

Unit, University of Sussex, England, abril/1985.

3. SERCOVICH, F.C., "State-Owned Enterprises and Dynamic Comparative Advantages in the World Petrochemical Industry — The Case of Commodity Olefins in Brazil", Development Discussion Paper nº 96, Harvard University, maio/1980.
4. ERBER, F.S., "The Development of the Electronic Complex and Government Policies in Brazil", World Development 13 nº 3, p. 293-309, 1985.
5. TIGRE, P.B., "Technology and Competition in the Brazilian Computer Industry", Ph.D. Thesis, SPRU-Science Policy Research Unit, Univ. of Sussex, England, julho/1982.
6. DAHLMAN, C.J., "From Technological Dependence to Technological Development — The Case — Study of the USIMINAS Steel Plant in Brazil", Working Paper nº 21, IDB/ECLA Research Programme in Science and Technology, Buenos Aires, 1978.
7. DAHLMAN, C.J., "Foreign Technology

and Indigenous Technological Capability in Brazil". In: M.FRANSMAN and K. KING, Technological Capability in the Third World, Macmillan, London, 1984.

8. TEUBAL, M., "The Role of Technological Learning in the Exports of Manufactured Goods: the Case of Selected Capital Goods in Brazil", World Development 12 nº 8, p. 849-865, 1984.
9. PAVITT, K., SPRU-Science Policy Research Unit, Univ. of Sussex, England — comunicação pessoal.
10. BELL, R.M.N., "Science, Technology and Future Development in the Third World: Key Issues for Policy, Institutional Development, and Management", Review Paper, SPRU, Univ. of Sussex, England, p. 17, outubro/1985.
11. Bell observou que o dinamismo tecnológico interno é apenas ocasionalmente refletido nas grandes inovações tecnológicas e mais frequentemente projetado num fluxo contínuo de mudanças técnicas incrementais.
12. O estágio mais avançado do processo de desenvolvimento tecnológico (i.e. a

criação de novas tecnologias) foi omitido de propósito, pois acredita-se que este estágio envolva um tipo diferente de conhecimento e experiência, chamada capacidade inovadora.

13. SAGASTI, F. e GUERRERO, M., "El Desarrollo Científico y Tecnológico de América Latina", Instituto para la Integración de América Latina, Buenos Aires, 1974.
14. Sempre que há um enfraquecimento da capacidade de consumo no mercado interno (devido à crise financeira, inflação, desvalorização da moeda corrente), qualquer indústria que demonstrar, dentre outros fatores, altos padrões de controle de qualidade, estará melhor preparada a competir no mercado internacional e, conseqüentemente, a exportar.

AGRADECIMENTOS: A R.M.N. Bell pelo incentivo à elaboração do trabalho e ao Dr. Roberto R. Coelho, peios valiosos comentários e revisão do texto.

# TRANSFORMAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS DE ALTA ACIDEZ EM ÉSTERES ETÍLICOS NA PRESENÇA DE CATALISADORES ÁCIDOS PARA FINS COMBUSTÍVEIS

Transformação de óleos

1988 SP-16544



22796-1

REGINA C.A. LAGO\*  
ROSA R. SZPIZ\*  
LEOPOLD HARTMAN\*

Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, CTA/EMBRAPA

## Sumário

**R**ealizou-se um estudo da transesterificação de óleos vegetais de acidez elevada com etanol anidro comercial, empregando-se os ácidos sulfúrico ou

tolueno-4-sulfônico com catalisadores. Os experimentos foram conduzidos em autoclave, tipo digestor Parr 2445. A temperatura de 120°C e o tempo de 2 horas foram escolhidos como compromisso entre rendimento e gasto de energia. O

tratamento permitiu a recuperação do glicerol formado, mas os ésteres obtidos acusaram um índice de acidez ao redor de 7, assim exigindo refinação alcalina para permitir seu uso como combustível. Como alternativa, os ácidos graxos livres dos

vácuo; 2 — o produto foi transferido para ampola de decantação, com 100ml de éter etílico, seguindo-se lavagem com água até que a camada aquosa estivesse neutra ao alaranjado de metila. A solução foi filtrada através de sulfato de sódio e o solvente evaporado.

*Experimentos de esterificação dos ácidos graxos livres seguida pela transesterificação:* a esterificação dos ácidos graxos livres do óleo bruto de macaúba foi efetuada por aquecimento com glicerol, usado num excesso de 10-50% acima da quantidade teórica, a 220°C, sob vácuo, na presença de estanho metálico, como catalisador. Alternativamente, o óleo foi aquecido com etanol na proporção 1:1 e 1:2 usando-se ácido sulfúrico como catalisador, que foi posteriormente removido por agitação com óxido de cálcio. Após filtração, evaporou-se a maior parte do etanol e o resíduo foi transesterificado na presença de hidróxido de sódio.

O índice de acidez dos óleos originais e dos ésteres etílicos foi determinado pelo método da American Oil Chemists' Society (1975). A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia de gás dos ésteres metílicos preparados de acordo com Hartman & Lago (1973) e o teor de triglicerídios medido por cromatografia em camada delgada segundo Stahl (1969).

## Resultados e Discussão

Na primeira série de experimentos foram empregados o óleo de dendê e a mistura 1:1 de óleo de soja bruto: ácido oleico comercial. Os óleos foram aquecidos com etanol a 99,3%, no digestor Parr, a 140°C e durante 2 horas, com diversos catalisadores. Os ésteres obtidos sofreram o tratamento 1, como indicado na metodologia. Os resultados aparecem na Tabela 1 e demonstram a ineficiência do metabissulfito de sódio como catalisador que foi, por isso, descartado. Com os demais catalisadores observou-se separação do glicerol e um teor residual de triglicerídios in-

Tabela 1 — Transesterificação de óleo de dendê e da mistura 1:1 de óleo de soja: ácido oleico comercial com etanol, a 140°C

Amostra	Peso		Catalisador*	Índice acidez		Separação de glicerol	% residual de triglicerídios
	óleo	etanol		Inicial	Final		
Óleo de dendê	50	25	A	20,6	9,5	Positiva	< 1
Mistura	50	25	A	98,5	10,4	Positiva	< 1
Mistura	50	25	B	98,5	10,6	Positiva	< 1
Mistura	50	25	C	98,5	17,8	Positiva	< 1
Mistura	50	25	D	98,5	41,0	Positiva	< 5

\* A-ácido sulfúrico; B-ácido tolueno-4-sulfônico; C-ácido clorídrico; D-metabissulfito de sódio

ferior a 1%. Porém, os ésteres apresentaram cor escura e sua acidez foi, em todos os casos, acima de 9. O efeito do HC1, por causa de seu conteúdo em água, foi superior aos ácidos sulfúrico e tolueno-4-sulfônico.

Os experimentos foram continuados usando-se misturas de óleo de soja e ácido oleico em várias proporções e óleo de polpa de macaúba, cuja composição em ácidos graxos está mostrada na Tabela 2.

peratura de 120°C foi a escolhida pois conduziu a resultados superiores ou equivalentes àqueles obtidos, respectivamente, a 100 e 140°C). O produto da transesterificação sofreu o tratamento 2 (verna metodologia) e os resultados obtidos estão na Tabela 3, onde observa-se que todos os ésteres acusaram uma acidez variável de 1,6 a 11,3. Esta acidez foi atribuída a uma hidrólise parcial dos ésteres pela água inicial e a formada du-

Tabela 2 — Características e composição do óleo de soja, ácido oleico e óleo de polpa de macaúba

	Óleo de soja	Ácido oleico	Óleo de polpa de macaúba
<i>Características</i>			
Índice de acidez	0,2	195,1	89,9
Teor de água, %	0,06	0,05	0,06
Peso molecular médio dos ácidos graxos*	277,2	277,7	274,5
<i>Composição em ácidos graxos</i>			
Caprótico, C6:0	—	0,08	—
Caprílico, C8:0	—	0,07	—
Cáprico, C10:0	—	0,12	—
Láurico, C12:0	—	0,17	—
Mirístico, C14:0	0,09	3,50	—
Miristoleico, C14:1	—	2,07	—
N.i.**	—	0,33	—
Palmitico, C16:0	11,24	5,92	15,78
Palmitoleico, C16:1	0,07	6,72	1,80
N.i.**	—	1,74	—
Esteárico, C18:0	3,37	1,07	2,00
Oleico, C18:1	24,39	71,11	67,20
Linoleico, C18:2	53,50	5,54	13,22
Linolênico, C18:3	7,35	1,55	—

\* Calculado com base na composição dos ácidos graxos

\*\* N.I. não-identificado

Usou-se quantidades iguais de óleo e do etanol (30g), aquecimento a 120°C durante 2 horas e, como catalisador, 1,6% de ácido sulfúrico ou tolueno-4-sulfônico. (A tem-

rante a reação. Através de cálculos baseados na quantidade de água dos reagentes e na quantidade teórica a ser liberada de cada reação foi possível concluir-se que, pelos

Tabela 3 — Transesterificação de óleo de soja refinado, de ácido oleico, de suas misturas e de óleo de polpa de macaúba com etanol na proporção 30g:30g, a 120°C, durante 2h.

Amostra	Índice de acidez	Catalisador*	Índice de acidez ésteres etílicos	% Tgs** residuais	% H <sub>2</sub> O equivalente à acidez residual
Óleo de soja	0,2	A	1,6	<1	6,3
Óleo de soja	0,2	B	1,8	<1	6,8
Ácido oleico	195,1	A	10,1	<1	4,7
Ácido oleico	195,1	B	11,3	<1	5,2
Mistura óleo: ácido 1:1	98,5	A	6,8	<1	5,1
Mistura óleo: ácido 1:1	98,5	B	7,2	<1	5,6
Mistura óleo: ácido 3:1	49,8	A	6,1	<1	5,5
Óleo de polpa de macaúba	89,9	A	7,8	<1	5,8

\* A-ácido sulfúrico; B-ácido tolueno-4-sulfônico

\*\*Tgs-triglicerídios

dados da Tabela 3, esta acidez corresponde à incorporação de cerca de 5,0% do conteúdo de água total do sistema. Assim, mesmo a transesterificação do óleo de soja refinado, com índice de acidez de 0,2, produziu ésteres etílicos com um índice de acidez de 1,6, correspondendo a uma incorporação de 6,3% da água total no sistema.

Uma vez que um índice acima de 0,7 é indesejável em ésteres etílicos para fins combustíveis, os produtos resultantes da transesterificação em autoclave requerem uma neutralização. Uma amostra de 100g de ésteres etílicos com índice de acidez de 7,8 foi neutralizada, com hidróxido de sódio, obtendo-se 92g de ésteres neutros, enquanto que a "borra" forneceu, após acidulação com ácido sulfúrico, 7,5g de óleo ácido que poderiam ser adicionados à matéria-prima.

Para evitar a necessidade do processo de neutralização advinda da obtenção de ésteres com acidez elevada, foi iniciado um segundo grupo de experimentos, que consistiu na tentativa de produzir os ésteres etílicos em duas etapas: esterificação dos ácidos graxos livres seguida pela transesterificação, propriamente dita.

Quando se empregou óleo ácido de macaúba e glicerol para a esterificação chegou-se a um produto

com índice de acidez de 0,8, mas a transesterificação deste conduziu a ésteres que causaram forte emulsão durante sua lavagem. A formação de compostos de ácidos graxos com o estanho usado para catalisar a reação de esterificação, foi considerada como causa da emulsão observada. Conseqüentemente, foi conduzida a esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de macaúba por refluxo com etanol, na presença de ácido sulfúrico, com resultados que aparecem na Tabela 4.

Tabela 4 — Esterificação de ácidos graxos livres do óleo de polpa de macaúba com etanol, catalisada por ácido sulfúrico

Óleo (g)	Etanol (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	Índice de acidez	
			inicial	final
50	50	0,5	89,9	11,0
50	100	0,5	89,9	2,5
50	100	1,0	89,9	0,8

Apenas o óleo com índice de acidez de 0,8 foi submetido à transesterificação catalisada por 1% de hidróxido de sódio. Observou-se formação de emulsão durante a lavagem mas os ésteres apresentaram uma acidez de 0,5, o que torna possível sua utilização como combustível.

### Conclusões

Com base nos resultados obtidos, a transesterificação de óleos

ácidos com etanol, sob pressão, na presença de catalisadores tais como ácido sulfúrico ou ácido tolueno-4-sulfônico é viável mas produz ésteres que necessitam uma neutralização subsequente para possibilitar seu emprego como combustível. A esterificação prévia dos ácidos graxos livres com etanol, catalisada por ácido sulfúrico, seguida da neutralização com óxido de cálcio e posterior transesterificação na presença de hidróxido de sódio, permite dispensar o emprego de uma autoclave mas envolve maior gasto de energia e problemas durante a lavagem dos ésteres obtidos. Por outro lado, a esterificação dos ácidos graxos livres com glicerol, na presença de estanho, não conduz a um óleo que possa ser submetido à transesterificação.

Além dos problemas técnicos encontrados durante a transesterificação de óleos com alta acidez, a viabilização econômica do emprego de ésteres etílicos como combustível está, no momento, comprometida pelos baixos preços internacionais do petróleo. Uma situação que, no entanto, pode não ser duradoura.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN OIL CHEMISTS'SOCIETY.

Official and tentative methods. AOCS, Champaign, 1975.

2. FREEDMAN, B. & PRYDE, E.H. Fatty esters from vegetable oils for use as Diesel fuel. Vegetable oils fuels. Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels. Am. Soc. of Agric., Engineers, St. Joseph, Michigan, 1982, p. 117-122.
3. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. Lab. Pract., 22:475-6, 494, 1973.
4. PORÉ, J. Contribution à l'étude d'alcoolyse des corps gras. Oleagineux, 15:13-19, 165-72, 1960.