

Influência do refino de óleo de girassol na síntese de biodiesel etílico

Fernanda Freire de Jesus (UFRRJ, nandasussa@msn.com), Vanessa Santos Tardem (UFRRJ, vanessatardem@yahoo.com.br), Priscilla Nascimento da Silva (UFRRJ, przinha102@hotmail.com), Renata Cabral Silva de Souza (CNPq, Renata_cabral25@yahoo.com.br), Rosemar Antoniassi (Embrapa Agroindústria de Alimentos, rosemar@ctaa.embrapa.br), Adelia F. Faria-Machado (Embrapa Agroindústria de Alimentos, adelia@ctaa.embrapa.br), Humberto R. Bizzo (Embrapa Agroindústria de Alimentos, bizzo@ctaa.embrapa.br).

Palavras Chave: Síntese, óleo de girassol, biodiesel, CCD.

1 - Introdução

A reação completa de transesterificação para produção de mono alquil ésteres é o fator mais importante para que se obtenha um produto com qualidade padronizada para ser adicionado ao diesel. A presença de óleo e de glicerídios parciais no biodiesel altera as propriedades físicas e os índices que estão definidos como parâmetros de qualidade em normas para biodiesel, além de afetar o desempenho dos motores¹.

As variáveis de processo que afetam a reação de transesterificação com catalisadores alcalinos são: temperatura usualmente na faixa de 60 a 80°C, relação álcool:óleo variando de 6:1 até 18:1, concentração de catalisador de 0,1 a 1%².

O custo do biodiesel depende da matéria-prima utilizada, área geográfica, condições de produção agrônômica, preço do diesel de petróleo entre outros fatores. Em geral, o custo do biodiesel é o dobro do diesel e o fator de maior impacto é o preço das matérias-primas oleaginosas. Além disso, a qualidade do óleo quanto à presença de impurezas como umidade e ácidos graxos livres interferem na síntese por transesterificação gerando reação incompleta, menor rendimento, com conseqüente resíduo de óleo no biodiesel¹.

Neste trabalho, a síntese de biodiesel etílico com óleos de diferentes etapas de refino foi avaliada quanto à presença de óleo e de glicerídios parciais após a reação.

2 - Material e Métodos

Foram utilizados como matéria-prima, óleos bruto, desodorizado e parcialmente refinado, obtidos de duas empresas produtoras de óleo de girassol no mercado brasileiro.

A degomagem foi realizada em escala de laboratório, com ácido cítrico 0,05% e de 0,5 a 2% de água dependendo do teor de fosfolípidios do óleo bruto, na temperatura de 70°C, por 30 minutos de contato sob agitação. Em seguida o óleo foi centrifugado a 4600 RPM.

A síntese de biodiesel foi realizada em reator encamisado para controle de temperatura. O óleo foi pesado por diferença e transferido ao reator. O catalisador (NaOH) foi triturado e transferido com auxílio do etanol. A reação

foi realizada a 300 RPM e temperatura de 55°C. A relação molar (etanol:óleo), e a concentração de catalisador variaram de acordo com um delineamento experimental. O tempo de reação foi de 1 hora. Após a neutralização do biodiesel e separação das fases, o solvente foi removido em rotaevaporador e o biodiesel armazenado em freezer.

Para análise de minerais no óleo, a digestão foi realizada em micro-ondas, pesando-se quantidade máxima de 0,5g da amostra e utilizando-se HNO₃ ou H₂SO₄ e H₂O₂. As amostras foram quantificadas por ICP/OES com curva de calibração de padrões de concentração conhecida para os elementos a serem quantificados, segundo a AOAC³.

A acidez do óleo foi realizada segundo o método Ca 5a 40 da AOCS⁴, e teor de ácidos graxos expresso em % de ácido oléico (AGL).

Para análise de umidade foi utilizado um titulador Karl Fischer 870 KF Titrino Plus da Metrohm, utilizando-se solução de Hydranal e Metanol anidro da SIGMA.

A presença de óleo, glicerídios parciais e de ácidos graxos livres no biodiesel foi monitorada por cromatografia de camada delgada (CCD). Foram utilizadas placas de sílica gel Merck ou Macharey Nagel de 2 mm de espessura sem indicador de fluorescência. As placas foram ativadas a 105°C por 1 hora. As amostras foram aplicadas na concentração de 1 e 3%, com padrões de FAME (Esteres metílicos), trioleína, dioleína, ácido linoleico e monooleína. A eluição foi realizada com sistema 80:20:1 (éter de petróleo: éter etílico: ácido acético) e a detecção com solução de ácido fosfomolibdico a 5% em etanol 95%.

3 - Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados da caracterização dos óleos utilizados como matéria-prima na síntese e o rendimento da síntese de biodiesel com as diferentes matérias-primas utilizadas.

Os óleos foram analisados também quanto à presença de ferro e cobre que são pró-oxidantes, mas não foram detectados. O teor de água é compatível com as características de refino de cada matéria-prima.

O óleo bruto apresentou acidez elevada, mas com teor de fosfolípidios (expresso como fósforo) abaixo de 20

ppm, provavelmente por sedimentação ou filtração. Como esperado, o rendimento de síntese com este óleo está entre os mais baixos. Quando comparado ao degomado que apresentou teor maior de fósforo, mas acidez mais baixa, houve uma tendência de maior rendimento para o óleo degomado. O óleo neutralizado apresentou baixa acidez e está livre de fósforo e uma tendência de maior rendimento.

Tabela 1. Características dos óleos utilizados como matéria-prima.

Óleo	Acidez (%)	Fósforo (ppm)	Água (%)
Bruto	1,95	17,78	0,133
Degomado*	1,51	74	0,134
Neutralizado	0,12	nd	0,11
Desodorizado	0,16	nd	0,099

* óleo degomado a partir de óleo bruto com 150 ppm de fósforo

Tabela 2. Rendimento da síntese de biodiesel etílico com óleo de girassol de diferentes etapas de refino.

Óleo	Rendimento (%)			
	cat=2,5 % RM 15:1	cat=0,5% RM 15:1	cat=2% RM 6:1	cat=1% RM 24:1
Desodorizado	98,1	95,1	98,2	94,1
Neutralizado	99,7	101,3	97,0	105,6
Degomado	96,8	98,5	97,3	97,3
Bruto	94,2	94,3	92,6	99,3

RM = relação molar etanol:óleo

Cat = catalisador (NaOH)

Os rendimentos foram dependentes das condições de síntese, mas a presença de óleo que não reagiu, glicerídeos parciais e de ácidos graxos livres (AGL) podem ser observadas nas Figuras 1 e 2. Os AGL decorrem da neutralização dos sabões presentes no biodiesel.

No óleo neutralizado ocorreu síntese incompleta, com presença de óleo e de diglicerídios, que foi maior quanto menor a relação molar etanol:óleo. Os AGL podem ser observados ainda, mesmo na baixa acidez do óleo. Para os óleos degomados e bruto, observou-se além de síntese incompleta, presença significativa de AGL. Desta maneira, o rendimento de síntese é um parâmetro que requer uma avaliação quanto à presença de triglicerídios, glicerídeos parciais e AGL.

4 - Agradecimentos

A FINEP e CNPq pelo financiamento do Projeto e ao CNPq e Embrapa pela concessão de bolsas.

5 - Bibliografia

¹ Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.

² Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Energy Reviews*, **2006**, *10*, 248.

³ AOAC - Association of Official Analytical Chemists, 18 ed., 3ª rev, **2010**.

⁴ AOCS American Oil Chemists' Society. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. Champaign: AOCS, **2009**.

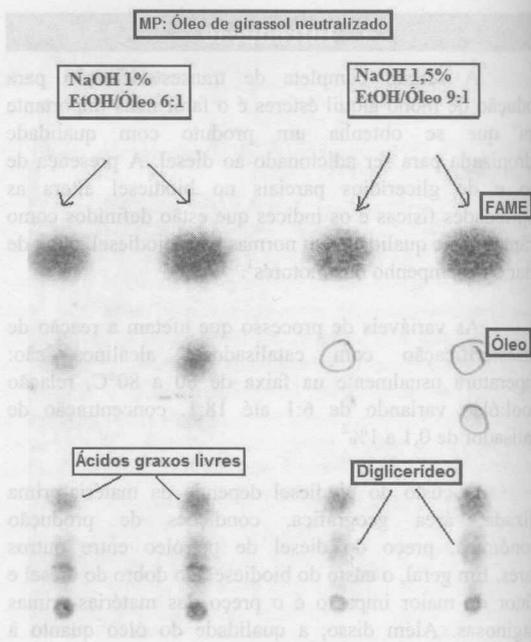


Figura 1. CCD de biodiesel do óleo neutralizado

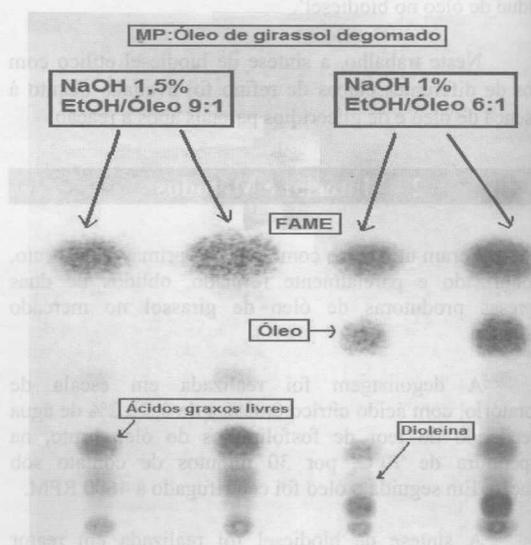


Figura 2. CCD de biodiesel do óleo degomado