

RENDIMENTO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL

PIGHINELLI, A.L.M.T¹, PARK, K. J., RAUEN, A. M.², MACIEL, A.J.S. , ANTONIASSI, R.³

¹ Faculdade de Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas – SP, (19) 3788-1076 – email: annalets@agr.unicamp.br

² Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, Campinas - SP

³ EMBRAPA Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro - RJ

**Escrito para apresentação no
XXXV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola
31 de julho a 4 de agosto de 2006 – João Pessoa - PB**

RESUMO: A cadeia de produção de biodiesel começa a se destacar no Brasil, principalmente após a política nacional que autoriza a sua adição ao diesel. Por se tratar de um novo combustível, há a necessidade de explorar toda a cadeia de produção (plantio de oleaginosas, extração dos óleos e reações químicas) levantando dados e informações para otimizar o processo de produção. O biodiesel foi obtido por transesterificação, de acordo com uma metodologia simples encontrada na literatura. Foi obtido 92% de rendimento médio em ésteres, calculado por balanço de massa em relação ao total de óleo de girassol utilizado. Esse valor é similar ao encontrado na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, óleo vegetal, etanol.

TRANSESTERIFICATION REACTION RATE OF SUNFLOWER OIL

ABSTRACT: The biodiesel's production starts to detach in Brazil, especially after the national politics that authorizes its addition to diesel. Dealing with a new fuel, it is necessary to explore all the chain production (oilseeds cultivation, extraction of oils and chemical reactions) obtaining data and information to optimize the production process. Biodiesel was gotten by transesterification, in accordance with a simple methodology found in literature. The 92% average rate in terms of ester was obtained, calculated by mass balance referred to the total of sunflower oil used. This result is similar to those found on literature.

KEYWORDS: biodiesel, vegetal oils, ethanol.

INTRODUÇÃO: As atividades agrícolas, industriais, residenciais e comerciais necessitam de alguma fonte de energia, em quantidade e qualidade necessárias para o bom desenvolvimento de suas tarefas. Os combustíveis fósseis, como o petróleo, constituem uma grande parte destas fontes energéticas, porém apresenta uma série de desvantagens ambientais e econômicas. Para minimizar esses impactos, o país tem investido em tecnologias alternativas de fornecimento de energia, como o biodiesel. Esse combustível é obtido pela transesterificação, que consiste em uma reação química de uma gordura ou óleo (triglicerídios) com um álcool, formando ésteres e glicerol. Um catalisador é utilizado para aumentar a velocidade da reação e seu rendimento (MA e HANNA, 1999). A estequiometria da reação consiste em três mols de álcool para um mol de triglicerídio, mas na prática, excesso de álcool é utilizado para aumentar o rendimento na formação de ésteres (ENCIMAR et al., 2002). A idéia de substituição de parte do óleo diesel por biodiesel é incentivada por políticas governamentais e por um projeto de lei já aprovado. Toda nova tecnologia implica no investimento em pesquisas para solucionar gargalos, como aqueles existentes na cadeia de

produção, uso e distribuição do biodiesel. O girassol é uma das possíveis culturas para fornecimento de óleo para produção de biodiesel. Para analisar o comportamento desse óleo, reações de transesterificação foram feitas, a partir de uma metodologia encontrada na literatura, avaliando o rendimento na produção dos ésteres. O rendimento é afetado por fatores tais como: temperatura de reação, tipo e concentração do catalisador e razão molar etanol/óleo vegetal (ENCIMAR et al., 2002). A razão molar é a variável mais significativa, segundo FILLIÈRES et al. (1995), que estudaram razões entre 3:1 e 12:1 na transesterificação.

MATERIAL E MÉTODOS: Para o óleo de girassol, determinou-se, segundo metodologia da AOCS (1998) sua umidade, ácidos graxos livres e composição em ácidos graxos. São três as etapas do processo: reação de transesterificação, decantação e purificação dos ésteres. As etapas de transesterificação e decantação seguiram a metodologia proposta por ZAGONEL, PERALTA-ZAMORA e RAMOS (2003), onde adicionou-se ao óleo vegetal (70g) uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (0,7g) e etanol anidro comercial (210g). A mistura ficou sob agitação por um período de uma hora, a temperatura ambiente. A decantação foi acelerada pela adição de uma solução de NH₄Cl a 5% (m/v) com o dobro do volume do produto obtido (690ml). Em seguida essa mistura foi levada ao funil de separação onde a glicerina formou a camada inferior sendo separada do éster, a camada superior. A purificação foi feita conforme FERRARI *et al.* (2005), sendo os ésteres lavados com 500ml de solução contendo água destilada a 90°C e 0,5% de HCl concentrado. Outra decantação foi feita para separar a fase aquosa do éster. O éster foi filtrado com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), para remoção de umidade e em seguida pesado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: A reação de transesterificação realizada está mostrada na figura 1.

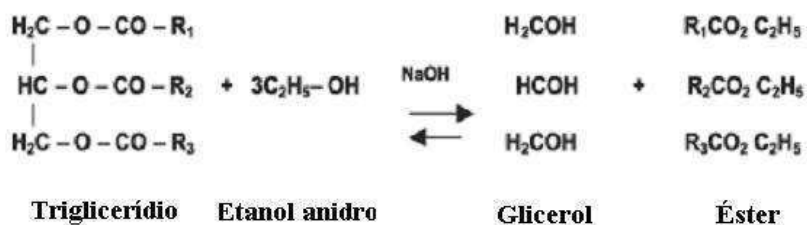


Figura 1 – Reação típica da transesterificação, onde R₁, R₂ e R₃ são as cadeias carbônicas dos ácidos graxos

Na tabela 1, estão os resultados dos índices de identidade e qualidade do óleo vegetal. A composição em ácidos graxos mostrou uma predominância dos ácidos linoléico (73,9%) e oléico (14,6%). A análise de composição dos óleos vegetais em ácidos graxos é de grande importância para a avaliação preliminar da qualidade carburante desse óleo. A predominância dos poliinsaturados totais (70,74%) indica que os ésteres derivados dos óleos desse grupo possuem menor índice de cetano e sua combustão incompleta poderá gerar uma série de compostos contaminantes ao lubrificante. Altos valores de ácidos graxos livres (ou acidez) e de umidade têm efeito negativo no uso do óleo como combustível. Uma alta acidez causa reações inter-moleculares dos glicerídeos, prejudicando a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão além de corroer componentes metálicos dos motores (BRASIL, 1985). Para se obter rendimentos satisfatórios na transesterificação, os óleos vegetais devem possuir um baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 3%) (LAGO, SZPIZ e HARTMAN, 1998), uma vez que esses ácidos reagem com o catalisador formando produtos saponificáveis (Kusdiana e Saka, 2001 citados por FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). O óleo utilizado apresentou um índice de acidez adequado para ser utilizado nas reações de transesterificação.

Tabela 1 – Índices de identidade e qualidade do óleo de girassol

Determinações	Resultados
Ácidos graxos livres (g/100g de ácido oléico)	0,3
Umidade (g/100g)	0,3
Ácidos graxos (g/100g)	
Saturados	10,80
Monoinsaturados	14,05
Poliinsaturados totais	70,74
Ômega 3	0,10
<i>trans</i> - Isômeros totais	Não detectado

O rendimento da reação foi calculado por balanço de massa em relação ao óleo de girassol. Os resultados estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento da reação de transesterificação

Amostra	Massa total dos reagentes (g)	Rendimento (%)
1		94,29
2		91,86
3	0,2807	95,43
4		93,43
5		90,71
6		85,57
Média		91,88
DP		3,520
CV		0,04

O rendimento obtido está próximo aos valores observados na literatura. ENCIMAR *et al.* (2002), na transesterificação etílica do óleo de alcachofra (com composição similar ao óleo de girassol), alcançaram rendimento máximo de 94,5% para razão molar etanol/óleo de 12:1, 1% de NaOH e 75°C. FERRARI *et al.* (2005), durante a transesterificação de óleo neutro de soja, conseguiram um rendimento de 57,3%; ZAGONEL, PERALTA-ZAMORA e RAMOS (2003), também para óleo de soja, alcançaram rendimento de 94% para as condições de 12:1, 0,8% de KOH, temperatura de 40°C e 1 hora de reação.

CONCLUSÃO: Os baixos valores de ácidos graxos livres e umidade mostram que o óleo é adequado como matéria-prima para produção de biodiesel. A predominância dos poliinsaturados totais indica que os ésteres derivados desse óleo possuem menor índice de cetano, ocasionando uma combustão incompleta e contaminação do lubrificante. O rendimento na obtenção de ésteres foi próximo ao relatado na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the A.O.C.S.**. Champaign: A.O.C.S., 1998.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: STI/CIT, 1985. p. 265-271.

ENCIMAR, J.M. *et al.* Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, jan. 2002.

FERRARI, R.A. et al. Biodiesel de soja: taxa de conversão em esters etílicos, caracterização físico-química e consume em geradores de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, jan. 2005.

FILLIÈRES, R. et al. Ethanolysis of rapessed oil: quantification of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 2, p. 427 – 437, abr. 1995.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.J. **Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 383, 2001 *apud* FERRARI, R.A. et al. Biodiesel de soja: taxa de conversão em esters etílicos, caracterização físico-química e consume em geradores de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, jan. 2005.

LAGO, R.C.A., SZPIZ, R. R., HARTMAN, L. Transformação de óleos vegetais de alta acidez em ésteres etílicos na presença de catalisadores ácidos para fins combustíveis. **Revista de Química Industrial**, n° 666, p. 160-163, 1988.

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

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L.P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência e Engenharia**, v. 12, n. 1, p. 35-42, 2003.