



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

OBTENÇÃO DE BIODIESEL EMPREGANDO ROTA ETÍLICA E CATALISADOR ALCALINO

Cesar A. da Silva¹

RESUMO

Os insumos potencialmente capazes de promover o abastecimento da demanda de geração energética têm originado diversas pesquisas científicas com o objetivo de amenizar os impactos ambientais. Dentre as soluções encontradas destaca-se o biodiesel que pode ser obtido através do processo de transesterificação. O presente trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel utilizando o etanol e o óleo bruto de girassol como matérias-primas e o etóxido de potássio como catalisador da reação. Obteve-se sete produtos com parâmetros distintos. A amostra de maior teor de éster etílico foi aquela que possuía a quantidade de catalisador e o tempo de reação otimizados. No entanto, apresentou presença de glicerol, sugerindo ser necessário o uso de outras operações unitárias tais como o resfriamento e a centrifugação para melhorar a pureza do produto obtido. Os parâmetros utilizados (quantidade de óleo, catalisador, água de lavagem, tempo de reação, temperatura e velocidade de agitação) mostraram-se cruciais à serem monitorados durante a produção do biodiesel, pois interferem na qualidade e no rendimento do produto formado. Concluiu-se ainda que a rota etílica em presença de catalisador alcalino pode gelatinizar a mistura dos reagentes caso exista emulsão provocada por velocidade inadequada de agitação no reator.

Palavras-chave: biocombustíveis; glicerina; álcool etílico; combustível ecológico.

PRODUCTION OF BIODIESEL USING ETHANOL WAY AND ALKALINE CATALYST

ABSTRACT

The potential inputs to promote the supply of the demand for power generation has become the aim of several scientific researches to mitigate environmental impacts. The biodiesel is the highlight solution that can be obtained through the transesterification process. The aim this present work was the biodiesel production using ethanol and crude oil sunflower as inputs and potassium ethoxide such as catalyst for the reaction. Were produced seven samples using different parameters. The product with high rate of ethyl ester was the one with catalyst and reaction time optimized. However, it has showed the presence of glycerol, suggesting the use of other unit operations such as cooling and centrifugation to improve the purity of the biodiesel formed is necessary. The parameters used in this experiment (oil, catalyst and water washing contents, reaction time, temperature and agitation speed) showed critical endpoints to be monitored during the production of biodiesel due interfering the quality and yield to the final product. In addition, the inappropriate speed of agitation in the reactor for ethanol way in the presence of an alkaline catalyst can gelatinize the mixture of reactants due the emulsion formed.

Keywords: biofuel; glycerin; ethyl alcohol; green fuel.

Trabalho recebido em 01/03/2010 e aceito para publicação em 18/06/2010.

¹ Engenheiro Ambiental com MBA em Gestão Ambiental, Mestrado em Ecologia pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Doutorando em Ecologia e Conservação pelo Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Conservação da UFPR. Endereço para correspondência: caixa postal 19031, CEP 81531-970, Curitiba-PR, Brasil. Tel. +55 41 33611591; Fax +55 41 33604133. E-mail: cesar.ufpr@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia sempre foi motivo de preocupação nos diversos segmentos industriais. Os insumos potencialmente capazes de promover o abastecimento da demanda de geração energética têm originado diversas pesquisas científicas com o objetivo de amenizar os impactos ambientais ocasionados por sua combustão, mas principalmente porque a maioria destes tem como fonte petrolífera, o que significa em termos práticos, um recurso finito.

Dentre as soluções encontradas destaca-se o biodiesel. A história do biodiesel teve início nos finais do séc. XIX quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis. Em 1890, na exposição mundial de Paris, Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim. Contudo, nos anos seguintes verificou-se que os óleos vegetais foram preteridos em relação aos derivados de petróleo mais econômicos e abundantes (BOZBAS, 2005; DEMIRBAS, 2005).

Entretanto, a queima direta, em motores a diesel de óleos vegetais não é aconselhável, pois pode conduzir à carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, entre outros. Atribui-se como

causa destes problemas a polimerização dos triglicerídeos devido às suas ligações duplas, que acabam por produzir depósitos (ALBUQUERQUE, 2006).

O biodiesel é obtido de fontes renováveis tais como óleos e gorduras vegetais e animal. Pela extensão territorial e devido às condições edafoclimáticas, o Brasil oferece exploração de biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. Para o biodiesel, se encontram as oleaginosas que são matérias-primas de qualidade para a obtenção do produto, entre elas se encontram a mamona, soja, dendê, babaçu e girassol.

Por ser biodegradável e possuir baixa concentração de substâncias aromáticas e cancerígenas, recebe o título de “combustível ecológico” e pode ser obtido por intermédio de processos químicos como o da transesterificação e do craqueamento térmico. É definido quimicamente como um éster monoalquílico de ácidos graxos de cadeia longa com características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral. Assim, o mesmo pode ser utilizado puro (B100) ou misturado em proporções (BX) em motores a diesel sem a necessidade de muitas adaptações.

Entende-se por transesterificação (Figura 1) o processo no qual se realiza, em reator, a reação química do óleo

vegetal com um álcool, principalmente o álcool etílico e o metílico, sendo conhecidos por rotas etílicas e metílicas, respectivamente, na presença de um catalisador alcalino como os hidróxidos de sódio ou potássio ou ácido como o ácido sulfúrico. No processo de craqueamento térmico, o reator trabalha a altas

temperaturas promovendo a quebra das moléculas e um catalisador remove os compostos oxigenados corrosivos. Como produtos principais das reações têm-se, o éster (biodiesel) e a glicerina (MA & HANNA, 1999; FUKUDA *et al.*, 2005).

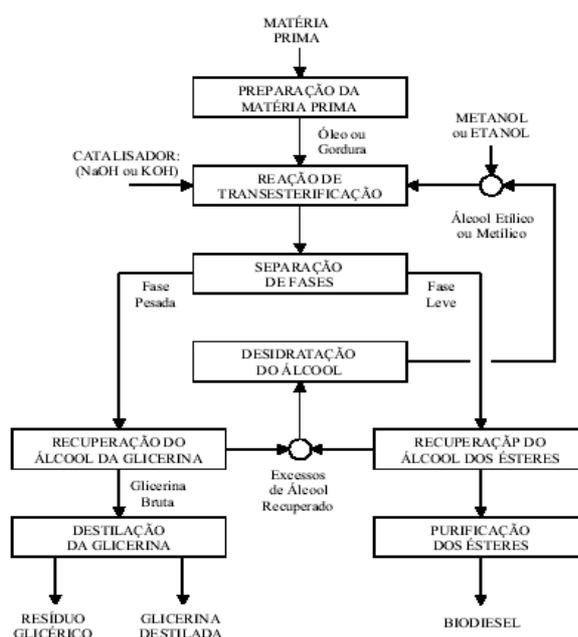


Figura 1. Fluxograma do processo de fabricação do biodiesel.

Existem três reações reversíveis que ocorrem no processo de transesterificação (Figura 2). Primeiro é formado um diglicerídeo a partir do triglicerídeo original para, em seguida, ser formado um monoglicerídeo a partir do diglicerídeo formado e, finalmente, obter-se o glicerol e o éster (FUKUDA *et al.*, 2001; MARCHETTI *et al.*, 2007a).

Para a produção de biodiesel o álcool metílico é preferido devido ao seu

baixo custo, no entanto, por ser tóxico vem sendo sistematicamente substituído pelo etanol, que se mostra bastante promissor como matéria-prima para a produção do éster. Entretanto, a separação dos ésteres da glicerina formada durante a reação é facilitada quando se utiliza o metanol, devido às propriedades químicas deste (MARCHETTI *et al.*, 2007b).

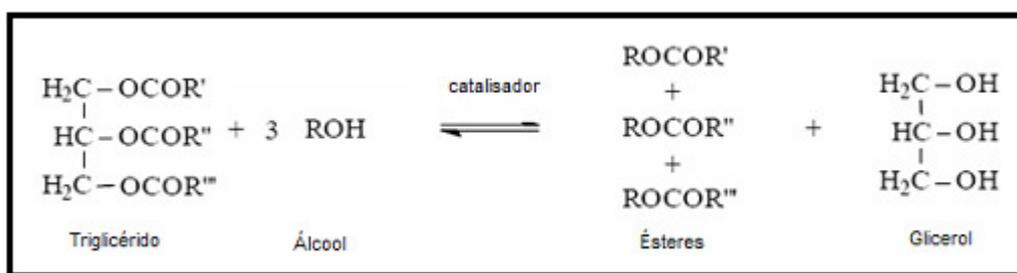


Figura 2. Reação geral de transesterificação (R = grupos alquil). Adaptado de MARCHETTI *et al.* (2007a).

Os catalisadores alcalinos vêm sendo largamente utilizados para a produção de biodiesel, pois são menos corrosivos quando comparados aos catalisadores ácidos, entretanto, possuem a desvantagem de produzir sabões e emulsões quando o processo não se realiza adequadamente (LANG *et al.*, 2001; VICENTE *et al.*, 2004; GERPEN, 2005).

Este trabalho teve por objetivo a produção de biodiesel empregando a rota etílica e o uso de catalisador alcalino, utilizando como matéria-prima o óleo bruto de girassol.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Desenho Experimental

Para a produção do biodiesel foi utilizado óleo bruto de girassol previamente caracterizado quimicamente e fisicamente. Utilizou-se álcool etílico absoluto (Merck) em presença de hidróxido de potássio (KOH) (Merck) para formar o catalisador etóxido de potássio à

produção de éster etílico que, inicialmente, foi utilizado em relação estequiométrica para a reação com o óleo bruto de girassol (1:6). A matéria-prima foi colocada no reator (Figura 3) com, inicialmente, os seguintes parâmetros: Óleo bruto de girassol: 300 mL; Catalisador: 50 mL; Água deionizada (água de lavagem): 45 mL. Temperatura: 60°C; Agitação: baixa (com o propósito de evitar formação de emulsão); Tempo de reação: 1,5 h.

Após o tempo de reação, a amostra foi deixada em descanso por 20 min com o intuito de aumentar a purificação do produto formado. Depois, a mesma foi lavada com água deionizada sob forte agitação no próprio reator. Em seguida, a amostra foi deixada descansar por aproximadamente 18 h para quebra de emulsão e centrifugada 2 vezes por 20 min com intervalo de 1 min entre as centrifugações a uma velocidade de 2400 rpm com o propósito de separar as fases: éster e glicerina.



Figura 3. Reator utilizado para a produção do biodiesel

Finalmente, a amostra foi recolhida em kitasato e submetida à secagem a vácuo a PN-660 mmHg, a uma temperatura de secagem de 80°C por 20 min. O produto resultante foi coletado e submetido às análises de: viscosidade, densidade e água por Karl Fischer.

Durante a produção das amostras de biodiesel, vários ensaios analíticos foram realizados a fim de se perceber a evolução da formação do éster etílico e, através destas análises, verificou-se a possibilidade de alterar os parâmetros, tais como temperatura, velocidade de agitação, aumento da quantidade de catalisador e adição ou não de outras operações unitárias tais como resfriamento das amostras, ionização da solução, etc., obtendo-se assim sete amostras distintas.

Os ensaios foram acompanhados com a aferição de teor de éster etílico

através de análise espectral por infravermelho utilizando célula de ZnSe, no equipamento MIDAC FOX Analyzer, com ampla faixa de varredura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição físico-química do óleo bruto de girassol é mostrada na Tabela 1. A relação de reagentes, água de lavagem e demais parâmetros para a produção das sete amostras de ésteres etílicos estão inseridos na Tabela 2. Esses parâmetros apresentados (tempo de reação, velocidade de agitação, temperatura, catalisador, etc.) são muito importantes, pois podem influenciar diretamente não somente no rendimento, mas nas características físico-químicas como um todo do biodiesel formado (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Tabela 1. Avaliação físico-química do óleo bruto de girassol.

ENSAIOS	RESULTADOS
Densidade a 20°C	916,0
Aspecto visual	Apresentou turbidez
Cor (visual)	Amarelo
Cor ASTM (NBR-14483)	1,5 L
Viscosidade (mm ² /s)	30,9
Ponto de fulgor (°C)	303,5
Teor de água por Karl Fischer (ppm)	1026,1
Teor de enxofre (%)	ND
Água e sedimentos	0,25%
PCS (cal/g)	9170
Ponto de névoa (°C)	-3
Ponto de Fluidez	-18

ND: Não detectável. PCS: Poder calorífico superior

Tabela 2. Relação de reagentes e parâmetros.

Item	Amostra	01	02	03	04	05	06	07
Óleo bruto de girassol (mL)		300	300	300	300	300	300	300
Catalisador (mL)		50	50	50	50	65	65	70
Água de lavagem (mL)		45	45	45	45	55	55	60
Agitação		lenta						
Tempo (hora)		1,5	3,0	3,5	4,0	1,5	2,0	1,5
Temperatura de reação (°C, ±5°C)		60	60	60	70	60	60	60
Resfriamento pré-centrifugação		Não	Não	Não	Sim	Não	Não	Não

Observou-se em todas as amostras que, embora o óleo bruto não tenha sido filtrado, todos os produtos produzidos se encontraram límpidos e isentos de impurezas, sendo que as mesmas foram precipitadas juntamente com a água de lavagem e a glicerina formada (Tabela 3). A presença de enxofre nas amostras 01, 02, 03 e 04 se deve à contaminação na vidraria que formava o reator (Tabela 3).

Ao analisar a Tabela 3 e comparar com os dados do óleo bruto mostrado na Tabela 1 sugeriu-se que a reação devia estar ocorrendo com tendência à formação de éster, uma vez que a viscosidade dos produtos se encontrava relativamente menor que ao do óleo bruto. Ao se realizar a análise espectrométrica por infravermelho esta suposição foi confirmada conforme os espectros

mostrados nas Figuras 4 e 5 correspondendo às amostras 03 e 05, respectivamente, onde se analisou o teor de éster etílico formado. A diminuição da viscosidade é um parâmetro imprescindível a ser monitorado na produção de biodiesel,

pois não é recomendado o uso de combustíveis com viscosidade elevada nos atuais motores a diesel uma vez que o mesmo pode danificá-los (BARNWAL *et al.*, 2005; GERPEN, 2005).

Tabela 3. Resultados dos ensaios realizados nas amostras obtidas de biodiesel a partir de óleo bruto de girassol.

Amostras	Ensaio	01	02	03	04	05	06	07
Densidade a 20 °C (kg/m ³)		905	880	905	904	877	878	876
Viscosidade (mm ² /s)		12,3	8,49	12,5	12,5	5,76	5,08	5,1
Água por Karl Fischer (ppm)		5600	1700	5000	4595	753	419	424
Teor de enxofre (%)		0,20	0,12	0,20	0,17	0,005	ND	ND
Poder calorífico superior (cal/g)		9020	9283	9064	9070	9456	9524	9467
Ponto de fulgor em vaso aberto (°C)		180	191	182	177	180	NR	NR
Ponto de névoa (°C)		9	5	3	12	4	NR	NR
Ponto de fluidez (°C)		-12	-12	-6	-3	-9	NR	NR
Teor de éster etílico (%)		85,96	87,31	84,85	83,99	89,20	96,71	100,0
Teor de glicerina bruta precipitado no processo de produção (%)		*	*	*	*	50	60	60
Teor de óleo bruto não reagido (%)		14,04	12,69	15,15	16,01	10,20	3,26	0,0
Cor visual		amarelo						
Aspecto visual		LII						
Cor ASTM		0,5L	1,0L	1,0L	0,5L	0,5	0,5	0,5L

LII: límpido e isento de impurezas. *ocorrência de leve emulsão na fase precipitada.

ND: não detectado. NR: não realizado.

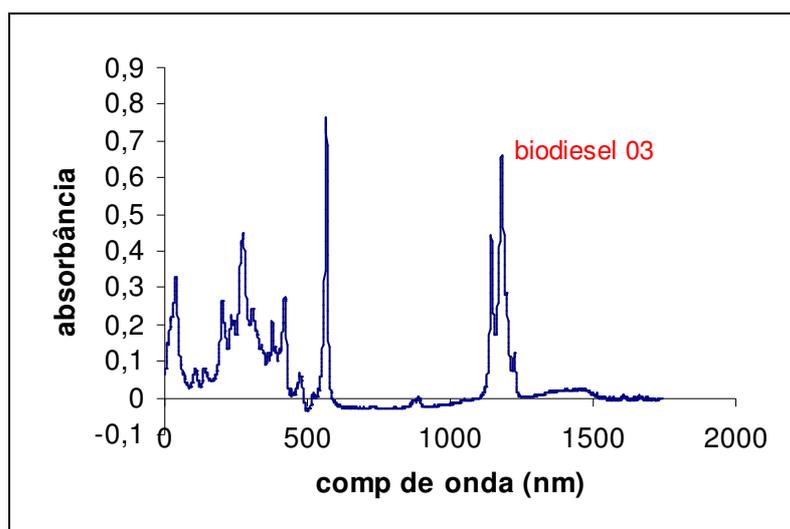


Figura 4. Espectro infravermelho da amostra 03.

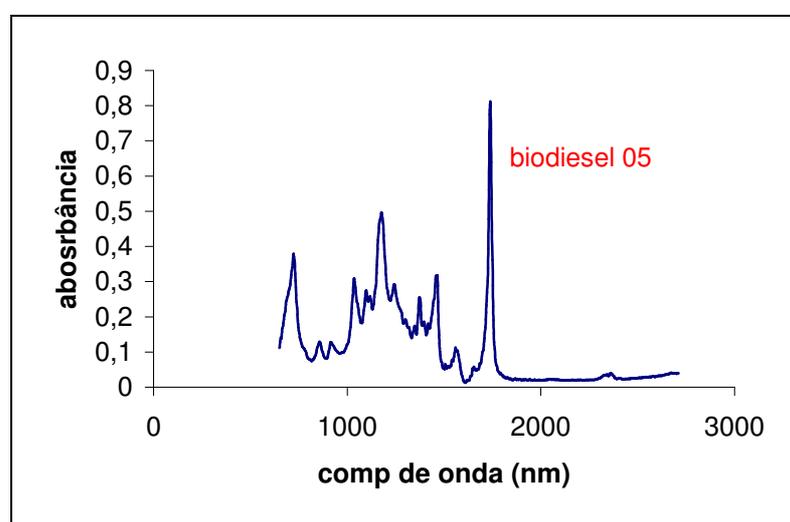


Figura 5. Espectro infravermelho da amostra 05.

No entanto, à medida que se aumentou o tempo de reação, mantendo-se constante a concentração de catalisador, a reação continuou com a tendência a formar éster somente até 3 horas de reação, após este tempo, percebeu-se que o fator tempo de reação e a temperatura não era suficientes por si só para aumentar o teor de éster etílico e a diminuir a viscosidade, sugerindo que seria necessário alterar a

concentração de catalisador na reação. Diversos pesquisadores consideram que a quantidade de catalisador é uma variável que interfere no rendimento da reação da produção de biodiesel (SUPPES *et al.*, 2004; MOITHÉ *et al.*, 2005; XIE *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2007).

Desta forma, ao se produzir a amostra 05, foi utilizada o mesmo procedimento para a amostra 01, no

entanto, aumentou-se a concentração de catalisador, conforme mostrado na Tabela 2. Após, percebeu-se uma grande precipitação de glicerina que tanto podia ser separada por centrifugação quanto apenas por decantação por gravidade. Logo depois da secagem a vácuo, analisou-se a viscosidade do produto formado e constatou-se uma notável diminuição de seu valor e, ao avaliar o espectro infravermelho (Figura 5), constatou-se um maior teor de éster etílico.

Notou-se também que o produto obtido possuía baixa quantidade de água (Karl Fischer), enquanto as outras especificações preconizadas para biodiesel se aproximavam do esperado, sugerindo

que era necessário encontrar uma quantidade ideal de catalisador e o tempo de reação para se obter um maior teor de éster etílico conforme demonstrado na Tabela 2 sem, no entanto, alterar os demais parâmetros, o que foi feito até obter a amostra 07, à qual apresentou os melhores resultados e teor de éster etílico (Figura 6).

Durante a produção das amostras observou-se ainda que ao aumentar a velocidade de agitação no reator criava-se emulsão, e esta impedia a completa reação entre os reagentes, o que causava devido à presença de catalisador e temperatura o fenômeno da gelatinização, com perda total de amostras.

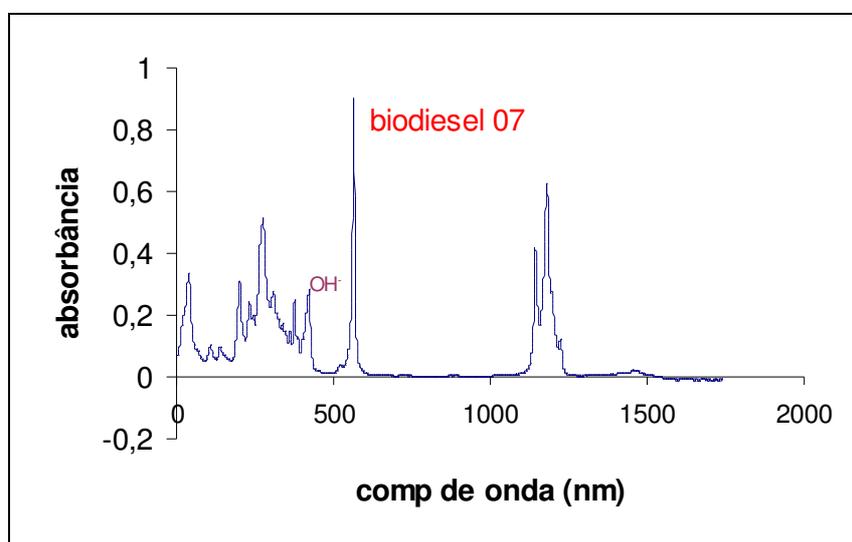


Figura 6. Espectro infravermelho da amostra 07.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar da amostra 07 apresentar o maior teor de éster etílico, foi observado a presença de radicais OH em seu espectro infravermelho, sugerindo que a precipitação da glicerina não foi completa, porém, esse processo pode ser melhorado utilizando resfriamento e centrifugação. Observou-se ainda que a glicerina bruta obtida das diversas amostras havia arrastado éster etílico e, portanto, o processo embora seja eficiente, implica em melhorias no que se refere à emulsão, o que pode ter provocado o referido arraste.

Durante o processo de produção do biodiesel constatou-se que o fator tempo, a concentração do catalisador e a velocidade de agitação devem ser criteriosamente monitoradas, pois interferem diretamente no rendimento do produto final.

Novos estudos devem ser realizados com os procedimentos descritos neste trabalho em escala ampliada a fim de se estimar uma real produtividade, embora seja de se esperar que em um processo de produção em alta demanda dificilmente se obteria um éster 100%, uma vez que os óleos vegetais apresentam cadeias de mono, di e triglicérides em concentrações diversas, além de outras substâncias, o que

dificultaria a correta dosagem do agente catalisador.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) pelo suporte técnico científico na produção e avaliação das amostras.

6. REFERÊNCIAS

- ALBURQUERQUE, G. A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassica napus*). Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2006. 123p.
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel of production from vegetable oils in India. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.9, p. 363-378, 2005.
- BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 2, p. 1070-1085, 2005.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 5, p. 466–487, 2005.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and Biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 20, p. 2271–2282. 2006.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. of**

- Bioscience and Bioengineering**, v.92, p. 405-416, 2001.
- GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1097-1107, 2005.
- LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 53-62, 2001.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acid. **Fuel**, v. 86, p. 906-910, 2007b.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U. ; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007a.
- MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, v. 19, p. 40-44, 2005.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
- VICENTE, G; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, **Bioresource Technology**, v.92, p. 297-305, 2004.
- WANG, L.; TANG, Z.; XU, W.; YANG, J. Catalytic transesterification of crude rapeseed oil by liquid organic amine and co-catalyst in supercritical methanol. **Catalysis communications**, v. 8, p. 1511-1515, 2007.
- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 300, p. 67-74, 2006.