



SICITE

XVII

SEMINÁRIO
DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
E TECNOLÓGICA DA UTFPR

SÍNTESE DE BIODIESEL METÍLICO A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA RESIDUAL UTILIZANDO CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA

AMORIM, Thaís. M.¹ [PROEXT/MEC-SESu], CANESIN, Edmilson A.²,
SOUZA, Nilson E.³, SUZUKI, Rúbia M.², TONIN, Lilian T. D.²

¹ COPEQ – Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos

² COLIQ – Coordenação do Curso de Licenciatura em Química

³ UEM/DQI – Programa de Pós-Graduação em Química
Câmpus Apucarana

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Rua Marçílio Dias 635, Apucarana – PR CEP 86812-460

thaismarquesamorim@gmail.com, edmilsoncanesin@utfpr.edu.br, nesouza@uem.br,
rubiasuzuki@utfpr.edu.br, liliandusman@utfpr.edu.br

Resumo – Neste trabalho realizou-se a síntese do biodiesel metílico a partir de óleo de soja residual de frituras utilizando transesterificação por catálise ácida seguida por catálise básica. O procedimento foi adotado com o objetivo de evitar a saponificação que ocorre nas catálises básicas dos ácidos graxos livres que estão presentes no óleo usado, onde a acidez pode alcançar valores de 76 mg KOH g^{-1} . Os ácidos graxos presentes no óleo usado foram quantificados por CG-FID, utilizando um método tradicional de transesterificação, onde observou-se uma sensível alteração na composição química, com diminuição da concentração dos ácidos graxos *trans* e poli-insaturados, aumento dos ácidos graxos saturados e mono saturados. Após a síntese do biodiesel foram avaliadas algumas propriedades físicas como densidade, pontos de fulgor e combustão, viscosidade, índice de iodo, acidez e umidade. A maioria dos parâmetros avaliados atendeu os padrões da Agência Nacional de Petróleo (ANP), com exceção da umidade e da acidez.

Palavras-chave: Biodiesel; Catálise básica; Óleo de soja; Cromatografia gasosa.

Abstract - In this work the synthesis of methyl Biodiesel from soybean oil using residual frying transesterification by acid catalysis followed by another reaction with base catalysis. The procedure was adopted in order to avoid saponification, which occurs in basic catalysis, free fatty acids that are present in used oil, and even reach values of 76 mg KOH g^{-1} . The fatty acids present in the used oil were quantified by GC-FID using a traditional method of transesterification, where there was a significant change in chemical composition, with decreased concentration of trans fatty acids and polyunsaturated and increased saturated fatty acids and mono saturated. After synthesis of biodiesel were evaluated some physical properties such as density, Flashpoints and combustion, viscosity, iodine value, acidity and moisture, and most of the parameters evaluated met the standards of the National Petroleum Agency (ANP), except for the humidity and acidity.

Keywords: Biodiesel; Basic catalysis; Soybean oil; Gas chromatography.

INTRODUÇÃO

Segundo a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM), biodiesel é um combustível constituído de ésteres de monoalquil de ácidos graxos de cadeias longas

derivados de óleos vegetais ou gordura animal, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751 [1].

Com a certeza de que as fontes de petróleo têm a tendência de se tornarem cada vez mais escassas e um natural aumento do preço do petróleo bruto tornará seus derivados cada vez mais caros, a busca por formas alternativas não deve encontrar fronteiras nem desculpas para seu desenvolvimento e sim a cada dia trazer novidades nas metodologias de produção [2].

Fontes alternativas que sejam capazes de suprir as necessidades energéticas da população, sem colocar o futuro do planeta em risco, são objeto de pesquisa de muitos setores da ciência, e o biodiesel vem fazendo parte desta solução. É um produto biodegradável, não é tóxico, pode ser produzido a partir de diversas fontes de energia renováveis, como óleos vegetais de baixo valor comercial, através de reações de transesterificação, sendo menos nocivo para o ambiente do que o óleo diesel a base de petróleo [3].

Temos uma alternativa bastante útil unindo dois fatores citados, um combustível alternativo e de fonte renovável com o aproveitamento de um resíduo gerado pelo próprio conforto da sociedade.

A reação de transesterificação ocorre quando um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico, que resulta em uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol.



Figura 01: Equação geral de reação de transesterificação para um triacilglicerídeo.
Fonte: Química Nova vol.30, n.5, 2007.

Neste trabalho obtiveram-se ésteres metílicos para uso como biodiesel a partir de amostras de óleos de soja de uso doméstico recolhidos em residências através de um projeto desenvolvido em escolas municipais da cidade de Apucarana – Paraná.

METODOLOGIA

Para identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes foram selecionadas duas amostras de óleo de soja, uma amostra de óleo residual, e outra de óleo de soja novo, realizada para efeito de comparação com dados da literatura, e avaliar a resposta do detector e condição do padrão interno. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo a gás CP-3380 (Varian, EUA), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida CP-7420 (100m, 0,25mm e 0,25µm i.d, 100% cianopropil ligado, Varian, EUA). As vazões dos gases foram de 1,4 mL.min⁻¹ para o gás de arraste (H₂); 30 mL.min⁻¹ para o gás de auxiliar (N₂) e 30 e 300 mL.min⁻¹ para o gás H₂ e para o ar sintético da chama, respectivamente. A razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/80, as temperaturas do injetor e detector foram 235°C. A temperatura da coluna foi de 170°C por 6min., sendo então elevada para 230°C a uma taxa de 3°Cmin⁻¹, permanecendo nesta temperatura por 2min. O tempo total de análise foi de 28 minutos. As áreas dos picos foram determinadas pelo software Star (Varian). As injeções foram realizadas em triplicatas em volumes de 1µL. A

identificação dos ácidos graxos foi baseada na comparação dos tempos de retenção com os dos ésteres metílicos das misturas padrão contendo os isômeros geométricos dos ácidos linoléico (Sigma) e alfa-linolênico e nos valores de comprimento equivalente da cadeia (ECL), e as quantificações foram efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanato de metila (23:0)[4].

O método utilizado para a obtenção do biodiesel foi a transesterificação ácida e básica de óleos residuais de soja, em duas etapas distintas. Na catálise ácida, onde, inicialmente os óleos foram submetidos a reação, em razão molar 6:1 com metanol, no qual os catalisadores, ácido sulfúrico, cloreto de alumínio e cloreto de amônia foram dissolvidos. Nesta etapa os óleos permaneceram a uma temperatura de 55°C sob agitação de 1200rpm durante 3h em reação sob refluxo. Após a reação, o sistema permaneceu em repouso para a decantação da glicerina, que foi separada em funil de decantação. Após esta etapa submeteu-se a mistura de ésteres a uma catálise básica, usando NaOH 1% (m/v) como catalisador, razão molar de metanol 3:1, a uma temperatura de 55°C sob agitação de 1200rpm durante 20min sob refluxo.

Após a reação e decantação da glicerina e excesso do metanol, submeteu-se a mistura de ésteres à lavagem com uma mistura de 30% do volume do biodiesel de hexano, e o mesmo volume de água por duas vezes. Após todas as lavagens e decantações, fez-se a recuperação do hexano em evaporador rotativo e filtração do biodiesel obtido com sulfato de sódio. Para se verificar a qualidade do biodiesel fez-se o estudo de algumas propriedades físico-químicas[3] tais como a densidade; viscosidade a 20°C; viscosidade a 40°C; ponto de fulgor; ponto de combustão; índice de iodo e umidade segundo Karl Fisher.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizada a quantificação dos ésteres metílicos de uma amostra de óleo de soja novo e residual (Tabela 01), utilizando um método conhecido da literatura [5], para efetuar uma comparação do efeito de altas temperaturas sobre a composição química dos ésteres metílicos que compõem o biodiesel. Observou-se uma sensível diminuição dos ácidos graxos poliinsaturados (em torno de 10%), um aumento significativo dos ácidos graxos monoinsaturados (acima de 20%) e um aumento na concentração dos ácidos graxos saturados (acima de 15%).

Tabela 1. Concentração dos ésteres metílicos em mg.g^{-1} de amostra \pm desvio padrão obtidos em óleo de soja novo e residual através do método Bannon, *et al.*[5], de esterificação.

| EMAG | Óleo de soja novo | Óleo de soja residual |
|--------------------------|-------------------|-----------------------|
| Σ AGS | 148 \pm 4 | 171 \pm 5 |
| Σ AGM | 256 \pm 4 | 308 \pm 6 |
| Σ AGP | 522 \pm 5 | 466 \pm 3 |
| Σ AG <i>trans</i> | 11,7 \pm 4,8 | 3,65 \pm 0,15 |
| Total* | 926 \pm 8 | 945 \pm 13 |

*Soma dos AGS, AGM, AGP. Os AG *trans* estão incluídos em AGM e AGP.

Pode-se considerar que essas alterações em parte beneficiam a qualidade do produto final, como a diminuição dos ácidos graxos poliinsaturados (AGP), que irá melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel, em função de menor número de insaturações, que pode ser confirmada pelo índice de iodo abaixo de 100 mg I_2 100g^{-1} (Tabela 2). A presença de

maior quantidade de ácidos graxos monoinsaturados (AGM) melhora a viscosidade do biodiesel e conseqüentemente sua pulverização na câmara de combustão. Já o aumento da concentração dos ácidos graxos saturados (AGS) pode causar turbidez, em baixas temperaturas, e até formação de precipitados, em função da solidificação desses ésteres, devido ao seu menor ponto de fusão, porém aumenta seu ponto de fulgor.

Os parâmetros de qualidade, bem como suas características físico-químicas foram determinados de acordo os métodos estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A tabela 2 apresenta os valores médios das análises realizadas em 6 amostras de óleos residuais de origem doméstica juntamente com seus respectivos desvios. Os parâmetros de densidade, viscosidade, ponto de fulgor e índice de iodo se encontram dentro das especificações determinadas pela ANP. Importante destacar que índice de iodo muito elevado, indica muitas insaturações que diminuem sensivelmente a estabilidade do biodiesel e impedem seu armazenamento por longos períodos, inclusive a norma européia (EN 14214) impede a comercialização se este índice for superior a 120 mg I₂ 100g⁻¹. A umidade está acima do permitido, mas pode ser corrigida, acrescentando mais uma etapa no processo de purificação, que seria a inclusão de um processo de centrifugação antes de efetuar a filtração com o sulfato de sódio anidro.

Em relação à acidez, que também se encontra acima do valor máximo determinado pela ANP, pode-se dizer que o resultado é satisfatório, pois os óleos residuais utilizados na produção do biodiesel apresentavam acidez de até 76 mg KOH g⁻¹. Este foi o motivo de se optar pela catálise ácida como primeira etapa de transesterificação, pois com acidez tão elevada, quando se tenta transesterificar diretamente usando catálise básica, os resultados não são satisfatórios, em função da saponificação imediata que ocorre com os ácidos graxos livres. Já a catálise ácida previamente realizada, mostrou uma melhora significativa na qualidade do produto final.

Tabela 2. Resultados das análises físico-químicas realizadas em biodiesel metílico.

| Parâmetro Avaliado | Valores Determinados | Referência ANP |
|--|----------------------|----------------|
| Densidade (g cm ⁻³) | 0,886 ± 0,002 | 0,850 a 0,900 |
| Viscosidade (mPa.s) a 20°C | 5,76 ± 0,21 | - |
| Viscosidade (mPa.s) a 40°C | 4,05 ± 0,015 | 3,0 a 6,0 |
| Ponto de fulgor (°C) | 140,3 ± 6,6 | Mínimo de 100 |
| Ponto de combustão (°C) | 186,3 ± 1,5 | - |
| Índice de Iodo (mg I ₂ 100g ⁻¹) | 95,97 ± 1,03 | Anotar |
| Acidez (mg KOH g ⁻¹) | 2,99 ± 0,64 | 0,50 |
| Umidade segundo Karl Fisher (%) | 0,23 ± 0,04 | 0,05 |

CONCLUSÕES

Os óleos residuais apresentam algumas variações na sua composição química dos ácidos graxos de acordo com a análise cromatográfica, mas podem ser utilizados na produção de biodiesel utilizando catálise ácida prévia. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que este processo para obtenção de biodiesel metílico foi eficiente, pois a maioria dos valores determinados está dentro dos padrões da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Deve-se entender que a reação mais longa durante a catálise ácida e o fato de submeter o óleo a dois processos reacionais, com certeza elevam o custo de produção. Porém pode-se prever uma compensação financeira no menor custo da matéria-prima, pois os óleos residuais são muitas vezes descartados ou comercializados a valores muito baixos e o que é mais importante, o prejuízo ambiental é reduzido quando cada litro de óleo usado deixa de ser descartado incorretamente no ambiente.

AGRADECIMENTOS

Proext – MEC/SESU - Ministério da Educação e Ministério das Cidades. UEM.

REFERÊNCIAS

- [1]MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999.
- [2]JUTPUTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANIPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61–66, 2006.
- [3]LOBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S.C.. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, 32, 1596-1608, 2009.
- [4]VISENTAINER, J.V.;FRANCO, M.R.B. Ácidos graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação. São Paulo. Varela, p.11-17, 99-119, 2006.
- [5]BANNON, C. D.; BREEN, G. J.; CRASKE, J. D.; HAI, N. T.; Harper, N. L. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide-catalysed methanol of fats and oils. *Journal of Chromatography*, 247, 71-89, 1982