

BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEO DE SOJA E GIRASSOL¹

Ethyl Biodiesel from Soybean and Sunflower Oils

Roseli Aparecida Ferrari², Vanessa da Silva Oliveira², Ardalla Scabio², Priscila Barcaro² e Waleska Lemes de Souza²

Resumo: O objetivo do presente trabalho foi produzir biodiesel a partir de etanol e óleos de soja e girassol através da reação de transesterificação, bem como efetuar a caracterização físico-química segundo metodologias estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). A transesterificação de óleos ou gorduras com álcoois consiste na transformação da molécula dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, gerando glicerina como co-produto. A eficiência da reação foi verificada através de cromatografia em camada delgada (CCD), realizada para os dois ésteres obtidos. Os produtos foram caracterizados quanto aos parâmetros ponto de fulgor; água e sedimentos; viscosidade cinemática; teor de enxofre; ponto de entupimento do filtro; aspecto visual; massa específica; resíduo de carbono; teor de glicerina; cinzas; composição em ácidos graxos e ésteres etílicos de ácidos graxos; e índice de iodo. Os resultados demonstraram que a reação ocorreu por completo, pois o produto obtido é constituído apenas por ésteres etílicos, o que comprova a eficiência do processo utilizado. Pode-se observar que os parâmetros de qualidade do produto estão compatíveis com as especificações atuais do biodiesel, exceto para o teor de resíduo de carbono.

Palavras-chave: Biodiesel, ésteres etílicos, transesterificação e biomassa.

Abstract: The objective of this work was to produce biodiesel from ethanol and soybean and sunflower oils through transesterification reaction, as well as to perform physical-chemical characterization according to methodologies established by the Agência Nacional de Petróleo (ANP). Oil or fat transesterification with alcohol consists in the transformation of the triglyceride molecules in fatty acid esters, generating glycerin as co-product. The efficiency of the reaction was verified through thin layer chromatography (TLC), carried out for two esters. The products had been characterized in relation to the parameters of fire point; water and sediments; kinematic viscosity; sulfur; filter clogging point, visual aspect; specific mass; carbon residue; glycerin; ashes; composition in fatty acids and ethyl esters of fatty acids and iodine value. The results showed that the reaction occurred completely, since the product obtained was constituted only by ethyl esters, proving the efficiency of the process applied. It can be observed that the product quality parameters are compatible with the current bio-diesel specifications, except for carbon residue content.

Key words: Bio-diesel, ethyl esters, transesterification and biomass.

¹ Recebido para publicação em 8.6.2004 e aceito em 28.8.2004.

² Universidade Estadual de Ponta Grossa – DEA, Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900 Uvaranas-PR, Brasil, <ferrair@uepg.br>.

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, diferentes biomassas e materiais derivados da agricultura têm sido sugeridos para obtenção de combustíveis (Mushrush et al., 2001), tendo em vista que a maior parte da energia consumida no mundo advém do petróleo, carvão e gás natural, cujas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro (Shuchardt et al., 1998; Canakci & Van Gerpen, 2001; Nascimento, 2001).

O Brasil, pela sua extensão territorial e por suas excelentes condições edafoclimáticas, é considerado um dos países mais propícios para exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Além da extensa área ocupada pelas atividades agropecuárias, o País dispõe, ainda, de cerca de 90 milhões de hectares para produção de biomassa, o que o torna praticamente o único país do mundo capaz de expandir sua produção, incluindo a de oleaginosas (Schmidt, 2003). Portanto, devido à disponibilidade de óleos vegetais e etanol derivado da cana-de-açúcar, possui condições adequadas de produzir biocombustível a partir destas matérias-primas e, assim, de desenvolver um novo mercado para estes insumos, conferindo maior estabilidade a esses mercados, principalmente quanto aos preços dos produtos.

A possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel, que vem sendo estudada desde o século XIX (IVIG, 2002), é bastante atrativa, primeiramente pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e em segundo lugar como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (Canakci & Van Gerpen, 2001; Dunn, 2002), visando a redução da dependência sobre a importação deste combustível (Wu et al., 1998).

A Agência Internacional de Energia (AIE) calcula que dentro de mais ou menos 20 anos cerca de 30% do total de energia consumida pela humanidade será proveniente da biomassa. Os óleos vegetais representam uma alternativa real ao óleo diesel para uso em motores de combustão interna, e o Brasil dispõe de uma grande diversidade de espécies vegetais oleaginosas das quais podem ser extraídos óleos para fins energéticos. Algumas destas espécies são de ocorrência nativa (buriti, babaçu, mamona etc.), outras são de cultivo de ciclo curto (soja, girassol, amendoim etc.) e outras são de ciclo longo ou perene (palma) (CENBIO, 2004).

Segundo Encinar et al. (1999), a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada em virtude de algumas de suas propriedades físicas, principalmente a sua alta viscosidade, a baixa volatilidade e o caráter polinsaturado, que implicam alguns problemas nos motores, bem como uma combustão incompleta (Agarwal, 2001; Encinar et al., 2002; Dorado et al., 2003). Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas (Encinar et al., 1999; Nascimento, 2001), devendo-se ressaltar que a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (Encinar et al., 1999; Nouredini et al., 1998), visto que o processo é relativamente simples (Shuchardt, 1998) e promove a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (Dunn, 2002, 2003; Dorado et al., 2002; Encinar et al., 2002). Outra vantagem da transesterificação diz respeito ao baixo consumo energético do processo, que é de tecnologia de fácil assimilação, sem exigir equipamentos sofisticados, com conseqüente diminuição de investimento (Brasil, 1985).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja (Canakci & van Gerpen, 2001), porém, segundo Parente (2003), todos os óleos vegetais podem ser transformados em biodiesel. Como

combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, como: é virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; tem alto número de cetano; tem teor médio de oxigênio; tem maior ponto de fulgor; tem menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂; tem caráter não-tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (Haas et al., 2001; Bagley et al., 1998; Peterson et al., 2002).

Os objetivos deste trabalho foram produzir biodiesel a partir de óleo de soja, girassol e etanol-anidro e caracterizá-los quanto a alguns parâmetros físico-químicos estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2003).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção dos ésteres etílicos

A transesterificação foi realizada em um reator encamisado de 5L, no qual reagiu-se, a 45 °C, o óleo vegetal (soja ou girassol) e o etanol-anidro, na presença de catalisador alcalino – hidróxido de sódio. Ao término da reação, 7,5% da glicerina, em relação ao peso de óleo, foi adicionada para acelerar a separação de fases, o que resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres etílicos (biodiesel) e de uma fase inferior contendo a glicerina, co-produto da reação. O biodiesel foi então separado por decantação, sendo neutralizado por sucessivas lavagens com solução à base de 1,5 L de água destilada a 90 °C e 0,5% de HCl concentrado. A água de lavagem foi separada por decantação e os resíduos de umidade foram retirados por filtração com sulfato de sódio anidro.

2.2 Determinação qualitativa e quantitativa da taxa de conversão em ésteres etílicos

O biodiesel obtido foi analisado qualitativamente através de cromatografia em

camada delgada – CCD, para verificar a conversão em ésteres etílicos. Para tanto, o biodiesel foi dissolvido em éter de petróleo e aplicado em uma placa cromatográfica contendo sílica como fase estacionária. Os padrões empregados foram ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e triglicerídeos, também dissolvidos em éter de petróleo. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, na proporção de 80:20:1, respectivamente. A placa cromatográfica após a eluição foi revelada com vapor de iodo e o Rf das manchas dos padrões e dos componentes das amostras foram determinados.

2.3 Caracterização do biodiesel quanto aos aspectos físico-químicos

As análises físico-químicas foram conduzidas, respectivamente, pelas seguintes metodologias: quanto aos parâmetros de ponto de fulgor, aspecto visual, massa específica a 20 °C, teor de enxofre, resíduo de carbono, teor de água e sedimentos, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento de filtro a frio, teor de glicerol e cinzas, segundo metodologias recomendadas pela ANP (2003).

2.4 Caracterização quanto à composição em ésteres etílicos de ácidos graxos

A composição em ésteres etílicos foi determinada por cromatografia gasosa após preparo dos ésteres, segundo método descrito por Hartman & Lago (1973). O cromatógrafo utilizado foi Perkin Elmer Sigma 3B, equipado com detector FID e coluna 10% DEGS. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 225 °C e a temperatura da coluna a 175 °C. A identificação dos picos foi realizada através da comparação com o tempo de retenção de padrões Nu-Chek e a quantificação, por normalização de área.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o preparo do biodiesel de óleo de soja e girassol com etanol, segundo o procedimento descrito anteriormente, as amostras foram analisadas por CCD para verificação dos produtos obtidos após a reação de transesterificação. Pelo cromatograma obtido na análise qualitativa do biodiesel, verificou-se através dos R_fs das manchas obtidas a produção apenas de ésteres etílicos, tanto para o biodiesel de soja quanto para o de girassol, conforme o Quadro 1. Este resultado confirma a eficiência de conversão total dos ácidos graxos em biodiesel pelo procedimento adotado neste trabalho. Considera-se que a CCD é uma técnica bastante simples, que pode ser utilizada de forma qualitativa, mas bastante eficiente para avaliar se a conversão em ésteres etílicos foi completa e, conseqüentemente, se houve a produção de biodiesel. Fato este de extrema importância, visto que resíduos de ácidos graxos, triglicerídeos ou qualquer outro componente de uma transesterificação incompleta pode interferir negativamente na qualidade do produto.

Quadro 1 – Valores de R_f de padrões e de biodiesel obtido a partir de óleo de soja e de óleo girassol

Table 1 – R_f values of standards and bio-diesel obtained from soybean and sunflower oils

Composto	R _f s
Triglicerídeo	0,70
Ácido graxo	0,50
Éster de ácido graxo	0,80
Biodiesel de soja	0,80
Biodiesel de girassol	0,80

As características de qualidade foram determinadas para o biodiesel de óleo de soja e de girassol, conforme o Quadro 2, onde os parâmetros foram comparados com a especificação determinada pela ANP através da Portaria 255/03 para o biodiesel.

Pôde-se observar que os parâmetros água e sedimentos, teor de enxofre, aspecto visual, teores de glicerina e cinzas estão de acordo com os valores especificados pela ANP (2003), tanto para as amostras de biodiesel de soja

Quadro 2 – Características físico-químicas do biodiesel obtido de óleo de soja, girassol e etanol e especificações estabelecidas pela ANP

Table 2 – Physico-chemical characteristics of biodiesel from soybean and sunflower oils and ethanol and specifications established by ANP

Característica	Biodiesel de Girassol	Biodiesel de Soja	Limites ANP
Ponto de Fulgor (°C)	192,3	ND ⁽¹⁾	mín 100
Água e Sedimentos (%)	0	0,03	máx 0,05
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	8,5	3,17	3,5 a 5 ⁽²⁾
Enxofre Total (%)	nd ⁽³⁾	0,075	máx 0,001
Ponto Entupimento de Filtro a Frio (°C)	-6	ND	máx 2
Aspecto Visual	Límpido isento de impurezas	Límpido isento de impurezas	Límpido isento de impurezas
Massa Específica a 20 °C (kg m ⁻³)	952,6	877,5	875 a 900 ²
Resíduo de Carbono (%)	0,35	0,14	máx 0,05
Glicerol Livre Max (%)	0,0046	0,0109	máx 0,02
Cinzas (%)	0,01	0,006	máx 0,02

⁽¹⁾ ND: não-determinado; ⁽²⁾ Limites estabelecidos pela UE, não sendo ainda determinados pelas normas da ANP; ⁽³⁾ nd: não-detectado.

quanto para as de biodiesel de girassol. Os parâmetros ponto de fulgor e ponto de entupimento do filtro a frio não foram determinados para o biodiesel de soja. No entanto, estes se encontram de acordo com as especificações para o biodiesel de girassol.

É sabido que pelo uso do diesel mineral quantidades substantivas do enxofre são produzidas sob a forma de mercaptanas, substâncias extremamente nocivas ao meio ambiente e que compõem as emissões provenientes da descarga dos motores a diesel. O teor de enxofre total presente no biodiesel é muito inferior ao do óleo diesel, o que confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre causadores da chuva ácida.

Quanto ao resíduo de carbono, que representa a tendência de formar carbono dos combustíveis, pode-se dizer que este é um parâmetro de grande importância na análise de combustíveis, pois há uma correlação entre o conteúdo de carbono do combustível e a formação de depósitos no injetor (Dorado et al., 2003). No Quadro 2, pode-se observar que o resíduo de carbono para os ésteres etílicos de óleo de soja e de girassol apresentou valor superior ao especificado para o biodiesel. Assim, um maior controle durante a etapa de lavagem dos ésteres etílicos se faz necessário, de modo a sanar este problema. No entanto, vale salientar que estes valores encontram-se abaixo do especificado para o diesel combustível (0,25%). Além disto, em outro trabalho, o biodiesel de soja foi testado em gerador de energia elétrica, e não foi relatado nenhum problema quanto à combustão incompleta ou depósito anormal de carbono durante os testes (Ferrari et al., 2003).

A densidade e a viscosidade do combustível representam considerável influência no mecanismo de atomização do jato de combustível, ou seja, no funcionamento do sistema de injeção, e também se reflete no processo de combustão, de cuja eficiência dependerá a potência máxima desenvolvida pelo motor

(Costa Neto et al., 2000; Penildo, 1981). Os resultados obtidos para estas propriedades do biodiesel de soja e de girassol demonstraram que elas se encontraram em desacordo quando comparadas com os limites especificados pela Norma Européia. Porém, a ANP ainda não estabeleceu limites para tais propriedades, tendo em vista que elas são influenciadas diretamente pelas matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel. A Norma Européia estabeleceu seus limites de acordo com as matérias-primas comumente utilizadas em seus países (geralmente óleo de colza/canola e metanol).

Como o presente trabalho trata da utilização dos óleos de soja e de girassol para a produção de biocombustível alternativo, um passo importante foi caracterizar estas matérias-primas quanto à sua composição em ácidos graxos, bem como dos ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos, sendo os resultados dispostos no Quadro 3.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos principalmente por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturações. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. A reação de transesterificação consiste na conversão das moléculas de triglicerídeos, por meio da ação de álcoois de cadeia curta em seus ésteres de ácidos graxos correspondentes. Espera-se, então, que o perfil de ácidos graxos dos ésteres obtidos pela transesterificação seja um reflexo do perfil de ácidos graxos da matéria-prima empregada.

Segundo Costa Neto et al. (2000), a proporção relativa dos ácidos graxos presentes na matéria-prima é mantida relativamente constante após a reação de transesterificação. Este fato pode ser comprovado quando se comparam as composições em ácidos graxos

Quadro 3 – Composição em ácidos graxos e em ésteres de ácidos graxos, das diferentes matérias-primas empregadas e do biodiesel obtido, respectivamente

Table 3 – Composition in fatty acids and ethyl esters of fatty acids of the different raw materials employed and biodiesel obtained, respectively

Ácido Graxo	% Ácidos Graxos		% Ésteres de Ácidos Graxos	
	Óleo de Soja	Óleo de Girassol	Biodiesel de Soja	Biodiesel de Girassol
C 16:0	11,22	6,10	11,29	6,12
C 18:0	4,61	3,90	3,54	4,88
C 18:1	22,75	18,00	22,45	19,52
C 18:2	54,45	71,51	54,62	69,47
C 18:3	6,97	nd	8,11	tr
C 20:0	nd*	0,40	tr**	tr
sat.	15,83	10,4	14,83	11,00
insat	84,17	89,51	85,18	88,99

* nd – não-detectado; ** tr – traços.

das matérias-primas empregadas com a composição média de ésteres etílicos de ácidos graxos do respectivo biodiesel produzido.

4 CONCLUSÃO

É possível produzir biodiesel etílico a partir do óleo de soja e do óleo de girassol, sendo a eficiência do método utilizado para sua obtenção comprovada através da cromatografia em camada delgada (CCD). Os ésteres etílicos de soja e de girassol apresentaram-se compatíveis quanto à sua composição, e estes possuem características apropriadas para ser utilizado em motores diesel. O Brasil, grande produtor de etanol, possui condições de ampliar sua produção de soja, girassol e outras oleoginosas, para produzir biodiesel a partir destas importantes matérias-primas, obtendo de forma renovável um combustível com enormes vantagens em relação aos aspectos ambientais, econômicos e sociais.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio concedido, e à empresa Coinbra S.A. pelo fornecimento de amostras para realização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines. **Journal Engineering Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME**, v. 123, p. 440-447, 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. **Portaria nº 255 de 15 de setembro de 2003**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/Minuta_Proge.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2003.

BAGLEY, S. T. et al. Effects of oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 1183-1191, 1998.

CANAKCI, M.; van GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

CENBIO. Banco de dados de biomassa no Brasil. Disponível em: <<http://infoener.iee.usp.br/cenbio/biomassa.htm>>. Acesso em: 01 jun. 2004.

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.

- DORADO, M. P. et al. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 1560-1565, 2003.
- DORADO, M. P. et al. The effect of a vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. **Transactions ASAE**, v. 45, p. 519-523, 2002.
- DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 79, p. 915-920, 2002.
- 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.
- ENCINAR, J. M. et al. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil. **Indian Enginernery Chemistry Research**, v. 38, p. 2927-2931, 1999.
- FERRARI, R. A. et al. Consumo de biodiesel de soja e suas misturas com diesel em gerador de energia elétrica. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA UEPG, 3., 2003, Ponta Grossa. **Anais...** Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2003.
- HAAS, M. J. et al. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from waste feedstock. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1207-1212, 2001.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Lab. Prac.**, v. 8, p. 475-476, 1973.
- INSTITUTO VIRTUAL INTERNACIONAL DE MUDANÇAS GLOBAIS – IVIG. Transesterificação de óleo comestível usado para produção de biodiesel e uso em transportes. Disponível em: <<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/arquivos/cnpq1.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2002.
- BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio/ Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**. Brasília: STI/CTI, 1985. 364 p.
- MUSHRUSH, G. W. et al. Biofuels as a means of improving the quality of petroleum middle distillate fuels. **Energy Sources**, v. 23, p. 649-655, 2001.
- NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível. **Biociência**, v. 19, p. 28-31, 2001.
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D.; MEDIKONDURU, V. A. Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oil into Methyl Esters of Fatty Acids. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 75, p. 1775-1783, 1998.
- PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: TECBIO, 2003. 68 p.
- PENILDO, P. F. **O álcool combustível: obtenção e aplicação nos motores**. São Paulo: Nobel, 1981. 264 p.
- PETERSON, C. L. et al. Continuous flow biodiesel production. **Applied Engineering Agricultural**, v. 5, 2002.
- SCHMIDT, I. A rota do biodiesel. **Revista CREA-PR**, p. 15-17, nov/dez, 2003.
- SHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M. Transesterification of vegetable oils. **Journal Braz. Chemistry Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- WU, W-H. et al. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 75, p. 1173-1178, 1998.