for Biodiesel Production? *Bioenergy Research* 5(4):1002–1008.
- Alves MB, Medeiros FCM, Suarez PAZ 2010. Cadmium Compounds as Catalysts for Biodiesel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(16):7176–7182.
- Azeredo WA 2014. *Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR)*. Dissertação de Mestrado em Química. Goiânia. Universidade Federal de Goiás.
- Barros Neto B, Scarminio IS, Bruns RE 1996. *Planejamento e otimização de experimentos*. UNICAMP.
- Banerjee A, Chakraborty R 2009. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. *Resources, Conservation and Recycling* 53(9):490–497.
- Bastos LS et al. 2009. Produção de biodiesel etílico a partir de óleo residual. Uberlândia – MG.
- Bautista LF et al. 2009. Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. *Biomass and Bioenergy* 33(5):862–872.
- Berrios M et al. 2010. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal* 160(2):473–479.

- Bezergianni S, Chryssikou LP 2012. Oxidative stability of waste cooking oil and white diesel upon storage at room temperature. *Bioresource Technology* 126(1):341–344.
- Borges KA et al. 2014. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. *Energy* 67(1):569–574.
- Brito YC et al. 2012. Simultaneous conversion of triacylglycerides and fatty acids into fatty acid methyl esters using organometallic tin(IV) compounds as catalysts. *Applied Catalysis A: General* 443-444(1):202–206.
- Cai Z-Z et al. 2015. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. *Fuel Processing Technology* 137(1):186–193.
- Camargo RPL et al 2016. Avaliação da adequabilidade físico-química de óleos e gorduras de fritura residuais para a produção de biodiesel. In: *produção e avaliação físico-química e ecotoxicológica de biodiesel etílico de óleo e gordura de fritura residual (ORF)*. Tese de Doutorado em Ciências Ambientais. Goiânia: Universidade Federal de Goiás p. 92–115.
- Campelo F 2012. *Planejamento e Análise de Experimentos Planejamento Fatorial Generalizados*. UFMG.
- Cao L et al. 2014. Ethyl acetoacetate: A potential bio-based diluent for improving the cold flow properties of biodiesel from waste cooking oil. *Applied Energy* 114:18–21.
- Carrim AJI 2016. *Produção e avaliação físico-química, microbiológica e ecotoxicológica de biodiesel metílico de óleo e gordura de fritura residual (ORF)*. Tese de Doutorado em Ciências Ambientais. Goiânia: Universidade Federal de Goiás.
- Castro BCS de 2009. *Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado em Processos químicos e bioquímicos. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Charoenchaitrakool M, Thienmethangkoon J 2011. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology* 92(1):112–118.
- Cunha A et al. 2013. Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes. *Fuel* 105:228–234.
- Dias JM et al. 2014. Study of an ethylic biodiesel integrated process: Raw-materials, reaction optimization and purification methods. *Fuel Processing Technology* 124:198–205.
- Eguchi S, Kagawa S, Okamoto S 2015. Environmental and economic performance of a biodiesel plant using waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production* 101:245–250.
- Encarnação G 2008. *Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica*. Dissertação de Mestrado em Ciências. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Encinar JM, González JF, Rodríguez-Reinares A 2007. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* 88(5): 513–522.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

- Enweremadu CC, Rutto HL 2010. Combustion, emission and engine performance characteristics of used cooking oil biodiesel—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(9):2863–2873.
- Galdámez EVC 2002. *Aplicação das Técnicas de Planejamento e Análise de Experimentos na Melhoria da Qualidade de um Processo de Fabricação de Produtos Plásticos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia. São Carlos: Universidade de São Paulo.
- Ghazali WNM et al. 2015. Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51:585–602.
- Holliday RL, King JW, List GR 1997. Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water. *American Chemical Society* 36(3):932-935.
- Jain S, Sharma MP 2011. Thermal stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(1):438–448.
- Jain S, Sharma MP 2013. Effect of metal contaminants and antioxidants on the storage stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel* 109:379–383.
- Kleinová A, Cvengrošová Z, Cvengroš J 2013. Standard methyl esters from used frying oils. *Fuel* 109:588–596.
- Knothe G 2006. Analyzing Biodiesel: Standarts and other Methods. *Jaocs* 83(10):823-833.
- Knothe G 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 88(7):669–677.
- Knothe G, Gerpen JHV, Krahl J 2005. The Biodiesel Handbook. *Applied Sciences* 2:302.
- Lanjekar RD, Deshmukh D 2016. A review of the effect of the composition of biodiesel on NO_x emission, oxidative stability and cold flow properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54(x):1401–1411.
- Ma F, Hanna M 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70:1-15.
- Minami E, Saka S 2006. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85(17):2479–2483.
- Mohammadshirazi A et al. 2014. Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33:44–49.
- Montenegro MA et al. 2013. Aproveitamento de óleos e gorduras residuais para obtenção de produtos de alto valor agregado: formulação de tinta de impressão a partir de óleo residual de fritura. *Revista Virtual de Química* 5(1):26–37.
- Moser BR 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant* 45(3):229–266.
- Naima K, Liazid A, Mnaouer BPEL 2013. Waste oils as alternative fuel for diesel engine : A review. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels* 4:30–43.

- Natarajan E 2012. Stability Studies of Biodiesel. *International Journal of Energy Science* 2(4):152–155.
- Prados CP et al. 2012. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. *Fuel* 96:476–481.
- Pullen J, Saeed K 2014. Factors affecting biodiesel engine performance and exhaust emissions - Part II: Experimental study. *Energy* 72:17–34.
- Quadros DPC et al. 2011. Contaminantes em biodiesel e controle de qualidade. *Revista Virtual de Química* 3(5):376–384.
- Ramos LP et al. 2011. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista Virtual de Química* 3(5):385–405.
- Rodríguez-Guerrero JK, Rubens MF, Rosa PTV 2013. Production of biodiesel from castor oil using sub and supercritical ethanol: Effect of sodium hydroxide on the ethyl ester production. *Journal of Supercritical Fluids* 83:124–132.
- Salvi BL, Panwar NL 2012. Biodiesel resources and production technologies - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(6):3680–3689.
- Santos LK et al. 2015. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. *Revista Principia* 1(28)178.
- Santos BC 2009. *Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de Biodiesel*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Sharma YC et al. 2012. Synthesis of economically viable biodiesel from waste frying oils (WFO). *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2):483–488.
- Silva LDEL 2008. *Fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel)*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Maceió: Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia-UACTEC, Universidade Federal de Alagoas.
- Silva Filho JB 2010. *Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo*. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Manaus: Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- Silva TAR 2011. *Biodiesel de Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais*. Tese de Doutorado em Química. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2011.
- Suarez PAZ et al. 2009. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabiliza-los. *Química Nova* 32(3):768–775.
- Suarez PAZ 2015. *O Biodiesel. Parâmetros Físico-químico para os processos de produção de Biodiesel*, p. 33–47.
- Suarez PAZ, Lira HN, Rodriguez CGV 2015. Estudo dos parâmetros físico-químicos para a reação de hidroesterificação. *Parâmetros Físico-químico para os processos de produção de Biodiesel* p. 81–154.

Rubia de Pina Luchetti Camargo; Dayane Cristina Costa; Ana Julia Siqueira;
Maria Isabel Ribeiro Alves; Nelson Roberto Antoniosi Filho

Trentini CP, Raspe DT, Silva CDA 2014. Obtenção de Ácidos Graxos Livres do Óleo de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em Sistema Livre de Solvente Orgânico. *Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas* 35(1):15.

Uddin MR et al. 2013. Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil. *Chemical Engineering and Science* 1(2):22–26.

Verduzco RLF 2013. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19:652–665.

Yaakob Z et al. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18:184–193.

Ethyl Biodiesel Production from Residual Fry Oils and Fats through Acid Esterification Followed by Alkaline Transesterification

ABSTRACT:

The use of ethanol is fundamental to increase the environmental sustainability of biodiesel, as well as the reuse of residual frying oils (ORF). The present manuscript aimed to optimize the production of ethylic biodiesel from ORF, using a chemically optimized conjugated process of acid esterification followed by an alkaline transesterification, through experimental planning 2³. For the esterification the yield was obtained by the reduction of the acid number and for the transesterification by the percentage of the total ester content, confirmed by the analysis of mono-, di- and triacylglycerides. The optimum ORF ethyl biodiesel production was obtained using the esterification process with 2.5% H₂SO₄ and ethanol: ORF molar ratio of 11:1 for 4 h, transesterification with 1.5% of the concentration of KOH and molar ratio Ethanol: grease content of 13:1 for 4 h, resulting in a biodiesel with similar quality to commercial ones.

Keywords: Biodiesel Production; Quimiometry; Factorial design

Submissão: 05/01/2017
Aceite: 18/12/2017