

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de ácidos graxos assistida por ultra-som para a produção de biodiesel

AUTORES:

Larissa P. Lima¹, Enio Costa¹, Francisco F. P. Santos¹, Sueli Rodrigues², Fabiano A. N. Fernandes¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Campus do Pici, Bloco 709, Fortaleza-CE

²Universidade Federal do Ceará, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Campus do Pici, Bloco 851, Fortaleza-CE

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS ASSISTIDA POR ULTRA-SOM PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

Free-fatty acids were produced from residual soybean oil by saponification reaction followed by hydrolysis assisted by ultrasound. Response surface methodology was applied to evaluate the effects of the operating conditions: molar ratio of ethanol to oil, KOH concentration and temperature on the production of free fatty acid. A maximum conversion of 97.3% was obtained applying 0.3% of KOH and 3:1 molar ratio of ethanol and oil. The effect of temperature was not statistically significant. A comparative study was carried out between the traditional reflux technique and the ultrasound technique. The results showed a significant difference between the techniques, where the ultrasound conversion was 39.2% higher than the reaction carried out with the reflux technique. The free-fatty acids production applying ultrasound has produced high acidity products with the advantage of the use of low value raw materials.

Introdução

O biodiesel apresenta vantagens ambientais e sociais que justifica sua produção e utilização. Sendo assim, cada vez mais pesquisas são desenvolvidas para a otimização da obtenção desses biocombustível. Um dos grandes problemas encontrados para a produção de biodiesel por reação de transesterificação (processo convencional) é a utilização de matérias primas de alta acidez, restringindo o método ao uso de uma pequena variedade de óleos vegetais.

Este trabalho apresenta como rota alternativa para a produção de biodiesel, o processo de produção de ácidos graxos, via saponificação seguida da hidrólise ácida assistida por ultra-som, o qual favorece o uso de matérias primas como óleos de plantas oleaginosas com alto índice de acidez, óleos pós-fritura, gordura animal e resíduos gordurosos. Tal processo é baseado na conversão dos triglicerídios presentes no óleo em ácido graxos. Com o ácido graxo produzido o processo de esterificação é realizado a fim de obter como produto o biodiesel livre de glicerina.

O processo convencional e aquecimento e agitação vigorosa utilizada nas reações podem ser substituídos por tecnologias como o ultra-som que possui várias vantagens como: redução do tempo de reação, aumento do rendimento e seletividade e favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

A sonoquímica é o ramo da química que estuda a influência das ondas ultra-sonoras sobre os sistemas químicos. A descoberta do ultra-som ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezoelétrico (2). Thornycroft e Barnaby em 1894 observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo destróier uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e cavidades na água. Essa vibração ficou conhecida como cavitação (3,4). A cavitação é a formação rápida e o colapso de milhões de bolhas minúsculas, ou cavidades, dentro de um líquido. A cavitação é produzida pela alternância de ondas de pressões altas e baixas, que são geradas pelo ultra-som. Durante a fase de

baixa pressão, estas bolhas crescem, em tamanho microscópico, até que atinjam a fase de pressão alta, na qual elas são comprimidas e implodem. Estas cavidades acontecem em pontos localizados no líquido.

Este trabalho tem como objetivo, a produção de ácidos graxos a partir de óleo pós-fritura por saponificação seguida por uma hidrólise ácida assistido por ultra-som, produzindo uma matéria prima que pode ser utilizada para a produção de biodiesel. O estudo do efeito catalisador do ultra-som na reação de hidrólise do óleo de fritura foi realizado observando os efeitos da temperatura e quantidade de etanol e KOH na reação.

Metodologia

Aparato experimental

Um reator químico de 500 mL foi imerso em um banho ultrassônico da marca CRISTÓFOLI (modelo ULTRASONIC CLEANER 2.5), equipado com aquecimento e transdutores no fundo do banho, operando a uma potência de 160W e 60KHz de frequência. O banho tem dimensões de 26,4cm x 16,4cm x 8cm.

Produção de Ácidos Graxos assistidos por ultra-som

Os experimentos foram realizados com óleo de palma pós-fritura com índice de acidez de 3,4 mgKOH/g. O procedimento experimental descrito por Mano (1987) para extração de ácido graxo foi ajustado para o uso de ultra-som ao invés de utilizar um sistema de refluxo e aquecimento.

No procedimento adotado a solução de KOH em etanol foi adicionada ao óleo contido em um balão de fundo redondo. O balão foi mantido em banho ultrassônico por 45 minutos. Após o término da reação, o material foi transferido para um béquer e acidificado com uma solução de H₂SO₄ concentrado, a mistura foi transferida para um funil de decantação e depois a camada aquosa foi separada da massa de ácido sobrenadante. O ácido graxo obtido é levado ao aquecimento até ser desumidificado.

Para a realização dos experimentos um planejamento estatístico (Tabela 1) foi gerado pelo software STATISTICA (versão 7.0) para o estudo das influências dos fatores razão molar de etanol/óleo, concentração de KOH e temperatura de aquecimento. A resposta experimental foi avaliada na conversão do óleo em ácidos graxos após a hidrólise assistida por ultra-som. O uso da cromatografia de camada delgada (TLC) também foi utilizado por se tratar um método analítico rápido, de baixo custo e por fornecer resultados bastante satisfatórios. Placas de sílica-gel (20 x 20 cm) foram usadas e 12 amostras foram analisadas por placa. Uma mistura de hexano, etil éter e ácido acético glacial (80:20:2 v/v/v) foi usada como fase de arraste. A detecção foi obtida pulverizando a placa com 5% de solução alcoólica de ácido fosfomolibdico e aquecimento por 10 minutos a 180°C com circulação de ar em forno Fanem (modelo 520).

Tabela 1. Planejamento experimental 2³ – estudo da influência dos fatores na hidrólise do óleo de fritura.

FATOR	(-)	PC	(+)
Razão molar etano/óleo	1:1	2:1	3:1
Concentração de KOH (%)	0,1	0,2	0,3
Temperatura (°C)	30	45	60

Resultados e Discussão

Produção de Ácidos Graxos assistidos por ultra-som

Os resultados obtidos para as reações de hidrólise do óleo de fritura, a partir do planejamento experimental, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado do planejamento experimental de compósito central para a reação de hidrólise do óleo de fritura.

E	RM	C	T	Conversão (%)
1	1	0,1	30	28,8
2	1	0,1	60	39,4
3	1	0,3	30	38,9
4	1	0,3	60	39,9
5	3	0,1	30	35,2
6	3	0,1	60	38,8
7	3	0,3	30	95,1
8	3	0,3	60	97,3
9	0,3	0,2	45	80,1
10	3,7	0,2	45	9,9
11	2	0,03	45	83,2
12	2	0,2	20	56,0
13	2	0,2	70	82,7
14 (C)	2	0,2	45	78,5
15 (C)	2	0,2	45	80,7

E = experimentos, RM = razão molar etanol/óleo, C = concentração de KOH (% m/m), T = temperatura (oC).

A Tabela 3 representa os valores dos efeitos estimados para cada variável independente e suas interações. Estes valores se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a resposta, conversão reacional, a um nível de 95% de significância.

A análise do valor de p para um nível de significância de 95% mostrou que as variáveis, razão molar etanol/óleo e concentração de KOH (linear e quadrático), bem como o efeito cruzado dessas duas são as variáveis estatisticamente interferentes na produção dos ácidos graxos. Pode-se ainda observar que a variável concentração de KOH apresenta uma maior influência na reação, seguida pela razão molar etanol/óleo.

Tabela 3. Análise da perturbação das variáveis de resposta causadas pelos fatores de conversão do óleo de palma pós-fritura em ácidos graxos livres.

Variável independente	Efeito	Erro Padrão	p
Média*	84,04	4,95	0,000013
RM*	22,74	6,93	0,021966
RM ² *	-37,82	10,27	0,014279
C*	46,22	4,29	0,000119
C ² *	-24,25	4,77	0,003812
T	8,58	4,30	0,102568
T ²	-8,71	4,85	0,132715
RM x C*	36,38	6,90	0,003275
RM x T	-1,92	6,90	0,791669
C x T	-2,79	5,11	0,608807

M = razão molar etanol/óleo, C = concentração de KOH (% m/m), T = temperatura (°C).

Já a variação de temperatura não foi significativa para esse nível de significância, uma vez que o uso do ultra-som gera cavitações que fornecem grandes quantidades de energia pontual, não havendo interferência da temperatura do meio reacional.

Os melhores resultados obtidos foram 97,3 e 95,1% de conversão para 0,3% de KOH e razão molar etanol/óleo igual 3:1 comprovando a influência desses fatores na produção dos ácidos graxos.

O modelo de regressão é apresentado na Equação 1. A adequação desse modelo pode ser observada pela proximidade dos ponto à reta, como mostrado na Figura 1, bem como pelo valor do coeficiente de determinação, $R^2 = 0,9757$.

$$\eta = - 89,902901 + 32,383645 \cdot RM - 10,376280 \cdot RM^2 + 441,328330 \cdot C - 1212,415165 \cdot C^2 + 134,725 \cdot RM \cdot C - 0,047500 \cdot 44,993333 \cdot RM - 0,930000 \cdot 44,993333 \cdot C + 65,449167 \quad (\text{Eq. 1})$$

Comparação entre uma reação assistida por ultra-som e utilizando condensador de refluxo.

Para uma melhor comparação da conversão para a hidrólise do óleo de fritura assistida por ultra-som e utilizando o condensador de refluxo foram realizados novos experimentos, agora fixando as condições do ponto central do planejamento experimental (razão molar etanol/óleo 2:1 e concentração de KOH 0,2%) e variando o tempo de reação nos seguintes intervalos de 1, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, o resultado é apresentado na Figura 6. Nela observa-se que a reação assistida por ultra-som apresenta uma maior conversão comparada à reação provida do condensador de refluxo, confirmando, assim, o efeito catalítico promovido pelo ultra-som na produção de ácidos graxos. Essa significância já é notória nos cinco primeiros minutos de reação, tendo a reação assistida por ultra-som uma conversão 39,2% maior do que a reação utilizando o refluxo. Davidson (5) também observou o efeito catalítico promovido pelo ultra-som em seus estudos de reações de saponificação. Tais resultados são apresentados na Tabela 4.

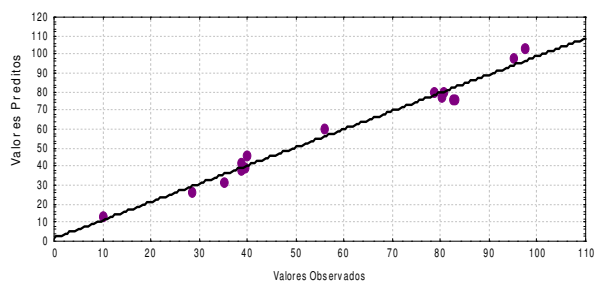


Figura 1. Gráfico dos valores previstos e estimados para a produção de ácidos graxos assistida por ultra-som.

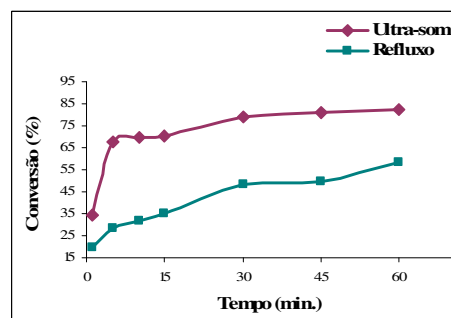


Figura 2. Gráfico dos valores previstos e estimados para a produção de ácidos graxos assistida por ultra-som.

Tabela 4. Comparação de rendimento e de velocidade de reação de saponificação para os métodos de obtenção sob refluxo e ultra-som.

Tempo de reação (minutos)	Condição	Rendimento (%)
90	Refluxo	15
10	Ultra-som	15
60	Ultra-som	94

A aceleração da reação acontece devido a atuação das cavitações, o qual consiste o processo de criação, aumento e implosão de vapor e gases provendo assim, a ativação da reação. A diminuição do tempo reacional poderá trazer importantes benefícios, tais como maior produção e economia energética.

A Figura 3 apresenta a cromatografia de camada delgada (TLC) da conversão do óleo pós-fritura em ácidos graxos, na qual se observa notoriamente uma maior conversão em ácidos quando se fez o uso do ultra-som, colunas A3, A5, A7, A9 e A11.

Através da análise da cromatografia de camada delgada fica visível a conversão do óleo em ácidos graxos. Vale ressaltar que no processo de cocção do óleo já ocorre à formação de ácidos, e que na conversão do óleo em ácidos graxos uma parte do óleo já é convertida em biodiesel devido ao álcool etílico e ao hidróxido de potássio presentes na solução alcoólica da etapa de saponificação, como pode ser observado na parte superior das colunas A3 até A12.

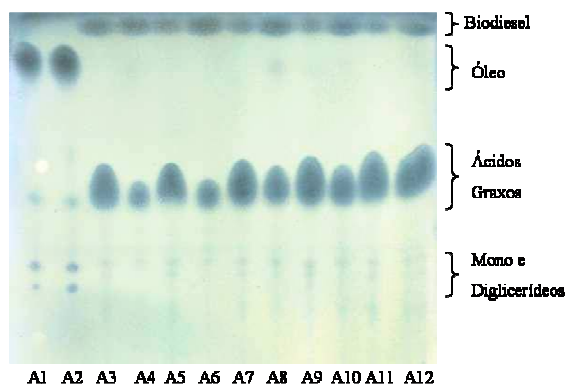


Figura 3. Cromatografia de camada delgada da conversão óleo de fritura em ácidos graxos.

As descrições das amostras analisadas na placa estão contidas na Tabela 5.

Tabela 5. Descrição das amostras contidas na placa de TLC.

Corrida	Substância	Método	Tempo (min.)
A1	Óleo de fritura – D 9:1	-	-
A2	Óleo de fritura - D 27:1	-	-
A3	Ácido graxo - D 9:1	U	5
A4	Ácido graxo - D 9:1	R	5
A5	Ácido graxo - D 9:1	U	15
A6	Ácido graxo - D 9:1	R	15
A7	Ácido graxo - D 9:1	U	30
A8	Ácido graxo - D 9:1	R	30
A9	Ácido graxo - D 9:1	U	45
A10	Ácido graxo - D 9:1	R	45
A11	Ácido graxo - D 9:1	U	60
A12	Ácido graxo - D 9:1	R	60

D 9:1 = Diluição 9μL de hexano e 1μL de amostra; D 27:1 = Diluição 27μL de hexano e 1μL de amostra;
U = Ultra-Som; R = Condensador de Refluxo.

Conclusões

Os resultados mostraram que o ultra-som acelera as reações químicas, em especial a síntese de ácidos graxos.

O óleo pós-fritura demonstrou ser uma excelente matéria prima na produção dos ácidos graxos, não somente pelo seu baixo custo, mas por constituir uma excelente opção para a produção de biodiesel por reação de esterificação, uma vez que será independente o teor de umidade e acidez, e terá facilidade de separar o glicerol dos ácidos graxos na etapa de hidrólise.

Com o modelo empírico gerado a partir da análise do planejamento experimental para a produção dos ácidos graxos assistida por ultra-som constataram-se as variáveis mais significativas para a conversão da matéria prima em ácidos graxos. Conversões com 97,3% foram obtidas, isto para concentração de KOH, principal variável significativa, de 0,3% e razão molar etanol/óleo 3:1. Vale ressaltar que para uma significância de 95% a temperatura não é uma variável significativa devido as cavitações geradas pelo ultra-som fornecerem uma grande quantidade de energia pontual, não havendo a interferência da temperatura do meio.

Em comparação com a reação submetida ao refluxo a reação assistida por ultra-som apresentou altas conversões em intervalos de tempo reduzidos. Enquanto se obtinha 50% de conversão de ácidos utilizando-se o refluxo esse valor já fora ultrapassado em apenas cinco minutos de reação em banho ultrassônico, confirmando assim o efeito catalítico promovido pelo ultra-som.

A cromatografia de camada delgada (TLC) mostrou ser um ótimo método para a confirmação da conversão do óleo em ácidos graxos para os dois métodos de reações utilizadas, uma vez que é de fácil visualização a marcação de cada substância presente na placa.

O processo descrito para a produção dos ácidos graxos utilizando ultra-som superou as expectativas obtendo-se materiais de elevada acidez, trazendo como vantagem o fato de poder ser

realizado com matérias primas de baixo valor agregado, eliminando os impasses observados com a especulação nos preços de mercado dos insumos utilizados na produção de biodiesel.

Agradecimentos

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. C. Nascentes; M. Korn; C. S. Sousa; M. A. Z. Arruda J. Braz. Chem. Soc. 2001, 12, 57.
2. M. A. U. Martines; M. R. Davolos; M. Jafelicci Júnior Química Nova 2000, 23, 251.
3. K. S. Suslick Scientific American 1989, 80.
4. K. S. Suslick, Yearbook of Science and the Future, Chicago, 1994.
5. R. S. Davidson in Sonochemistry: the uses of ultrasound in chemistry, T. S. Mason, Ed.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
6. F. F. P. Santos; L. J. B. L. Matos; S. J. M. Cartaxo; S. Rodrigues; F. A. N. Fernandes; F. P. Dias in Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2007
7. L. J. B. L. Matos; F. F. P. Santos; S. J. M. Cartaxo; S. Rodrigues; F. A. N. Fernandes in Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2007.
8. L. L. L. Rocha; J. A. Gonçalves; C. S. Mesquita; A. K. Domingos; N. C. C. Furtado; N. R. Antoniosi Filho; D. A. G. Aranda. in Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2007.