

SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA RESIDUAL

AUTORES

MARQUES Moisés da Silva
C ECCATO Vitor Casachi
VON Marcos Glen

Discentes do curso de Engenharia Química UNILAGO

VERONEZI Carolina Médici
PEDRO Maria Angélica Marques
BOSCOLO Maurício *
LISBOA Daniela Correa de Oliveira *
MARTINS Grazieli Olinda

Docentes do curso de Engenharia Química UNILAGO

*Colaboradores do IBILCE/UNESP

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia têm sido um grande desafio nas últimas décadas para o homem e, o desenvolvimento de processos garantiram grandes avanços no setor industrial. A produção do biodiesel, muito utilizado para diversos setores na área de transportes, tem ganhado destaque. O biodiesel é um biocombustível renovável produzido, principalmente, oriundas de matérias-primas renováveis como óleos vegetais ou animais. Neste trabalho, a obtenção de biodiesel foi realizada por meio de óleo de soja residual de fritura, via transesterificação homogênea por catálise básica (NaOH). A densidade aferida do óleo de soja foi condizente com o valor da FISPC, 0,94 g/mL, e o biodiesel teve um valor um pouco a baixo comparado à literatura. A cromatografia gasosa por ionização constatou o sucesso da reação pela presença dos picos referentes aos principais ácidos graxos contidos no cromatograma da amostra de biodiesel: palmitato, oleato, linoleato e linoleato.

PALAVRAS - CHAVE

Óleo de soja. Transesterificação homogênea. Catálise básica. Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis derivados do petróleo aumenta a cada ano, devido à era tecnológica que necessita da energia provida desta matéria-prima. Porém, o petróleo é uma fonte limitada, finita e não renovável, além disso, como consequência do uso, tem-se a poluição atmosférica e a ocorrência de chuvas ácidas (FERRARI et al., 2005). Devido à crise do petróleo, em 1973, foi criado o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) no Brasil, a fim de apoiar a produção de combustíveis renováveis. Este programa fez o Brasil se tornar referência mundial no uso de etanol como biocombustível. Vários anos depois, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com objetivo de garantir suporte para a produção de biodiesel, procurando resolver questões como abastecimento de energia, inclusão social, redução de emissão de poluentes e dependência de importações de petróleo (MOREIRA; GOLDEMBERG, 1999; MIRAGAYA, 2005).

O biodiesel é um biocombustível no estado líquido, definido, quimicamente, como um éster de ácido graxo de cadeia longa, derivado de fontes renováveis. Pode ser utilizado como combustível em automóveis, caminhões e tratores, em substituição ao óleo diesel, que é um combustível bastante poluente. Além disso, também pode ser usado na geração de calor e eletricidade (ENCARNAÇÃO, 2008). Pode ser obtido por diferentes processos, como por exemplo, a transesterificação e o craqueamento (KNOTHE et al., 2006). A transesterificação é o método estimulado pelo PNPB no Brasil, consistindo na reação química de triacilglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (SILVA; FREITAS, 2008).

Embora, a produção do biodiesel em escala industrial represente a economia no uso de petróleo, possui um elevado custo de produção; aumenta a emissão dos óxidos nítricos e tende à oxidação quando exposto ao ar (KNOTHE et al., 2006). Como uma alternativa energética limpa podem ser reaproveitados os óleos residuais proveniente de processos de fritura na produção de biodiesel (COSTA NETO, 2000). Assim, com a reciclagem deste óleo, não somente diminui o descarte inadequado e indesejado ao meio ambiente, como também dispensa o processo de extração do óleo, reduzindo o custo da matéria-prima na geração de outro produto (DIB, 2010). O objetivo deste trabalho foi averiguar a qualidade do biodiesel obtido por meio do processo de esterificação de óleo vegetal residual proveniente do processo de fritura, a fim de minimizar o descarte do mesmo no meio ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

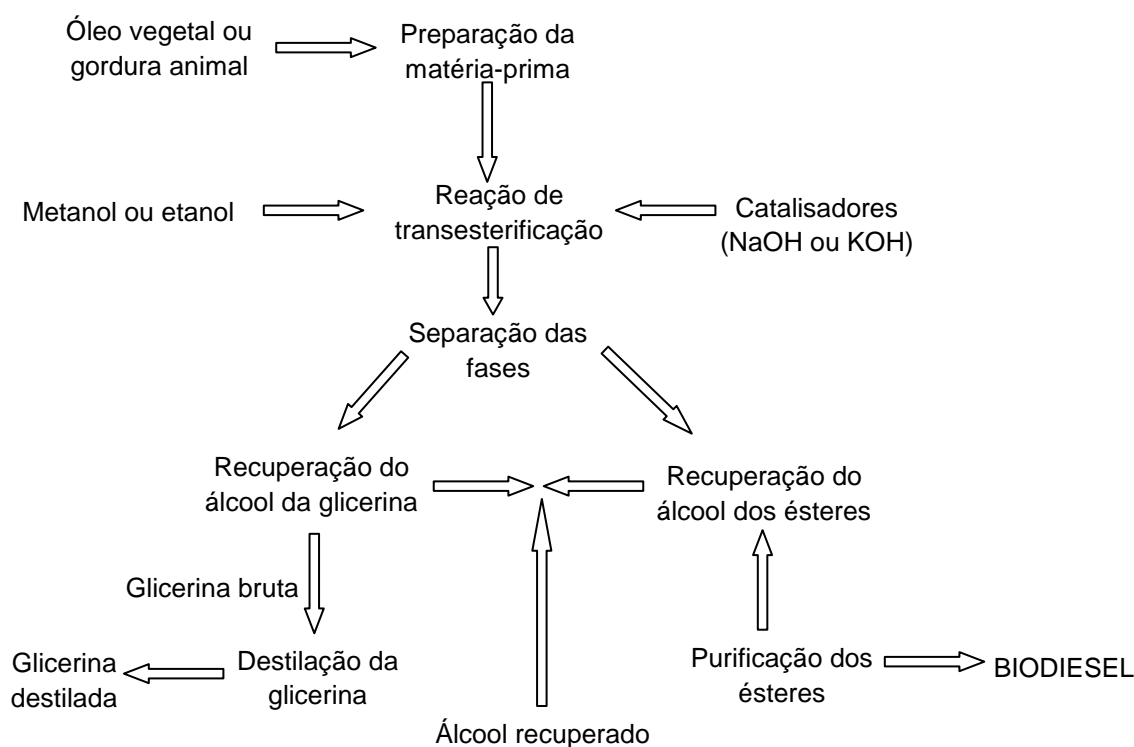
O óleo diesel é o derivado do petróleo mais consumido no Brasil, basicamente formado por compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogênio e, em baixas concentrações, enxofre, nitrogênio e oxigênio (SENAT, 2012). Na busca pelo desenvolvimento sustentável e redução no impacto ambiental, em 1985, Rudolf Diesel e Henry Ford descobriram nos óleos vegetais um combustível e um caminho para o desenvolvimento industrial, surgindo o biodiesel (PACHECO, 2006). No Brasil, a primeira tentativa de aproveitamento energético de óleos vegetais puros em motores à combustão interna ocorreu na década de 40. Posteriormente, em resposta ao desabastecimento de petróleo foi criado o programa PROÁLCOOL, e em 2004, foi lançado o PNPB com o objetivo de garantir a produção viável economicamente do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

De acordo com a Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de

origem fóssil. Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação e craqueamento. Porém, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regulamentou apenas o uso da transesterificação (ANP, 2005).

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação entre um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e um triacilglicerídeo, formando éster e glicerol (PARENTE, 2003). Esse processo envolve a preparação de matéria-prima, reação, separação de fases, recuperação do álcool e purificação dos ésteres conforme mostra a Figura 1 (ENCARNAÇÃO, 2008).

Figura 1. Etapas da transesterificação.



Fonte: Adaptado de Encarnação (2008).

Como matéria-prima são utilizados óleos vegetais (puros ou de cocção) e/ou gorduras e o processo engloba três reações consecutivas e reversíveis, em que diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários (TAPANES, 2013). A preparação da matéria-prima é de suma importância, pois irá promover condições eficazes para maior taxa de conversão da reação, além de impossibilitar a formação de produtos saponificados. É essencial que a umidade e a acidez utilizadas sejam mínimas, pois a presença de água provoca hidrólise do triacilglicerídeo, formando ácidos graxos livres, que saponificam com o catalisador, produzindo mais água (ALBUQUERQUE, 2006). Com o intuito de impedir esse problema, realiza-se um processo de neutralização (lavagem com solução alcalina de NaOH ou KOH), e necessita-se que o valor de ácidos graxos livres seja abaixo de 1% (VIEIRA, 2011).

A reação de craqueamento ou pirólise de triacilglicerídeos é o processo de quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares em sua maior parte (MA; HANNA, 1999).

2.2. Parâmetros de qualidade

O biodiesel deve cumprir às especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014, as quais constituem os seguintes parâmetros: aspecto, densidade a 20°C, viscosidade cinemática a 40°C, teor de água, contaminação total, ponto de fulgor, teor de éster, cinzas sulfatadas, enxofre total, sódio e potássio, cálcio e magnésio, fósforo, corrosividade ao cobre, número de cetano, ponto de névoa, índice de acidez, glicerol livre e total, monoglicerol, diglicerol e triaglicerol máximo, metanol e/ou etanol máximo, índice de iodo e estabilidade oxidativa. A determinação destas propriedades deve ser realizada mediante a aplicação das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização (CEN) (VARGAS et al., 2017).

Um dos parâmetros mais importantes a ser considerado na alcoólise em meio alcalino é a quantidade percentual de base de Brønsted-Lowry utilizada, ou seja, deve-se utilizar de 0,3-1% de NaOH. Tal quantidade está relacionada à massa de triacilglicerídeo, que tem como função formar íons alcóxido, porém no final do processo parte da matéria-prima se transforma em sais de ácidos graxos, devido ao NaOH. Além disso, deve-se existir uma relação direta entre a quantidade de base empregada e a quantidade de sabão formada no processo (KUCEK et al., 2007).

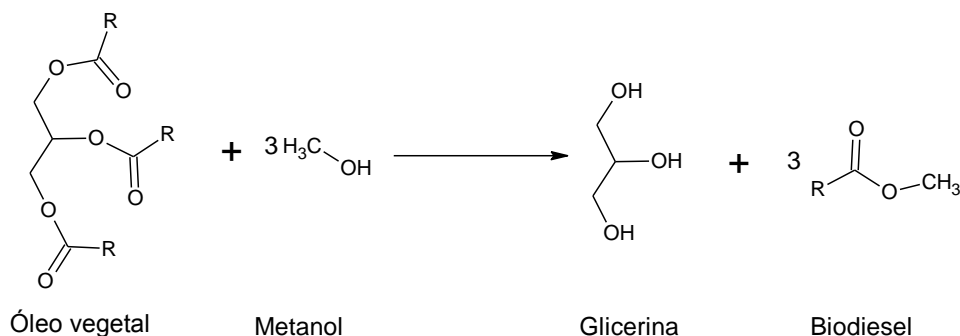
Estudos revelaram que a etanolise do óleo de soja pode ser administrada a 30°C com razão molar 12:1 e 0,3% de NaOH, visto que nessas condições há cerca de 80% de conversão em monoésteres graxos no primeiro terço de hora de reação. Entretanto, é comum deixar o material no reator por mais tempo, com intuito de maximizar os rendimentos da reação (KUCEK et al., 2007). Amostras colhidas da etanolise do óleo de soja em reações administradas por uma hora apontam que o uso de 0,3% de NaOH produziu 2400 ppm de sabão, enquanto que, o uso de 1,0% de NaOH produziu 8220 ppm de sabão, mostrando que pode ser utilizado o mínimo de NaOH (ZAGONEL et al., 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese do biodiesel

Para a síntese do biodiesel, o óleo de soja foi obtido de um restaurante industrial da cidade de São José do Rio Preto-SP, e os demais reagentes obtidos da *Synth* e utilizados conforme distribuídos. Aqueceu-se a glicerina, em banho Maria à 50°C. Utilizou-se 500 mL de óleo de soja residual, 58,13 mL de metanol e 3,60 g de hidróxido de sódio (NaOH). De acordo com a Figura 2, para cada mol do triacilglicerídeo são necessários três moles de metanol e um mol de glicerol. Homogeneizou-se o NaOH no metanol e, posteriormente, a mistura foi adicionada ao óleo previamente aquecimento, mantendo o sistema em constante agitação por 5 minutos. Ao final, o produto reacional foi mantido em repouso, em um funil de separação, coberto com papel alumínio por 24 horas para separação das fases: glicerina e o biodiesel. Descartou-se a glicerina e efetuou-se a lavagem do biodiesel com água aquecida a 90°C. Neutralizou-se o excesso de NaOH que não reagiu com ácido clorídrico (HCl) a 0,50% (v/v). Após 24 horas, adicionou-se sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) para eliminar traços de água e, ao final, em um funil com algodão, filtrou o biodiesel obtido e o armazenou vedado fora do alcance da luz.

Figura 2. Reação de transesterificação para produção de biodiesel a partir de óleo vegetal.



3.2 Caracterização físico-química

3.2.1 Densidade

A densidade das amostras foi realizada por meio da técnica de picnometria, utilizando picnômetro com capacidade para 25 mL. A temperatura de trabalho foi próxima à 25°C. Os valores experimentais foram obtidos conforme a Equação 1.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Equação 1.

Em que, ρ é a densidade (g/mL), m é massa da amostra (g) e V é o volume da amostra (mL).

3.2.2 Turbidez

A verificação do grau de turbidez foi realizada por meio do turbidímetro eletrônico portátil (MS TECNOPON Instrumentação Científica, modelo TB 1000P), com fonte de luz policromática de alta intensidade (LED visível a infravermelho), calibrado com o set de padrões prontos com os valores: 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8 NTU, 80 NTU, 1000 NTU. Após a calibração do instrumento, uma cubeta contendo a amostra foi inserida no mesmo para aferição da leitura.

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas em temperatura ambiente, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo de 4000 – 400 cm⁻¹ e, as amostras foram inseridas diretamente no suporte para materiais líquidos. Utilizou-se um espectrômetro de infravermelho médio com transformada de Fourier (modelo *Spectrum Two*, *Perkin Elmer*). As análises foram realizadas no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, IBILCE-UNESP, São José do Rio Preto-SP. Os dados obtidos dos espectros de infravermelho foram tratados pelo *software OriginPro 8.5*.

3.2.4 Cromatografia gasosa por ionização por chama (GC-FID)

Para determinação dos ésteres etílicos por GC-FID, foi utilizado o equipamento *Clarus 680* - *PerkinElmer*®, coluna capilar *Agilent*® *J&W Biodiesel EN 14103* com 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura. As temperaturas do detector e do injetor foram de 250 °C e o gás de arraste

utilizado foi o nitrogênio (N₂) em um fluxo de 1 mL min⁻¹. A temperatura da coluna foi programada inicialmente entre 60 °C e 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com posterior aumento para 240 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Utilizou-se 5 µL de amostra (óleo de soja residual, biodiesel produzido), 35 µL do padrão interno junto a 210 µL de solvente, hexano. As análises foram realizadas no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, IBILCE-UNESP, São José do Rio Preto-SP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

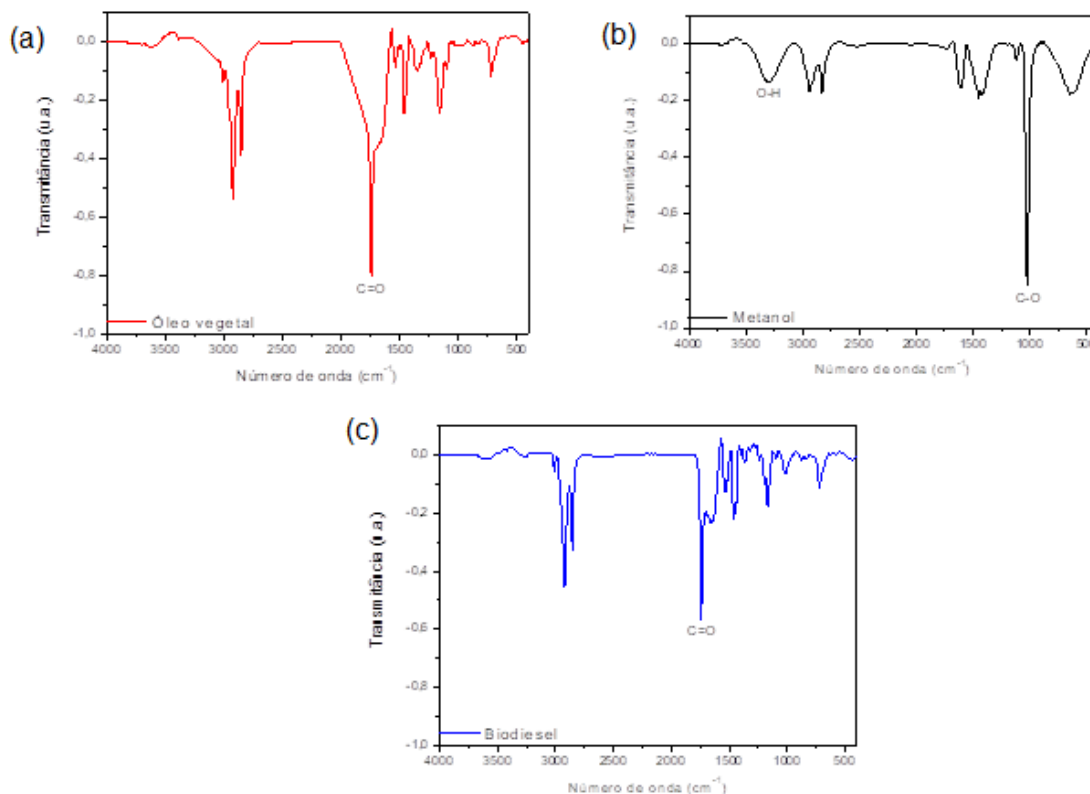
Relacionada com a estrutura molecular, a densidade ou massa específica dos compostos reflete a massa do mesmo em um dado volume, a uma dada pressão e temperatura. Sendo assim, moléculas de maior cadeia carbônica vão apresentar maior densidade, bem como, a presença de impurezas também pode alterar a densidade do combustível. A ANP 07/2008 estabelece um valor de densidade entre 850 a 900 kg/m³ a 20°C para biodiesel. Enquanto que, a turbidez é uma propriedade física de soluções líquidas a qual está associada à transparência destes fluidos. A presença de materiais em suspensão interfere a passagem da luz através do fluido levando a redução do parâmetro de turbidez. No biodiesel, uma maior turbidez está refere à presença de pequenas gotículas de água dissolvidas ou partículas finas de contaminantes em suspensão, em consequência da redução da sua transparência, devido à dispersão da luz e, pode ser expressa como Unidade Nefelométrica de Turbidez (NTU – *Nephelometric Turbidity Unity*). A Tabela 1 lista os valores dos parâmetros de densidade e turbidez para o óleo vegetal de partida e o biodiesel obtido experimentalmente. O biodiesel mostrou valores dos parâmetros analisados dentro do intervalo estabelecido pela resolução nº 07 de 2008 da ANP (LÔBO et al., 2009).

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do óleo vegetal e do produto obtido experimentalmente.

| Parâmetro de análises | Óleo vegetal | Biodiesel |
|--------------------------------|--------------|-----------|
| Densidade (kg/m ³) | 894 | 876 |
| Turbidez (NTU) | 24 | 0,96 |

A análise na região eletromagnética do infravermelho baseia-se nas deformações axiais ou estiramentos e angulares, quando há a interação de moléculas polares, na mesma frequência de vibração das ligações químicas, com um campo elétrico incidente (SILVERSTEIN et al., 2014). E neste sentido, é possível aferir alterações na estrutura do óleo vegetal por meio de alterações das posições das bandas vibracionais no espectro do produto obtido experimentalmente (Figura 3).

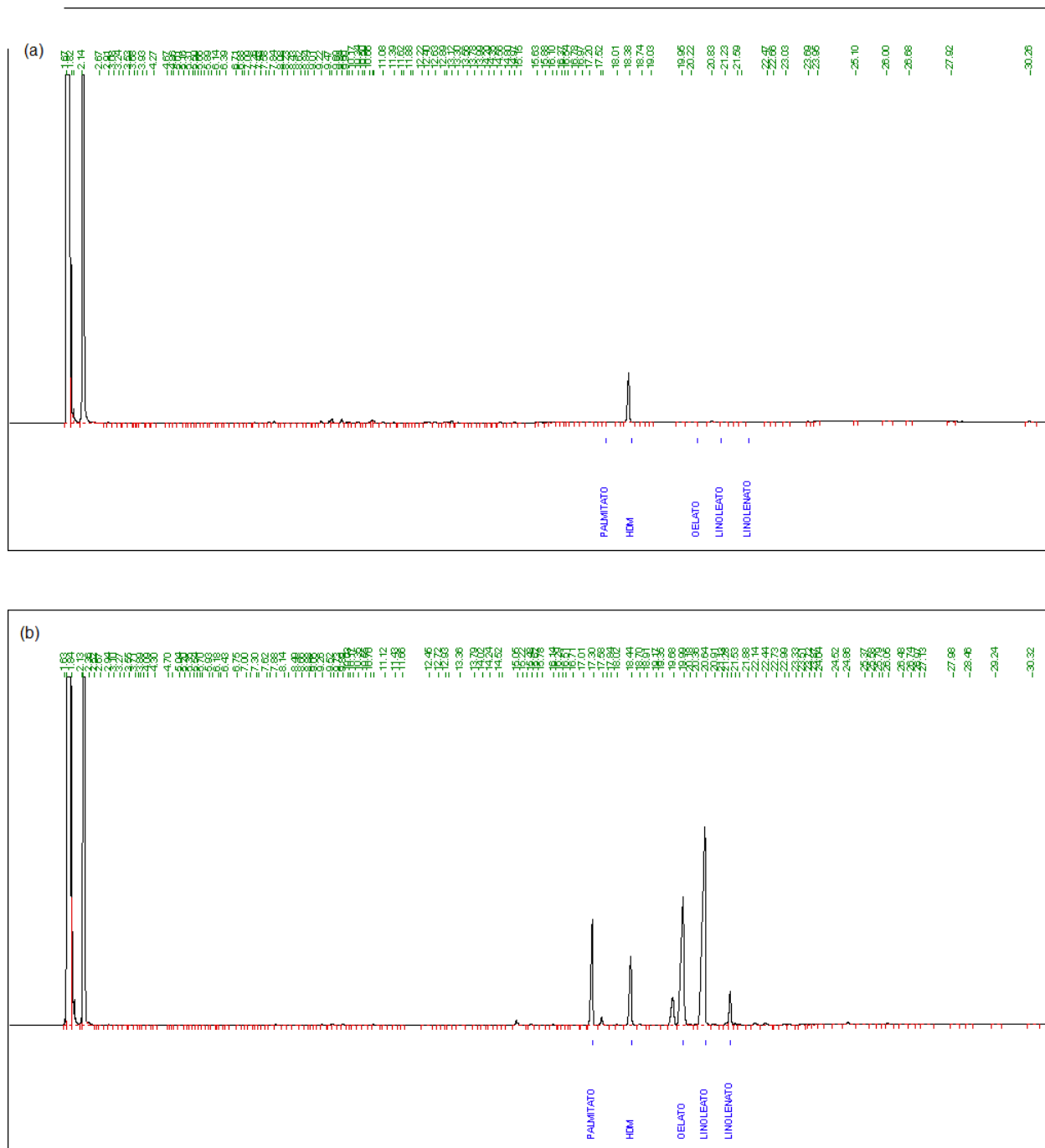
Figura 3. Espectros de infravermelho: (a) óleo vegetal, (b) metanol e (c) biodiesel obtido.



O espectro de infravermelho do metanol exibiu bandas vibracionais características de álcoois: grupo hidroxila (-OH) na faixa de 3200 cm^{-1} e ligações C-O de álcoois situada em 1000 cm^{-1} . Ao comparar as amostras de óleo vegetal e biodiesel, os espectros de infravermelho mostraram uma alteração na banda referente ao grupo carbonila (C=O) posicionada em 1700 cm^{-1} . No espectro do biodiesel, a banda do grupo C=O exibiu aspecto estreito, definido e de menor intensidade de transmitância. Este comportamento se refere à uma maior interação dos ésteres (RCOOR') do biodiesel com a radiação eletromagnética incidente (CRICHTON; LOURO, 2013), dada à maior porcentagem de grupos carbonila contidos em solução, bem como, uma possível redução de impurezas ao final do processo reacional. A redução de impurezas foi claramente observada pela redução do parâmetro de turbidez do óleo vegetal em comparação ao biodiesel, com um valor de 24 para 0,96 NTU.

A cromatografia gasosa é uma técnica que separa e analisa substâncias voláteis com base na massa molecular ou ponto de ebulição (MORAES et al., 2011), sendo que a GC-FID permite que espécies carregadas eletricamente através de uma chama produzam um aumento na corrente elétrica, com base na quantidade de carbono que passou pela chama, a qual é detectada, amplificada e transformada em picos cromatográficos disposto em cromatograma. Neste sentido, hidrocarbonetos e ésteres são totalmente separados conforme mostram os perfis cromatográficos do óleo vegetal e do biodiesel (Figura 4). O heptadecanoato de metila (HDM) é um padrão interno com pureza maior que 99%.

Figura 4. Perfis cromatográficos: (a) óleo vegetal e (b) biodiesel



Os picos, no cromatograma do biodiesel, referentes aos ésteres: palmitato, oleato, linoleato e linoleato, os quais não apareceram no cromatograma do óleo vegetal, mostraram claramente que a reação de transesterificação ocorreu de forma satisfatória. Vale ressaltar que neste experimento, os resultados foram expressos de forma qualitativa, e não com o intuito de quantificar o rendimento reacional do produto obtido.

5. CONCLUSÕES

Os dados confirmam o sucesso da reação de transesterificação a partir de óleo de soja residual, pela presença dos principais ácidos graxos contidos no produto final, biodiesel: palmitato, oleato, linoleato e linoleato. Os parâmetros, densidade e turbidez, são condizentes com os valores reportados pela literatura. Neste sentido, o reaproveitamento de óleos de frituras pode ser considerado a fim de reduzir o descarte indesejado após o uso.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração com o Prof. Dr. Mauricio Boscolo e a Técnica MSc. Daniela Correa de Oliveira Lisboa, do Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, IBILCE-UNESP, São José do Rio Preto, junto ao processo FAPESP número 2017/13230-5. Os autores declaram não haver conflitos de interesse neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, G. A. de. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*)**. Dissertação (Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei nº11097 de 13 Janeiro de 2005 Ministério de Minas e Energia. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2005.

COSTA NETO, P. R.; ROSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

CRICHTON, R. R.; LOURO, R. O. Other Spectroscopic Methods for Probing Metal Centres in Biological Systems. In: **Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry**. Elsevier, 2013. p. 161-177.

DIB, H. F. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. Dissertação (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 340 p.

KUCEK, K. T.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WILHELM, H. M.; RAMOS L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

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

MIRAGAYA, J. C. G. Biodiesel: Tendencias no mundo e no Brasil. **Informe Agropecuário**, v. 26, p. 229, 2005.

MORAES, M. S.A.; ZINI, C. A.; GOMES, C. B.; BORTOLUZZI, J. H.; MUHLEN, C. V.; CARAMÃO, E. B. Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCx GC) na caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1188-1192, 2011.

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, p. 229-245, 1999.

PACHECO, E. M.. **Biodiesel**. Brasília: Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica – MEC, 2006. 32 p.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel**: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fortaleza:Tecbio, 2003. 66 p.

SENAT – Serviço Nacional de Aprendizagem do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília: CNT, 2012. 28 p.

SILVA, P. R. F. DA; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 2014. 464 p.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TAPANES, N. de La C. O.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias-primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**. v. 1, n. 1, 2013.

VARGAS, B. S.; LISSNER, L. A.; METH, S. Biodiesel: Contexto, Características, Vantagens e Produção. **Revista Congrega Urcamp**, v. 1, n. 1, p. 253-269, 2017.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ZAGONEL, G.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by IVTF. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1021-1025, 2004.