

# BIODIESEL DE ÓLEO DE GIRASSOL E ETANOL<sup>1</sup>

## *Sunflower Oil and Ethanol Biodiesel*

Waleska Lemes de Souza<sup>2</sup>, Roseli Aparecida Ferrari<sup>3</sup>, Ardalla Scabio<sup>4</sup> e Priscila Barcaro<sup>5</sup>

**Resumo:** Biodiesel consiste em ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais, e sua utilização está associada à substituição do diesel em motores. Os benefícios desta energia alternativa são inúmeros, pois além de ser uma tecnologia limpa e não poluente, traz vantagens econômicas e sociais. Os objetivos do presente trabalho foram produzir biodiesel de óleo bruto de girassol através da rota etílica e efetuar a caracterização físico-química segundo metodologias estabelecidas pela ANP. O biocombustível mostrou-se totalmente convertido em ésteres etílicos de ácidos graxos através de análise qualitativa por Cromatografia em Camada Delgada e apresentou-se dentro das especificações para todos os parâmetros analisados, exceto para o teor de resíduo de carbono. Paralelamente, constatou-se o baixo teor de enxofre no biodiesel analisado, o que diminui a emissão deste gás para a atmosfera, evitando a ocorrência de chuva ácida.

**Palavras-chave:** Ésteres etílicos, transesterificação e fonte renovável.

**Abstract:** Biodiesel consists of long-chain fatty acid esters, derived from renewable sources such as vegetable oils, with its use being associated to replacement of diesel oil in engines. The benefits of this alternative energy are innumerable. Besides being a clean, non-polluting technology, it provides economic and social advantages. The objectives of this work are to produce biodiesel from crude sunflower oil through the ethyl route and to characterize its physico-chemical characteristics according to methodologies established by ANP. Biofuel was found to be totally converted into fatty acid ethyl esters through qualitative analysis by thin layer chromatography, and met the specifications for all the parameters analyzed, except for carbon residue content. In addition, low sulphur concentration was confirmed in the biodiesel analyzed, what decreases its emission into the atmosphere, preventing the occurrence acid rain.

**Keywords:** Ethyl esters, transesterification and renewable source.

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre as culturas oleaginosas no Brasil, a do girassol (*Helianthus annuus* L.) é a que mais cresceu nos últimos anos, tanto em área

de cultivo como em produção, sendo classificada atualmente como a segunda maior fonte de matéria-prima para a indústria de óleo comestível do mundo (COBIA e ZIMMER, 1978). Além disso, a massa

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 12.7.2005 e aceito em 11.2.2006.

<sup>2</sup> Bolsista do CNPq-Brasil Dep. de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, 84030-900 Ponta Grossa-PR, <waleskalemes@yahoo.com.br>; <sup>3</sup> Profa. do Dep. de Engenharia de Alimentos da UEPG, <ferrari@uepg.br>. <sup>4</sup> Dep. de Engenharia de Alimentos da UEPG, <ardallascabio@ig.com.br>; <sup>5</sup> Dep. de Engenharia de Alimentos da UEPG, <prissci@ig.com.br>.

resultante da extração do óleo rende uma torta altamente protéica, usada na produção de ração (EMBRAPA/SOJA, 2003).

O girassol é uma cultura que apresenta características desejáveis sob o ponto de vista agrônômico, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo (SILVA; SANGOI, 1985), que fazem dela uma boa opção aos produtores brasileiros.

Para atender às necessidades de uma civilização cada vez mais exigente, o aumento do consumo dos combustíveis fósseis é de tal dimensão que suas reservas poderão esgotar-se nos próximos 50-100 anos, caso se mantenham as atuais taxas de crescimento. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa de substituição ao diesel em motores de ignição por compressão. O biodiesel surgiu então como uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa e encontra-se registrado na Agência do Meio Ambiente (EPA – EE.UU.), podendo ser usado como combustível puro a 100% (B100), como uma mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 a 5%. O biodiesel é um combustível renovável, produzido a partir de oleaginosas como mamona, dendê, girassol e soja. Além de ser uma tecnologia limpa, não polui o meio ambiente e também traz vantagens econômicas, pois sua produção e o cultivo de matérias-primas contribuirão para a criação de milhares de novos empregos na agricultura familiar, principalmente nas regiões mais pobres do Brasil (BRASIL, 2005), o que irá manter o trabalhador no campo e, conseqüentemente, reduzirá a migração para as grandes cidades, favorecendo, assim, o ciclo da economia auto-sustentável, essencial para a autonomia do País (REGITANO D'ARCE; FERRARI, 2005).

Biodiesel pode ser obtido de fontes renováveis como óleos vegetais (MONYEM; Van GERPEN, 2001), através de processo de transesterificação, no qual ocorre a conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos

(ENCINAR et al., 2002), que apresentam viscosidade, ponto de fulgor e ponto de solidificação mais baixos que os do óleo original. Esta modificação da estrutura dos óleos é uma alternativa para substituição do óleo diesel por um combustível oriundo de biomassas renováveis e inesgotáveis, que é ecologicamente correto, biodegradável e não-tóxico, reduz a emissão de gases poluentes, melhora a ignição e lubrificação dos motores e seu manuseio e estocagem são mais seguros (REGITANO D'ARCE; FERRARI, 2005).

Multiplicam-se no mundo as iniciativas de utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível ecológico auto-sustentável em mistura ao óleo diesel. O biodiesel produzido atualmente pode ser usado em motores de ciclo diesel sem necessidade de nenhuma modificação, em praticamente toda e qualquer temperatura. Ele pode ser utilizado em veículos individuais ou em motores e máquinas. Nos Estados Unidos, a fonte de biomassa vem da soja e do milho, sendo o sebo animal a terceira fonte. A cana-de-açúcar fornece a biomassa em alguns países como o Brasil e também no Havaí, para obtenção do álcool (REGITANO D'ARCE; FERRARI, 2005).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja e canola (CANAKCI; Van GERPEN, 2001), porém, segundo Parente (2003), todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Dentre eles, o óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, cuja produção da oleaginosa está entre as maiores culturas do mundo (FAGUNDES, 2002), apresentando viabilidade técnico-ambiental na produção de biocombustíveis (EMBRAPA, 2003).

Os objetivos deste trabalho foram produzir biodiesel a partir de óleo bruto de girassol e etanol anidro e caracterizá-lo quanto a alguns parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção de biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada em um reator encamisado de 5L, no qual foram reagidos, a 45 °C, óleo bruto de girassol extraído por prensagem, etanol anidro e NaOH como catalisador, conforme descrito anteriormente em Ferrari et al. (2005). Obteve-se então o biodiesel e como co-produto, a glicerina. O biodiesel separado por decantação foi neutralizado por sucessivas lavagens com solução de HCl 0,5%. A água de lavagem foi separada por decantação, e acompanhou-se a efetiva neutralização do biodiesel através desta, com o indicador fenolftaleína. Os resíduos de umidade foram retirados por filtração, com sulfato de sódio anidro.

### 2.2 Avaliação físico-química do biocombustível

A conversão qualitativa em ésteres etílicos obtidos foi observada através de Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Para isso, o biodiesel foi dissolvido em éter de petróleo e aplicado sobre uma placa cromatográfica, contendo sílica como fase estacionária. Os padrões empregados foram ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e triglicerídeos, igualmente dissolvidos em éter de petróleo. Éter etílico, éter de petróleo e ácido acético, nas respectivas proporções 80:20:1, foram utilizados como fase móvel, com posterior revelação através de vapor de iodo. Os Rfs dos padrões e das manchas obtidas nas amostras foram comparados.

As análises físico-químicas quanto aos teores de ponto de fulgor, água e sedimentos, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de enxofre total, ponto de entupimento do filtro, aspecto visual, massa específica a 20 °C, teor de glicerina livre, teor de resíduo de carbono e cinzas foram conduzidas de acordo com as metodologias recomendadas pela ANP (2003).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo bruto de girassol pode ser facilmente obtido, mesmo em pequenas propriedades rurais, através do processo de prensagem, de onde se obtêm o óleo, matéria-prima para produção do biocombustível, e a torta de prensagem, que pode ser utilizada na nutrição animal.

O Brasil, primeiro produtor mundial de etanol obtido da cana-de-açúcar, tem também disponibilidade de fornecimento desta matéria-prima para o processo de transesterificação e obtenção de biodiesel através de fontes completamente renováveis, diferente do produzido em outros países do mundo.

No Quadro 1 estão os valores dos Rfs dos padrões, assim como do biodiesel de girassol produzido e analisado, no qual se verifica a presença apenas de ésteres etílicos, confirmando a eficiência do processo de conversão. Ésteres etílicos de ácidos graxos são produtos biodegradáveis, não-tóxicos e de fácil manipulação e estocagem. Estas são vantagens que esse tipo de biodiesel apresenta quando comparado ao diesel derivado do petróleo, e mesmo sob os ésteres metílicos que são produzidos em outros países.

As características físico-químicas do biodiesel de girassol, bem como as especificações determinadas pela ANP, estão listadas no Quadro 2. Pôde-se observar que os parâmetros ponto de fulgor, água e

**Quadro 1** – Análise qualitativa do biodiesel através dos Rfs obtidos por CCD

**Table 1** – Qualitative analysis of biodiesel through Rfs obtained by TLC

Composto	Rfs
Padrão de triglicerídeo	0,8
Padrão de ácido Graxo	0,6
Padrão de éster de Ácido Graxo	0,9
Biodiesel de girassol	0,9

**Quadro 2** - Características físico-químicas do biodiesel obtido de óleo de girassol e etanol e limites estabelecidos pela ANP

**Table 2** - Physico-chemical characteristics of biodiesel obtained from sunflower oil and ethanol and limits established by ANP

Característica	Biodiesel	Limite ANP
Ponto de fulgor (°C)	192,3	min. 100
Água e sedimentos (%)	0	max. 0,05
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	8,5	Anotar <sup>(1)</sup>
Enxofre total (%)	nd*	máx. 0,001
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-6	<sup>(2)</sup>
Aspecto visual	Límpido isento de impurezas	Límpido isento de impurezas
Massa específica a 20 °C (kg/ m <sup>-3</sup> )	952,6	Anotar
Resíduo de carbono (%)	0,35	máx. 0,05
Glicerina livre max (%)	0,0046	máx. 0,02
Cinzas (%)	0,01	máx. 0,02

\* nd: não-detectado.

<sup>(1)</sup> A mistura biodiesel-óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40 °C constantes da Portaria ANP, que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

<sup>(2)</sup> A mistura biodiesel-óleo diesel deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da Portaria ANP, que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.

sedimentos, viscosidade cinemática, teor de enxofre, ponto de entupimento do filtro, aspecto visual, massa específica, teor de glicerina e cinzas estão dentro das especificações estabelecidas para a comercialização do produto.

Quanto ao teor de resíduo de carbono, constatou-se para a amostra um valor excedente ao especificado pela ANP, consequentemente um maior controle durante a etapa de lavagem dos ésteres etílicos se faz necessário, de modo a sanar este problema.

Cabe ressaltar que a ausência de enxofre no óleo de girassol transesterificado confere grande vantagem em relação ao diesel, pois elimina a emissão de gases de enxofre causadores da chuva ácida, uma vez que esta é o resultado da combinação desse tipo de gás com o hidrogênio presente na atmosfera, ocasionando precipitação sob a forma de vapor d'água.

O Brasil, que já possui destaque mundial como grande produtor de etanol, tem condições de ampliar sua produção de girassol e fabricar biodiesel a partir dessas importantes matérias-primas, obtendo de forma totalmente renovável um combustível com enormes vantagens em relação aos aspectos ambientais, econômicos e sociais.

#### 4 CONCLUSÃO

A produção de biodiesel etílico a partir do óleo bruto de girassol é possível, possuindo o biocombustível obtido pelo processo de transesterificação de tal óleo características apropriadas para utilização em motores a diesel.

#### AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq- Brasil.

**REFERÊNCIAS**

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – AMP. Agência Nacional de Petróleo. Portaria nº 310 de 27 de dezembro de 2001. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/doc/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/doc/legis_qualidade.asp)>. Acesso em: 21 ago. 2003.
- CANAKCI, M.; Van GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. ASAE.**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.
- COBIA, D. W.; ZIMMER, D. E. Sunflower production and marketing. Dakota: North Dakota Univ. of Agriculture and Applied Science, 1978. p. 73. (Extension Bulletin, 25)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Embrapa Soja. Tecnologias de Produção de Girassol. 2003. Disponível em: <<http://www.cnpso.embrapa.br/producaoagirassol/>>. Acesso em: 10 abr. 2003.
- ENCINAR, J. M. et al. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 443-450, 2002.
- FAGUNDES, M. H. Sementes de girassol: alguns comentários. MAPA/Conab/Sugof. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/download/cas/especiais/Semente-de-Girassol.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2004.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in an energy generator. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, Jan./Feb. 2005.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Lula inaugura fábrica de biodiesel no NE e afirma que governo vai assegurar compra do produto. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/index.php?ctuid=6924&scid=134>>. Acesso em: 9 ago. 2005.
- MONYEM, A.; Van GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass & Bioenergy**, v. 20, p. 317-325, 2001.
- PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: TECBIO, 2003. 68 p.
- REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; FERRARI, R. A. Grãos e óleos vegetais: matérias-primas. LAN/ESALQ/USP. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/2444materiasprimas.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2005.
- SILVA, P. R. F.; SANGOI, L. Época da semeadura em girassol: I. Efeitos no rendimento de grãos, componentes do rendimento, teor de e rendimento de óleo. **Lavoura Arrozeira**, v. 38, n. 361, p. 20-27, 1985.