

Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura

Heterogeneous esterification of free fatty acids in waste frying oils

Carolina Fernanda Sengling Cebin¹
Talita Amabile da Silva Colonelli²
Djéssica Tatiana Raspe³
Camila da Silva^{4(*)}

Resumo

O biodiesel (ésteres de ácidos graxos) tem atraído considerável atenção como combustível renovável, biodegradável e não tóxico. Tal ponto justifica o crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias referentes à produção deste biocombustível em diversos países e no âmbito nacional. Com a grande variedade de substratos para a produção deste biocombustível, aumenta-se o interesse no estudo da reação de esterificação, como um processo prévio a transesterificação quando os substratos apresentam elevada acidez. O objetivo do presente trabalho foi investigar o processo de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) em óleos residuais de fritura, avaliando o efeito da temperatura (50, 65 e 80°C), razão molar AGL:etanol (1:20, 1:40 e 1:60) e concentração de catalisador argila KSF (5, 10 e 20% em relação a massa de AGL), mantendo-se fixo o tempo de reação em 1 hora. Os resultados obtidos demonstram que o aumento da razão molar AGL:etanol e a temperatura de reação favorece a conversão da reação, sendo que conversões na ordem de 80% dos AGL podem ser alcançadas dentro da faixa de estudo das variáveis selecionada.

Palavras-chave: ácidos graxos livres; óleos residuais de fritura; esterificação.

-
- 1 Tecnóloga em Alimentos; Universidade Estadual do Maringá, UEM, *Campus* Umuarama; Endereço: Rua Angelo Moreira da Fonseca, 1800, Zona 7, CEP: 87506-370, Umuarama, Paraná, Brasil; E-mail: carolinacebin@hotmail.com
 - 2 Tecnóloga em Alimentos, Universidade Estadual do Maringá, UEM, *Campus* Umuarama; Endereço: Rua Angelo Moreira da Fonseca, 1800, Zona 7, CEP: 87506-370, Umuarama, Paraná, Brasil; E-mail: talitamabili@hotmail.com
 - 3 Tecnóloga em Alimentos, Universidade Estadual do Maringá, UEM, *Campus* Umuarama; Endereço: Rua Angelo Moreira da Fonseca, 1800, Zona 7, CEP: 87506-370, Umuarama, Paraná, Brasil; E-mail: djessicaraspe@hotmail.com
 - 4 Dra.; Engenheira Química; Professora do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual do Maringá, UEM, *Campus* Umuarama; Endereço: Rua Angelo Moreira da Fonseca, 1800, Zona 7, CEP: 87506-370, Paraná, Brasil; E-mail: camiladasilva.eq@gmail.com (*) Autora para correspondência

Recebido para publicação em 11/01/2012 e aceito em 23/08/2012

Ambiência Guarapuava (PR) v.8 n.3 p. 901 - 908 Set./Dez. 2012 ISSN 1808 - 0251
DOI:10.5777/ambiencia.2012.05.09

Abstract

Biodiesel (fatty acid esters) has attracted considerable attention as a renewable, biodegradable and nontoxic fuel. This point explains the growing interest in developing technologies for the production of biofuel in several countries. The wide variety of substrates for the production of biofuels increases the interest in the study of the esterification reaction, as a process prior to transesterification when the substrates have high acidity. The objective of this study was to investigate the process of esterification of free fatty acids (FFA) in waste frying oils, evaluating the effect of temperature (50, 65 and 80 °C); the molar ratio FFA: ethanol (1:20, 1:40 and 1:60) and the KSF clay catalyst concentration (5, 10 and 20% over the mass of the FFA), and keeping constant the reaction time in one hour. The results show that the increasing of the molar ratio FFA: ethanol and the temperature of the reaction favor the conversion of the reaction. Within the selected range of study of variables, conversions of around 80% of FFA can be reached.

Key words: free fatty acids; waste frying oils; esterification.

Introdução

Desenvolver alternativas renováveis de energia tem se tornado necessário devido à possível escassez de combustíveis fósseis. Dentre os recursos renováveis disponíveis para produção de combustíveis alternativos, a modificação de óleos e gorduras tem sido largamente investigada e bem reportada na literatura (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000; FUKUDA et al., 2001). Uma vez, que se trata do processamento de uma fonte de energia renovável, com produção disponível em vários países e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente (RAMOS et al., 2003). Entre os processos para modificação de óleos vegetais, podemos destacar a esterificação, transesterificação e hidrólise (MA; HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001). A reação de esterificação trata-se da conversão de ácidos graxos livres (AGL) com um álcool, sendo utilizada anteriormente a transesterificação visando um chamado pré-tratamento do óleo vegetal.

Os produtos da esterificação são os ésteres de ácidos graxos e água.

O estabelecimento do Programa Brasileiro em Biodiesel, com a expectativa de disponibilidade comercial do produto ao longo do país, incentivou vários estudos em produção de biodiesel usando diferentes técnicas e uma variedade de leguminosas e fontes de origem animal. Metanol vem sendo comumente usado como nucleófilo em reações de transesterificação utilizando catalisadores químicos e enzimáticos (MA; HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; VYAS et al., 2010). Porém, no contexto Brasileiro, o etanol é uma escolha natural uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais, com uma tecnologia bem estabelecida de produção, plantas industriais com grande capacidade instaladas ao longo do país, e devido ao fato que o etanol é também um recurso renovável. Já em relação ao óleo vegetal deve-se ressaltar que o Brasil está entre os maiores produtores de óleo de soja e o mesmo até o momento apresenta-se como matéria prima

mais utilizada para obtenção de biodiesel (Portal do Biodiesel - Brasil), no entanto, recentemente intensificam-se os incentivos para a utilização de demais matérias primas visando com otimismo uma futura liderança mundial do país na produção de biodiesel e a utilização de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios e com baixo valor agregado. Dentre as quais, podemos destacar a utilização de óleos residuais de fritura (CHUNG et al., 2008; TALUKDER et al., 2009; BERRIOS et al., 2010; GAN et al., 2010; SRILATHA et al., 2010; THANH et al., 2010; CHAROENCHAITRAKOOL; THIENMETHANGKOON, 2011; CORRO et al., 2011) como matéria prima, que traz como vantagem não somente o baixo custo, mas, principalmente, a redução nos efeitos da degradação ambiental decorrente do descarte inadequado dos mesmos. Pode-se considerar, ainda, que este tipo de matéria prima não é objeto de alterações significativas e pode ser facilmente adaptado em biocombustível, pois é susceptível a reutilização (BERRIOS et al., 2010).

O óleo de fritura apresenta elevado percentual de ácidos graxos livres tornando o processo convencional a partir da transesterificação com catalisador homogêneo alcalino inviável, visto que para este processo o percentual de AGL deve ser inferior a 0,5% (MA; HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001; VYAS et al., 2010). O alto conteúdo de ácidos graxos livres ocasiona a formação de sabão, o que reduz o rendimento da reação e dificulta o processo de separação e purificação dos produtos (TALUKDER et al., 2010). Estudos recentes destacam a proposta de obtenção de ésteres de ácidos graxos em duas etapas reacionais para substratos com elevada acidez, que consistem em duas estratégias: (1) esterificação dos ácidos graxos livres e

posterior transesterificação dos triglicerídeos (BERRIOS et al., 2010; SRILATHA et al., 2010; THANH et al., 2010; CORRO et al., 2011) ou (2) hidrólise dos triglicerídeos seguida da esterificação dos ácidos graxos obtidos (MINAMI; SAKA, 2006; GAN et al., 2010; ROCHA et al., 2010; SOUSA et al., 2010; TALUKDER et al., 2010).

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a esterificação de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura por catálise heterogênea utilizando a argila comercial KSF como catalisador, avaliando o efeito das variáveis de processo temperatura, razão molar AGL:etanol e concentração de catalisador sobre a conversão da reação.

Material e Métodos

Material

Nas reações de esterificação, foram utilizados óleos residuais de fritura obtidos em restaurantes da Cidade de Umuarama (PR), os quais passaram por filtro de algodão para remoção de impurezas e foram armazenados em apenas um lote para condução das reações. O percentual de ácidos graxos livres no óleo de fritura foi determinado em 13,75%. Como catalisador utilizou-se a argila KSF (Sigma Adrich) com característica ácida e como nucleófilo álcool etílico (Merck 99,9%). As características do catalisador utilizado são apresentadas no trabalho de Zanette et al. (2011). Na etapa de titulação das amostras foram utilizados: solução de Álcool etílico/Éter Etílico 1:2 (v:v) (Vetec/Nuclear), Hidróxido de Sódio 0,1 N (Nuclear) e o Indicador Fenolftaleína (Nuclear).

Reações de esterificação e método de análise

As reações foram conduzidas em balão de três bocas acoplado a um condensador e uma chapa de aquecimento com agitação controlada em 1000 rpm. Após o tempo de reação o catalisador foi removido do meio reacional por centrifugação (15 minutos e 15000 rpm) e o meio reacional foi lavado com água destilada na temperatura de 80 °C até neutralização e o etanol não reagido foi evaporado em estufa com circulação de ar na temperatura de 80 °C. Os experimentos foram realizados considerando um delineamento fatorial com 11 ensaios com ponto central em triplicata, onde foi avaliada a influência da temperatura [T] (50 a 80 °C), razão molar (AGL:etanol) [R] 1:20, 1:40 e 1:60 e concentração de catalisador argila KSF [C] (5 a 20% (m/m em relação aos substratos) sobre a conversão da reação [X], mantendo-se fixo o tempo de contato em 1 hora. O efeito das variáveis de processo foram avaliadas usando o *software*

Statistica® 6.0 Statsoft Inc. Determinou-se o percentual de ácidos graxos livres com base ao método Ca 5a-40 (AOCS, 1998).

Resultados e Discussão

Nas reações de esterificação heterogênea, avaliou-se a conversão de ácidos graxos livres nas condições experimentais citadas anteriormente. A partir da matriz experimental, apresentada na tabela 1, determinou-se a influência das variáveis (temperatura, razão molar e concentração de catalisador) na esterificação de ácidos graxos livres utilizando como catalisador a argila KSF, mantendo-se fixo o tempo de contato em 1 hora.

A matriz codificada dos dados experimentais (tabela 1) é utilizada para análise do efeito das variáveis independentes (T, R e C) sobre a variável dependente (X), cujos dados são apresentados na tabela 2. A partir da análise dos efeitos apresentada na tabela 2 observa-se que ambas variáveis independentes apresentaram

Tabela 1. Condições experimentais e resultados para as reações de esterificação de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura.

Ensaio	T [°C]	R	C [%]	X [%]
1	-1 (50)	-1 (1:20)	-1 (5)	26,53
2	-1(50)	0 (1:40)	1 (20)	62,85
3	-1(50)	1 (1:60)	0 (10)	62,75
4	0 (65)	-1 (1:20)	1 (20)	46,71
5	0 (65)	0 (1:40)	0 (10)	74,06
6	0 (65)	1 (1:60)	-1 (5)	78,12
7	1 (80)	-1 (1:20)	0 (10)	52,3
8	1 (80)	0 (1:40)	-1 (5)	79,03
9	1 (80)	1 (1:60)	1 (20)	48,31
10	0 (65)	0 (1:40)	0 (10)	74,84
11	0 (65)	0 (1:40)	0 (10)	74,98

efeito significativo na conversão da reação ($p < 0,05$) sendo que a razão molar e a temperatura apresentaram efeito positivo e a concentração de catalisador efeito negativo. A interação entre as variáveis temperatura e concentração de catalisador, bem como razão molar e concentração de catalisador apresentaram efeito significativo e negativo sobre a conversão de ácidos graxos livres.

Tabela 2. Análise dos Efeitos das variáveis independentes sobre a conversão da reação

Variável	Efeito	p
Média	61,8618	0,000006
T	9,1700	0,001943
R	21,2133	0,000364
C	-8,6033	0,002206
T-R	-0,9000	0,276449
T-C	-27,7300	0,000479
R-C	-10,6800	0,003216

A maior quantidade de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio da reação, favorecendo a formação de ésteres, sendo o efeito favorável desta variável observado em trabalhos da literatura especializada. Utilizando ácido sulfúrico como catalisador, Berrius et al. (2007) reportam o decréscimo da acidez em óleo de girassol com o aumento da razão molar ácido oléico:metanol de 1:20 a 1:80. Os autores reportam conversões na ordem de 85% na temperatura de 60 °C, razão molar ácido oléico:metanol de 1:80, tempo de reação de 1 hora e 5% de catalisador (em relação a massa de ácido oleico). Na esterificação metálica de AGL provenientes da hidrólise enzimática de óleos residuais de fritura utilizando a resina de troca iônica Amberlyst 15 como catalisador, Talukder et

al. (2010) relatam o aumento no rendimento em biodiesel com o aumento da razão molar AGL:metanol. Obtendo em 1 hora de reação aproximadamente 20% e 99% de rendimento em razão molar de 1:1 e 1:4 respectivamente, conduzindo as reações a 60 °C e utilizando 10% (em relação à massa de AGL). Gan et al. (2010) na esterificação de AGL em óleos de fritura utilizando Sulfeto Férrico Hidratado como catalisador observaram o acréscimo no consumo de AGL na reação para a faixa de razão molar óleo: metanol de 1:6 a 1:15, obtendo 60% de conversão na temperatura de 60 °C, razão molar óleo:metanol de 1:15, tempo de reação de 1 hora e 2% de catalisador (em relação a massa de óleo).

Em relação ao efeito da variável temperatura, podemos considerar os resultados apresentados por Berrius et al. (2007), Gan et al. (2010), Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011), Corro et al. (2011) e Farag et al. (2011) onde o efeito da temperatura é similar ao relatado neste trabalho. No trabalho de Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon (2011), utilizando ácido sulfúrico como catalisador na esterificação de AGL em óleos de fritura previamente a reação de transesterificação, o aumento da temperatura de 45 °C a 55 °C favorece o rendimento em ésteres metílicos, obtendo-se aproximadamente 83% em ésteres em 1 hora de reação, razão molar óleo:metanol de 1:20, 1% de catalisador (em relação a massa de óleo) e temperatura de 55 °C. Trabalhando com óleo de fritura, Corro et al. (2011) reportam a esterificação de AGL neste substrato testando o $\text{SiO}_2(\text{HF})$ como catalisador. Os autores apresentam que a condução de reações em razão molar óleo:metanol de 1:30, 4% de catalisador (em relação a massa de óleo), tempo de 4

horas, e possível aumentar a conversão de AGL de 25% para 80% com o acréscimo da temperatura de reação de 40 °C para 70 °C. Farag et al. (2011) estudaram a esterificação de AGL em uma mistura de óleo de girassol e óleo de soja utilizando ácido sulfúrico como catalisador, apresentando que a conversão de AGL é favorecida com o aumento da temperatura de 30 °C a 60 °C, obtendo na ordem de 99% a 60 °C, razão molar óleo:metanol de 1:6, 2,5% de catalisador (em relação a massa de óleo) em 1 hora de reação.

Com base nos resultados apresentados na tabela 2, verificou-se que o aumento da quantidade de catalisador no meio reacional decresce a conversão da reação, para as concentrações selecionadas de 5% a 20% (em relação à massa de AGL). Utilizando a argila KSF/O como catalisador em reações de esterificação de ácido esteárico em etanol, os resultados de Neji et al. (2009) demonstram que o aumento da concentração de catalisador de 0,1 a 0,2% (em relação a massa de ácido esteárico) não altera a conversão obtida de aproximadamente 99% em 1 hora de reação, temperatura de 150 °C, conduzindo as reações em um reator semi-contínuo com 2 gramas de ácido esteárico, volume de 350 mL de etanol alimentado a um fluxo constante de 0,02 mol/min. Nestas mesmas condições, utilização da argila KSF conversões de aproximadamente 45% são relatadas. Farag et al. (2011) reportam que o aumento da concentração de ácido sulfúrico acima de 1,5% (em relação a massa de óleo) não influencia na conversão dos AGL. A utilização de percentuais acima de 2% de $\text{SiO}_2(\text{HF})$ não favorecem a conversão de AGL (CORRO et al., 2011). No trabalho de Gang et al. (2010) o aumento da concentração de Sulfeto Férrico Hidratado

acima de 2% (em relação a massa de óleo) decresce o rendimento da reação de 60% para 40% respectivamente para as concentrações de 2% e 4% de catalisador, em temperatura de 60 °C, razão molar óleo:metanol de 1:15 e tempo de reação de 1 hora.

Com base nos resultados apresentados na tabela 2, verifica-se que rendimentos na ordem de 80% são obtidos em temperatura de 80 °C, razão molar AGL:etanol de 1:40 e 5% de catalisador. Aumentando a razão molar AGL:etanol para 1:60 e trabalhando em temperatura de 65 °C, mantendo a quantidade de catalisador em 5%, resultados similares são obtidos. A utilização da argila KSF em reações de esterificação de AGL visando à produção de biodiesel ainda é pouco explorada na literatura. Desta forma, observado os resultados obtidos neste trabalho e os dados da literatura verifica-se a relevância dos mesmos, visto que se trata de um catalisador de baixo custo e com a possibilidade de reutilização no processo.

Conclusões

A esterificação de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura utilizando a argila comercial KSF como catalisador foi investigada. Na faixa de estudo das variáveis estudada, o incremento das variáveis razão molar AGL:etanol e temperatura aumenta a conversão dos ácidos graxos livres em ésteres etílicos. A concentração de catalisador acima de 5% (em relação à massa de AGL) desfavorece o rendimento da reação, desta forma, utilizando está concentração de catalisador verificou-se que rendimentos na ordem de 80% são obtidos em temperatura de 80 °C e razão molar AGL:etanol de 1:40, bem como em razão molar AGL:etanol para 1:60 e temperatura de 65 °C em ambos em

tempo de reação de 1 hora. Os resultados obtidos demonstram que altas concentrações de ácidos graxos livres podem ser convergidas em óleos vegetais utilizando como catalisador a argila KSF, possibilitando a utilização dos mesmos para a etapa posterior de transesterificação dos triglicerídeos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Projeto Universal 472962/2009-4) pelo suporte financeiro e a Universidade Estadual de Maringá – *Campus* Regional de Umuarama pela infraestrutura.

Referências

AOCS - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (**Method AOCS Ca 5a-40**), 5th ed., edited by WALKER, R. E. American Oil Chemists' Society, Champaign, 1998.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v.86, p.2383–2388, 2007.

BERRIOS, M.; MARTIN, M.A.; CHICA, A.F.; MARTIN, A. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. **Chemical Engineering Journal**, v.160, p.473–479, 2010.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v.92, p.112–118. 2011.

CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, v.99, p.7438–7443. 2008.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step. **Catalysis Today**, v.166, p.116–122. 2011.

FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, v.92, p.507–510, 2011.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.92, p.405–416, 2001.

GAN, S.; NG, H. K.; OOI, C. W.; MOTALA, N. O.; ANAS, M.; ISMAIL, F. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v.101, p.7338–7343, 2010.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v.85, p.2479-2483, 2006.

PORTAL DO BIODIESEL. **Biodiesel**. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br>. Acesso em: jan. 2012.

RAMOS, L.P.; KUCEK, K.T.; DOMIGOS, A.K.; WILHEIM, H.M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biociência & Desenvolvimento**, v.31, p.27-37, 2003.

ROCHA, L.L.L.; RAMOS, A.L.D.; FILHO, N.R.A.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A.; ARANDA, D.A.G. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v.7, p.571-578, 2010.

SOUSA, J.S.; OLIVEIRA, E.A.C.; FREIRE, D.M.G.; ARANDA, D.A.G. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis, B**, v.65, p.133-137, 2010.

SRILATHA, K.; ISSARIYAKUL, T.; LINGAIAH, N.; SAI PRASAD, P. S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. K. Efficient Esterification and Transesterification of Used Cooking Oil Using 12-Tungstophosphoric Acid (TPA)/Nb₂O₅ Catalyst. **Energy & Fuels**, v.24, p.4748-4755, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.4, p.111-133, 2000.

TALUKDER, M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification. **Energy & Fuels**, v.24, p.2016-2019, 2010.

THANH, L.T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. **Bioresource Technology**, v.101, p.5394-5401, 2010.

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of Fatty Acids with Short-Chain Alcohols over Commercial Acid Clays in a Semi-Continuous Reactor. **Energies**, v.2, p.1107-1117, 2009.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, v.89, p.1-9, 2010.

ZANETTE, A.F.; BARELLA, R.A.; PERGHER, S.B.C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; SILVA, E.A.; OLIVEIRA, J.V. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil