

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA, RAZÃO MOLAR (ÓLEO DE SOJA/ETANOL) E TIPO DE ÓLEO DE SOJA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

INFLUENCE OF TEMPERATURE, MOLAR RATIO (SOYBEAN OIL/ETHANOL) AND TYPE OF SOYBEAN OIL ON TRANSESTERIFICATION REACTION

Thiago Bezerra Taketa¹
Marisa Zanon Ferreira¹
Maria Carolina Sérgio Gomes¹
Nehemias Curvelo Pereira¹

Resumo. O Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão (diesel), exigindo pouca ou nenhuma modificação do motor. É um combustível de fácil uso, biodegradável, atóxico e essencialmente livre de enxofre e compostos aromáticos. Na reação de transesterificação de óleos vegetais, um triglicérido reage com um álcool na presença de um ácido ou base fortes, produzindo ésteres monoalquilados de ácidos graxos, além de glicerol. Neste trabalho, foi estudada a transformação de óleo de soja em biodiesel por meio de catálise básica, avaliando as melhores condições para a reação acerca da temperatura (30, 45 e 60 °C), a razão molar de etanol (1:6 e 1:9, óleo de soja:etanol) e o tipo de óleo de soja (bruto e degomado). A partir dos resultados verificou-se que a formação de biodiesel é favorecida quando a reação é conduzida a temperaturas mais baixas, utilizando óleo degomado e quando a razão molar óleo:etanol é de 1:9.

Palavras-chave. Biodiesel. Óleo de soja. Reação de transesterificação.

Abstract. Biodiesel is a clean burning alternative fuel, produced from renewable resources. It can be used in compression-ignition (diesel) engines with little or no modifications. Biodiesel is simple to use, biodegradable, nontoxic, and essentially free of sulfur and aromatics. In the transesterification of vegetable oils, a triglyceride reacts with an alcohol in the presence of a strong acid or base, producing a mixture of fatty

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá.

* Correspondência devem ser endereçadas para Av. Colombo 5790, Bloco D90, CEP 87020-900 Maringá, PR, Brasil. E-mail: mcarolinagomes@yahoo.com.br.

acids alkyl esters and glycerol. In this work, the transformation of soybean oil in biodiesel, through base-catalyzed, was studied. The stages of this work consisted of determining the better parameters to the transesterification reaction, evaluating temperature (30, 45 and 60 °C), the molar ratio of ethanol (1:6 and 1:9 - soybean oil:ethanol) and the kind of soybean oil (brute and degummed). From results we observed that the formation of biodiesel is favored when the reaction is carried out at lower temperatures, using degummed oil and when the molar ratio oil:ethanol is 1:9.

Keywords: Biodiesel. Soybean oil. Transesterification reaction.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível alternativo constituído de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais (Knothe *et al.*, 2006). Aspectos como o aumento excessivo do uso de derivados de petróleo e a redução de emissões de gases poluentes impulsionaram a discussão sobre o uso desse biocombustível (Pousa *et al.*, 2007).

O biodiesel apresenta vantagens em relação ao diesel de petróleo: é biodegradável, não-tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil às peças dos motores e seu uso proporciona vantagens ambientalmente positivas, como a redução nas emissões de CO₂, CO, hidrocarbonetos e material particulado. Pelas características físico-químicas muito próximas às do diesel, o biodiesel pode ser utilizado, puro ou em misturas com óleo diesel, em motores do ciclo diesel sem necessitar qualquer modificação (Van Gerpen, 2005).

O processo mais utilizado para formação de biodiesel é a transesterificação, em que um triacilglicerol (presente em óleos e gorduras) reage com um álcool de cadeia curta (*e.g.* metanol ou etanol), na presença de um catalisador, produzindo biodiesel e glicerol como subproduto (Van Gerpen, 2005). Após a reação, o glicerol deve ser removido do meio. Um alto teor de glicerol livre no biodiesel causa problemas no armazenamento e no sistema de injeção de combustível, corrosão nos motores e emissão de substância tóxica durante a queima. Devido à baixa solubilidade do glicerol nos ésteres, esta separação é, normalmente, realizada por decantação ou centrifugação. No entanto, a utilização da rota etílica na produção do biodiesel dificulta a separação, já que os ésteres etílicos apresentam maior afinidade ao glicerol (Van Gerpen, 2005; Ferrari *et al.*, 2005).

Mesmo sendo favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de complicações: carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas. As causas destes problemas foram atribuídas à polimerização dos triglicerídeos, pelas ligações duplas, que conduzem à formação de depósitos. Do mesmo modo, a baixa volatilidade e a alta viscosidade são características que prejudicam a utilização direta de óleos vegetais como combustíveis (Knothe e Steidley, 2005).

O biodiesel é o produto da reação de transesterificação (Figura 1), quando um álcool de cadeia curta reage com um triglicerídeo para formar glicerol (glicerina) e ésteres de cadeias longas de ácidos graxos, com características semelhantes ao diesel mineral. Biodiesel também pode ser produzido a partir de ácidos graxos de cadeia longa.

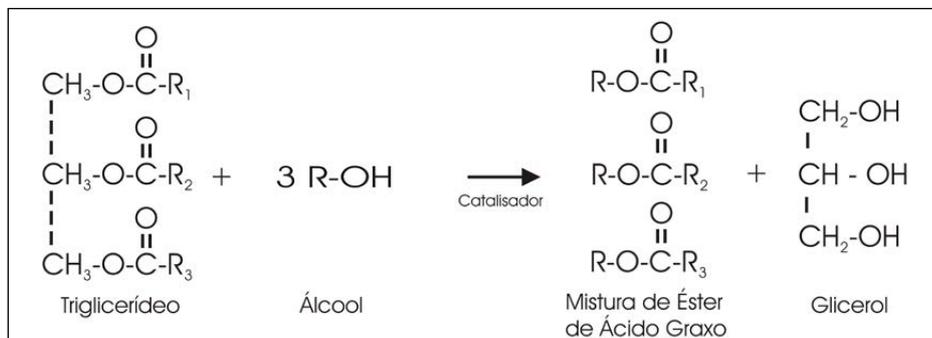


Figura 1. Transesterificação de óleo vegetal com álcool primário, produzindo ésteres alquílicos e glicerol.

Na figura acima, R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias longas de átomos de carbonos e hidrogênios, também chamadas cadeias de ácidos graxos. Nesta reação, são necessários três mols de álcool por cada mol de triglicerídeo. Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado (Ma e Hanna, 1999).

A literatura aponta que a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (Rabelo, 2001).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico (Ma e Hanna, 1999). Porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH (Ferrari *et al.*, 2005; Conceição *et al.*, 2005).

É importante referir que, apenas os álcoois simples tais como o metanol, etanol,

propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação (Nye *et al.*, 1983; Freedman *et al.*, 1984). O metanol é geralmente utilizado na transesterificação por ser mais barato e por possuir cadeia carbônica mais curta e maior polaridade, que tornam mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Contudo, a utilização de etanol anidro pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e possui baixa toxicidade. No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etílica é a grande oferta desse álcool em todo o território.

Após a reação de transesterificação, a mistura final é composta por ésteres alquílicos, álcool residual, glicerol e catalisador, além de mono, di e triglicerídeos, que são os produtos intermediários da reação (Van Gerpen, 2005). Ocorre, então, a formação de duas fases. A fase mais pesada é composta por glicerina bruta, impregnada do excesso utilizado de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas. Na separação das fases, dois processos são comumente utilizados: decantação e centrifugação.

O objetivo deste trabalho foi o estudo dos parâmetros envolvidos na reação

de transesterificação etílica de óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando como catalisador o hidróxido de sódio.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados óleo de soja bruto e degomado fornecidos pela Cocamar de Maringá e álcool etílico anidro proveniente da destilaria Cocafé de Astorga. O catalisador utilizado foi NaOH na forma de micropérolas de uso comercial (Biotec). Os equipamentos utilizados na condução da reação foram: Agitador Quimis, banho termostático Fisatom 802, evaporador rotativo Quimis, balança analítica SCIENTCH SA210 e balança semi-analítica Gehaka BG 4000.

Reação de transesterificação: Primeiramente, foi feita a dissolução do catalisador no álcool etílico anidro, e, então, adicionados ao óleo de soja. Tanto para o óleo bruto quanto para o degomado, foram feitas reações nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C e, também, a razão molar de álcool na proporção 1:6 e 1:9 (óleo de soja : álcool anidro). Essa mistura foi agitada por uma hora. O aquecimento era mantido pelo banho termostático. Logo no início da agitação, a mistura reacional se tornava mais escura, indicando a quebra das moléculas de triglicérides e, conseqüentemente, a diminuição da viscosidade da mistura. A temperatura do sistema foi monitorada constantemente.

Após o término da reação, a mistura reacional foi submetida a um evaporador rotativo na temperatura de 78 °C para a re-

cuperação do álcool. Após a evaporação do álcool, a mistura era colocada em um funil de separação e deixada em repouso por 16 horas, tempo necessário para a definição e posterior separação das fases do sistema. A fase mais densa correspondia à glicerina obtida como produto da reação. A fase mais leve era composta pelo biodiesel formado na reação de transesterificação.

Após a separação das fases, foram feitas duas lavagens do biodiesel com a adição de 100 g de água. Nesta etapa de separação, a fase mais leve correspondia à água e os resíduos indesejados da reação, enquanto a fase mais pesada correspondia ao biodiesel lavado. O biodiesel úmido foi novamente colocado no evaporador rotativo na temperatura de 80° C para que a água remanescente do processo de separação fosse evaporada.

Teor de glicerol livre: O teor de glicerol livre no permeado foi determinado por meio de uma metodologia modificada, baseada no método oficial da AOCS (American Oil Chemists Society) para análise de glicerol livre em óleos e gorduras (Ca 14-56), sugerida por Dantas (2006).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

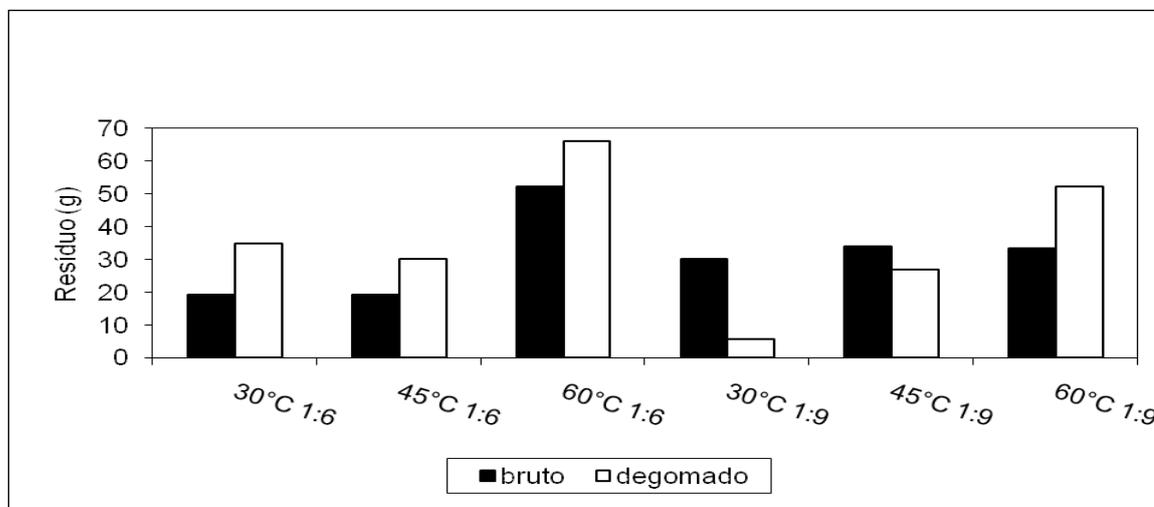
A Tabela 1 mostra a quantidade de biodiesel seco obtido e de resíduo gerado em cada ensaio, bem como a quantidade da glicerina formada (produto secundário). Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

Tabela 1. Massa de biodiesel e glicerol obtidos na reação de transesterificação e o respectivo desvio-padrão (DP).

Condições da Reação	Biodiesel Seco (g)		Glicerol (g)	
	Média	DP	Média	DP
30°C 1:6 bruto	145	11	64	4
45°C 1:6 bruto	123	20	78	29
60°C 1:6 bruto	86	28	82	26
30°C 1:9 bruto	158	5	57	2
45°C 1:9 bruto	141	37	60	6
60°C 1:9 bruto	122	35	69	16
30°C 1:6 deg.	125	38	60	4
45°C 1:6 deg.	117	30	80	10
60°C 1:6 deg.	79	15	75	13
30°C 1:9 deg.	160	7	53	9
45°C 1:9 deg.	137	10	61	3
60°C 1:9 deg.	131	4	62	7

Os resultados mostram que a maior quantidade em massa de biodiesel foi obtida nos ensaios conduzidos à temperatura de 30°C. Com relação à proporção de álcool, de uma forma geral, verifica-se que quanto maior o excesso do mesmo, maior a massa de biodiesel obtida. Tal fato é justificado pelo deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do produto desejado, no caso, o biodiesel. Com relação ao óleo de soja utilizado, os melhores resultados foram obtidos com a utilização do óleo bruto.

Os valores de massa resíduo obtidos são mostrados no gráfico da Figura 2. As reações que apresentaram a menor formação de biodiesel foram aquelas que geraram mais resíduos. Isso porque o resíduo era composto principalmente pelos reagentes não convertidos do processo. A massa de resíduo apresentada mostra a quantidade de glicerina que não pôde ser separada no processo de decantação, a massa do catalisador e também da água residual utilizada para a lavagem do biodiesel.

**Figura 2.** Resíduo gerado na reação de transesterificação.

Para a avaliação do desempenho de cada ensaio, foi calculado o rendimento médio para cada uma das condições de reação, de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Rendimento Médio \%} = \frac{\text{massa de biodiesel seco (g)}}{\text{massa de óleo de soja (g)}} \times 100\%$$

A Figura 3 mostra o rendimento médio para cada condição operacional analisada.

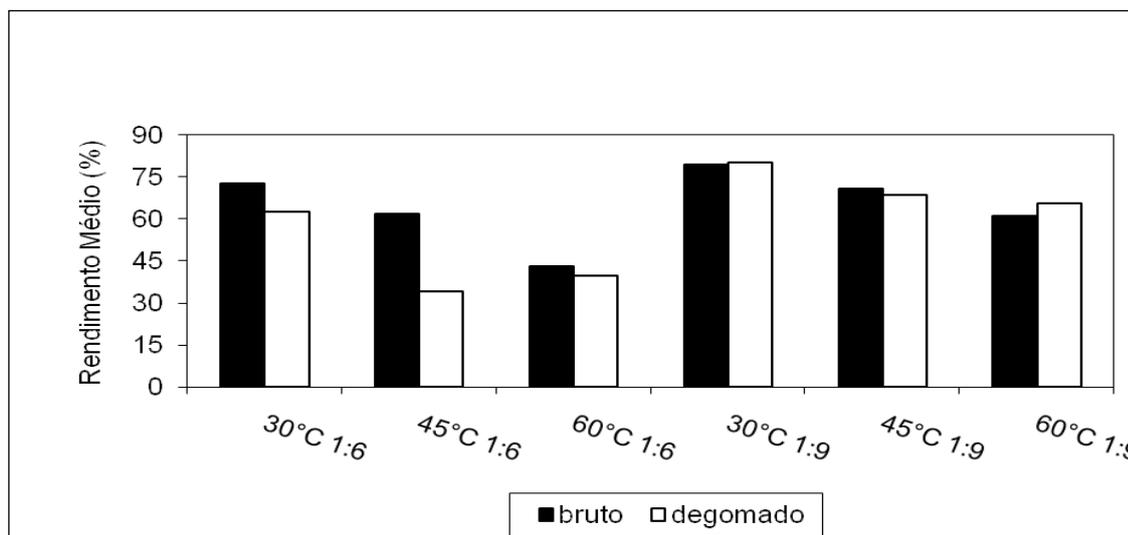


Figura 3. Rendimento médio da reação.

Os resultados obtidos demonstram que o maior rendimento, 79,8%, foi obtido na reação feita com o óleo degomado a 30 °C utilizando-se álcool na proporção de 1:9 (óleo:álcool). Já as reações conduzidas em temperaturas mais elevadas apresentaram menores rendimentos, possivelmente devido à alta volatilidade do etanol, o que não favorecia a formação dos produtos da reação.

Considerando todos os parâmetros, a reação feita a 30°C com óleo degomado razão molar óleo:etanol de 1:9 apresentou o melhor resultado. Além de apresentar o maior valor em massa de biodiesel seco obtido, para esta condição verificou-se a menor massa de resíduo gerada no processo de lavagem.

As reações realizadas a 60° C apresentaram os menores rendimentos. Para esta temperatura, a evaporação do álcool era favorecida, devido a sua alta volatilidade. Como uma menor quantidade de álcool estava disponível para a conversão dos reagentes em produtos, a quantidade biodiesel formado foi menor quando comparada às outras condições de reação. Por consequência, a recuperação de álcool foi menor para

esta temperatura, já que as perdas em massa do mesmo ocorreram durante o processo de agitação da mistura reacional.

Além disso, provocar um aumento da temperatura pode favorecer reações paralelas que levam à saponificação dos triglicerídeos, ocasionando a redução do rendimento em ésteres. Soma-se a isso o fato de que o óleo utilizado apresenta caráter ácido e a presença de hidróxido de sódio no meio pode fazer com que ocorra a neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo, prejudicando a reação de transesterificação. Já o aumento da razão molar fez com que o equilíbrio fosse deslocado para a formação dos ésteres etílicos, minimizando o efeito negativo da operação em altas temperaturas (Gomes *et al.* 2011). Assim, reações com maior razão molar óleo:etanol apresentaram maior rendimento percentual de biodiesel.

Para cada condição analisada, foi realizada a análise de glicerina livre seguindo metodologia modificada com base no método oficial da AOCS e os resultados da concentração de glicerina livre nas amostras de biodiesel seco (%mássico) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Percentual de Glicerina após decantação

Condição	C% média de Glicerina	DP
30°C 1:6 bruto	0,2974	0,0019
45°C 1:6 bruto	0,2927	0,0017
60°C 1:6 bruto	0,2969	0,0038
30°C 1:9 bruto	0,2965	0,0044
45°C 1:9 bruto	0,2966	0,0022
60°C 1:9 bruto	0,2987	0,0013
30°C 1:6 degomado	0,2971	0,0034
45°C 1:6 degomado	0,2952	0,0025
60°C 1:6 degomado	0,3030	0,0077
30°C 1:9 degomado	0,2970	0,0035
45°C 1:9 degomado	0,2963	0,0011
60°C 1:9 degomado	0,2951	0,0040

Os valores de concentração de glicerina na Tabela 2 indicam a quantidade de glicerina que não foi separada pelo processo de decantação e que não pôde ser removida do biodiesel por meio das lavagens feitas com água destilada. Os resultados mostram que a concentração de glicerol no biodiesel seco, independente das condições do meio reacional, visto que os valores obtidos são muito próximos de 0,3%,

A Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2008), na especificação do biodiesel B100, estabelece a quantidade máxima permitida de glicerina livre no biodiesel de 0,02% em massa. As concentrações de glicerina presentes no biodiesel seco mostraram que o biodiesel produzido não atendeu as especificações da ANP, necessitando um processo de separação alternativo, como o uso de membranas cerâmicas (Gomes *et al*, 2011),

CONCLUSÕES

Analisando os ensaios realizados, verifica-se que o rendimento da reação aumenta com a diminuição da temperatura de operação. Com isso, reações realizadas a 30°C apresentaram maiores valores em mas-

sa de biodiesel seco. Com relação ao excesso de álcool, as reações com estequiometria de 1:9 (óleo:álcool) apresentaram maior rendimento. O excesso favorece o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de biodiesel. Além disso, para estas condições verificou-se a menor formação de glicerina e também a menor massa de resíduo gerada no processo de lavagem,

O melhor resultado foi verificado para reações com óleo degomado, a 30 °C e razão molar 1:9 (óleo:álcool). O percentual de glicerol livre no biodiesel seco foi de \approx 0,3% para todos os ensaios,

Para a temperatura de 60 °C, a evaporação do álcool era favorecida, devido a sua alta volatilidade. Como uma menor quantidade de álcool estava disponível para a conversão dos reagentes em produtos, a quantidade de biodiesel formado foi menor quando comparada às outras condições de reação,

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Dados Estatísticos, disponível em <http://www.anp.gov.br>, acesso em 30/01/2008,

- CONCEIÇÃO, M, M.; CANDEIA, R, A.; DANTAS, H, J.; SOLEDADE, L, E, B.; FERNANDES, V, J.; SOUZA, A, G, Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel, *Energy & Fuel*, 19: 2185 - 2188, 2005,
- DANTAS, M, B, *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho*, João Pessoa: UFPB, 2006, 43p, Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 2006,
- FERRARI, R,A,, OLIVEIRA, V,S, & SABIO, A, Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, 28: 19 - 23, 2005,
- FREEDMAN, B,, PRYDE, E, H, & MOUNTS, T, L, *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils*, *Journal American Oil Chemists Society*, 61 (10): 1638 - 1643, 1984,
- GOMES, M,C,S,G,, ARROYO, P, A, & CURVELO, N,P, Biodiesel production from degummed soybean oil and glycerol removal using ceramic membrane, *Journal of Membrane Science*, 378: 453 - 461, 2011,
- KNOTHE, G, & STEIDLEY, K,R,, Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel: The origin of biodiesel lubricity, *Energy and Fuels*, 19: 1192-1200, 2005,
- KNOTHE, G,, VAN GERPEN, J,, KRAHL, J, & RAMOS, L,P, *Manual de biodiesel*, São Paulo: Edgard Blücher, 2006,
- MA, F,; HANNA, A, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70: 1-15, 1999
- NYE, M, J,; WILLIAMSON T,W,; DESHPANES, E,; SCHRADER J, H,; SNIVELY, W, H,; YURKEWICH T, P,; FRENCH C, L, Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60 (8): 1598 - 1601, 1983,
- POUSA, G,P,A,G,, SANTOS, A,L,F, & SUAREZ, P,A,Z, History and policy of biodiesel in Brazil, *Energy Policy*, 35: 5393 - 5398, 2007,
- RABELO, I, D,; *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura*, Curitiba: CEFET-PR, 2001, Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Centro Federal de Educação Tecnológica, 2001,
- VAN GERPEN, J, Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, 86: 1097 - 1107, 2005.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, à Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro, Agradecemos à Cocamar de Maringá e à destilaria Cocafé, de Astorga, pela doação de óleo de soja e etanol, respectivamente, utilizados para o desenvolvimento deste trabalho,