



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE BIODIESEIS PRODUZIDOS A PARTIR DE ÓLEOS DE MILHO E GIRASSOL.

Adna Lúcia Rodrigues de Menezes¹; Daniel Freitas Freire Martins²; Narawilka Cardoso³;
Maria Aparecida Bezerra Oliveira⁴; Gabrielly de Lucena Tiburtno⁵.

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus Caraúbas-RN – adnalucia@hotmail.com

² Universidade Federal Rural do Semi-Árido Campus Caraúbas-RN, - dffm@ufersa.edu.br

RESUMO

Os combustíveis fósseis são fontes de energia de origem mineral. Os mais conhecidos são o carvão mineral, gasolina, óleo diesel e gás natural, sendo estes, muito utilizados. Porém, esses recursos são considerados não renováveis e, além disso, seu uso gera impactos significativos ao meio ambiente. Devido a isso, ergueram-se pesquisas para se descobrir um tipo de combustível que poluísse menos e fosse renovável, surgindo assim os biocombustíveis. O biodiesel é um biocombustível, produzido a partir de óleos vegetais como girassol, algodão, soja, canola, mamona, milho entre outros, bem como a partir de gordura animal. Sua produção é feita por meio de uma síntese desses óleos vegetais e de gorduras. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar dois óleos vegetais, milho e girassol, para produção do biodiesel pelo o processo de transesterificação, para a partir disso, caracterizar suas propriedades físico-químicas. O procedimento do trabalho foi elaborado no Laboratório de Química Geral da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Caraúbas. Diante os biodieseis obtidos, comprovou-se que não houve presença de ácidos graxos livres, além disso, os biodieseis reagiram bem ao processo de transesterificação, destacando-se o de óleo de girassol. E em decorrência disso, os biodieseis podem ser uma alternativa para fonte renovável (biocombustível).

Palavras-chave: Óleos, síntese, transesterificação, biodiesel, fonte renovável.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são fontes de energia de origem mineral, formados pelos compostos de carbono, originados pela decomposição de resíduos orgânicos [CERQUEIRA; FRANCISCO, 2015]. Os combustíveis mais conhecidos são o carvão mineral, gasolina, óleo diesel e gás natural, sendo muito utilizados, principalmente depois do século XX, com a abundância da oferta do petróleo, onde se aumentou consideravelmente o uso destes combustíveis. Os combustíveis fósseis são considerados recursos naturais não renováveis, pois o processo que conduz a formação destes compostos leva milhões de anos.

Entre os anos 60 e 70, começou a emergir uma forte corrente em defesa da natureza, principalmente depois que se tomou consciência de que o petróleo, até então tido como inesgotável, era uma fonte de energia esgotável. De acordo com dados da Agência Internacional de Energia (AIE), aproximadamente 87% de todo o combustível consumido no mundo é de origem fóssil, ou seja, não renovável. A queima destes combustíveis gera altos índices de poluição atmosféricos, sendo estes, grandes responsáveis por crises ambientais como o efeito estufa e o aquecimento global. A queima desses combustíveis também tem muita influência sobre a saúde e bem estar do homem. De acordo com Olímpio [2010],



as mortes relacionadas com o ar poluído chegam a 3 milhões por ano.

Tomando-se conhecimento do quão impactante estes tipos de combustíveis são e a necessidade de proteger mais o meio ambiente, investiu-se muito em pesquisas para se descobrir um tipo de combustível que poluisse menos e fosse renovável, surgindo assim os biocombustíveis. Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis provenientes de produtos vegetais e animais, agridem menos ao ambiente, gerando menos poluentes a atmosfera. As matérias primas deste tipo de combustível são cana-de-açúcar, beterraba, semente de girassol, mamona, milho, soja, excrementos de animais, resíduos agrícolas, entre outras, o que confere ao biocombustível ser uma energia renovável e limpa.

Segundo Leite e Leal [2007], os biocombustíveis em uso comercial no mundo são o etanol e o biodiesel, nos níveis de 50 bilhões de litros e 5 bilhões de litros por ano, respectivamente. O etanol é um biocombustível, produzido através da fermentação de amido e de outros açúcares, em especial da cana-de-açúcar, é também chamado de álcool etílico, podendo ser produzido também através de outras matérias primas, como o milho, beterraba, mandioca, entre outros. O Brasil se destaca no cenário global como sendo o país com tecnologia mais avançada na fabricação de etanol. A produção mundial desse combustível é da ordem de 40 bilhões de litros – o Brasil é responsável pela fabricação de 15 bilhões de litros. No país, a cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 66 litros de álcool e 700 a 800 litros de vinhaça ou restilo, de acordo com Manoel Régis L. V. Leal, pesquisador do Projeto Etanol.

O biodiesel foi desenvolvido com a finalidade de substituir o diesel e de reduzir ainda mais o consumo de petróleo. Segundo a Lei Nº 11.097 de 2005, o biodiesel é definido como um “biocombustível derivado de biomassa

renovável para o 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 combustível de origem fóssil”. É um combustível produzido a partir de óleos vegetais como girassol, algodão, soja, canola, mamona, milho entre outros, bem como a partir de gordura animal.

Os óleos são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos [SANTOS, 2010]. Os óleos e gorduras são formados principalmente por triglicerídeos ou triacilgliceróis, resultante da combinação de três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. A transformação destes óleos e gordura de origem vegetal e animal em ésteres de álcoois de cadeia curta gera o biodiesel, com características físico-químicas semelhantes ao óleo diesel, porém renovável e gerando menos poluição que o diesel oriundo de combustível fóssil.

Portanto, o objetivo do trabalho é a produção do biodiesel a partir de dois óleos vegetais, milho e girassol, determinando a partir da produção, suas características físico-químicas como teor de umidade, densidade, ácidos graxos livres, índice de saponificação e cálculo do rendimento da reação. Para efeito de estudo, as características físico-químicas serão comparadas com a normatização existente na legislação.

2. METODOLOGIA

Para a elaboração deste trabalho sintetizou-se os biodieseis a partir de 2 diferentes oleaginosas, milho e girassol, e prosseguiu-se com as análises físico-químicas desses biodieseis padronizando a metodologia em triplicata. Os óleos usados para a síntese dos biodieseis foram obtidos no comércio da cidade de Caraúbas-RN e todos os procedimentos foram realizados no laboratório de



Química Geral da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

De início foi utilizada a reação de transesterificação, para a síntese dos biodieseis, realizando-se os seguintes procedimentos para cada tipo de óleo (milho e girassol):

- a) Pesou-se 150 g de óleo e transferiu para um béquer de 500 mL;
- b) Pesou-se 4,5 g de KOH P.A e adicionou-se ao béquer contendo óleo;
- c) Adicionou-se metanol a mistura anterior em quantidade previamente calculada a partir das massas molares médias dos ácidos graxos que compõem cada óleo (utilizou-se uma razão Óleo:Metanol de 1:6);
- d) Em seguida o sistema foi posto em agitação a 400 rpm e mantido durante 4 horas;
- e) Após as 4 horas de agitação, transferiu a mistura (biodiesel + glicerina) para um funil de decantação e deixou-se em repouso durante 24 horas;
- f) Passada às 24 horas separou-se a glicerina do biodiesel;
- g) Lavou-se o biodiesel com água a 50 °C sempre verificando-se o pH da água, até que este ficasse neutro, significando a completa remoção do possível KOH em excesso.
- h) Transferiu-se o biodiesel para um recipiente e em seguida o mesmo foi posto na estufa durante 1 hora para total remoção da água residual;
- i) Por fim, após resfriado, o biodiesel foi resfriado e armazenado para posterior análise.

Para a caracterização físico-química foram realizados os seguintes procedimentos:

2.1. Determinação do Rendimento Percentual

O rendimento percentual foi determinado a partir da massa de óleo utilizada na síntese de cada biodiesel e a massa final de biodiesel obtida (Equação 1).

$$R = \frac{M1 \times 100\%}{M2} \quad [1]$$

2.2. Determinação da Densidade Percentual

Esta propriedade foi determinada por picnometria. Para isso, primeiramente, foi necessário a calibração do picnômetro. Pesou-se então o picnômetro vazio e cheio com água a 30°C. A partir da diferença entre as massas do picnômetro vazio e cheio, encontrou-se a massa da água utilizada. Sabendo-se a densidade da água à 30°C, foi possível calcular o volume da água através da equação 2. Desta forma, o volume da água é igual ao volume do picnômetro utilizado.

$$D = \frac{m}{v} \quad [2]$$

Para a determinação da densidade de cada biodiesel, encheu-se o picnômetro previamente calibrado com o biodiesel e pesou-se-o. A massa do biodiesel pôde então ser calculada a partir da diferença entre as massas do picnômetro cheio e vazio. Sabendo-se que o volume do biodiesel é igual ao volume do picnômetro e já conhecido os valores de massa utilizados, obteve-se a densidade de cada biodiesel através da equação 2.

2.3. Ácidos graxos livres

Para determinação desta propriedade utilizou-se o método AOCS Ca 5a-406. Em um erlenmeyer pesou-se 5 g da amostra e adicionou-se 50 mL de álcool etílico a 95%. Posteriormente, o sistema foi aquecido sobre uma placa



térmica até iniciar a ebulição. Em seguida, foi feita a titulação a quente com solução aquosa de NaOH 0,1 N previamente padronizada, usando como indicador 10 gotas de fenolftaleína a 1% , até o sistema apresentar a coloração rósea. Esse mesmo procedimento foi aplicado para a solução do branco, ou seja, sem adição de biodiesel. O cálculo para o teor de ácidos graxos livres foi feito utilizando a equação 3.

$$\%AGL = \frac{V \times f \times 28,02}{m} \quad [3]$$

Onde: AGL é o teor de ácidos graxos livres, V é o volume (ml) da solução de hidróxido de sódio a 0,1 N; f =fator da solução de hidróxido de sódio e m é a massa (g) da amostra.

2.4.Índice de Saponificação

Para determinar esse índice foi empregado o método Cd 3c – 91 (AOCS, 1993). A princípio pesou-se 2 g do biodiesel em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 % m/m. Em seguida adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo aquecendo-se a mistura até sua ebulição, durante 30 minutos. Adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N previamente padronizado até o desaparecimento da coloração rósea. Para realização do branco o mesmo procedimento foi desenvolvido com exceção da adição do biodiesel. O cálculo do índice de saponificação foi feito utilizando a equação 4.

$$IS = \frac{(VB - VA) \times Ct \times 28}{m} \quad [4]$$

Onde: IS é o índice de saponificação de Koettstorfer, VA é o volume em mL do HCl 0,5 N, gasto na titulação da amostra;

VB é o volume em ml do HCl 0,5 N gasto na titulação da solução do solvente (branco); Ct é a concentração da solução de HCl; m é a massa (Mg) da amostra e 28 fator de correção.

2.5 Teor de Umidade

A determinação deste teor foi feita com base no método descrito pela AOCS Bc 2 – 49 (AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, 1985). Este ensaio foi feito utilizando cápsulas de porcelana previamente lavadas e secas em estufa durante 1 hora a uma temperatura de 105° C. Após serem retiradas da estufa, permaneceram por 30 minutos no dessecador e foram pesadas (massa inicial). Em seguida foram adicionadas 5 g de amostra de biodiesel nas cápsulas e repetido o processo anterior de aquecimento a mesma temperatura durante 1 hora. Após 1 hora a 105°C, as cápsulas foram retiradas da estufa, resfriadas no dessecador e pesadas (Massa final). O cálculo do teor de umidade foi feito utilizando a equação 5.

$$TU = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100 \quad [5]$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterização dos biodieseis de milho e girassol, obtidos através da reação de transesterificação, foram determinadas algumas propriedades físico-químicas dos óleos. São elas: índice de saponificação, ácido graxo livre, teor de umidade, densidade, como também determinado o rendimento percentual de cada biodiesel.

As Tabelas 1: Composição do óleo de milho e Tabela 2: Composição do óleo de girassol mostram os valores referentes aos ácidos graxos presentes na composição de cada óleo e foram utilizados para o cálculo do teor de metanol utilizado na reação de



transesterificação, levando em consideração a razão óleo:metanol de 1:6..

Tabela 1: Composição do óleo de milho.

| Ácidos graxos | Valores de referência (%) |
|----------------------|---------------------------|
| Mirístico (C14:0) | < 0,1 |
| Palmítico (C16:0) | 9,0 - 14,0 |
| Palmitoleico (C16:0) | < 0,5 |
| Esteárico (C18:0) | 0,5 - 4,0 |
| Oleico (C18:1) | 24,0 - 42,0 |
| Linoleico (C18:2)) | 34,0 - 62,0 |
| Linolênico (C18:3) | < 2,0 |
| Araquídico (C20:0) | < 1,0 |
| Eicosenoico (C20:1) | < 0,5 |
| Behênico (C22:0) | < 0,5 |
| Lignocérico (C24:0) | < 0,5 |

Fonte: <http://www.campestre.com.br>

Tabela 2: Composição do óleo de girassol.

| Ácidos graxos | Valores de referência (%) |
|----------------------|---------------------------|
| Mirístico (C14:0) | < 0,5 |
| Palmítico (C16:0) | 3,0 - 10,0 |
| Palmitoleico (C16:0) | < 1,0 |
| Esteárico (C18:0) | 1,0 - 10,0 |
| Oleico (C18:1) | 14,0 - 35,0 |
| Linoleico (C18:2)) | 55,0 - 75,0 |
| Linolênico (C18:3) | < 0,3 |
| Araquídico (C20:0) | < 1,5 |
| Eicosenoico (C20:1) | < 0,5 |
| Behênico (C22:0) | < 1,0 |
| Erúcico (C22:1) | < 0,5 |
| Lignocérico (C24:0) | < 0,5 |
| Nervônico (C24:1) | < 0,5 |

Fonte: <http://www.campestre.com.br>

Os valores obtidos na análise do percentual de ácido graxo livre mostram que em ambos os biodieseis sintetizados obteve-se valores iguais a zero. Isso significa que a síntese do biodiesel foi adequada, refletindo-se em um maior rendimento percentual em massa do biocombustível. Essa discussão é

confirmada diante dos valores de rendimento alcançados para o biodiesel de óleo de milho (83,18%) e para o biodiesel de óleo de girassol (89,63%) (Ver Figura 1). Essa diferença no valor do rendimento entre os biodieseis está relacionada ao quanto à síntese reagiu ao processo de transesterificação, o que significa que o biodiesel de girassol reagiu melhor à reação.

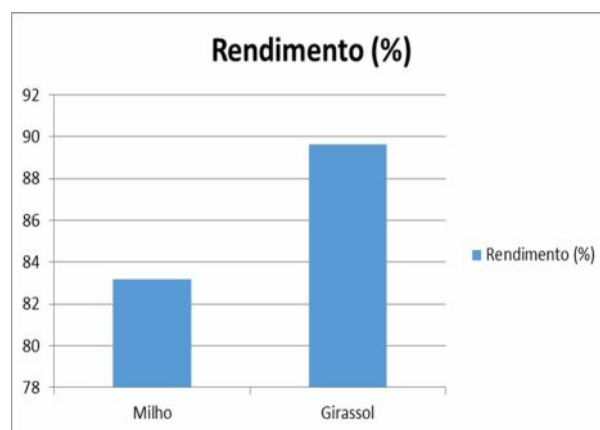


Figura 1: Comparação de rendimento entre os biodieseis de milho e de girassol.

Com relação ao índice de saponificação, esta propriedade é definida como a massa em miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar (neutralizar) um grama de ácidos graxos (gordura). Esse índice varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da gordura, segundo MORETTO e FETT [2009 *apud* GONDIM, 2015]. Por isso, a variação dos valores do índice de saponificação (IS), sendo para o biodiesel de girassol 97,50 mg KOH/g e para o biodiesel de milho 96,48 mg KOH/g. Tais valores estão distribuídos na Figura 2.



Figura 2: Relação entre os índices de saponificação do biodiesel de milho e de girassol.

Feito a análise da densidade, os biodieseis de milho e girassol apresentaram densidade igual a $874,2 \text{ kg/m}^3$ e 875 kg/m^3 , respectivamente, indicando que as densidades desses biodieseis estão dentro do limite permitido pela Resolução ANP nº 45/2014, que é de 850 Kg/m^3 a 900 Kg/m^3 .

Quanto ao teor de umidade, essa propriedade está associada à presença de água na amostra, pois o biodiesel é susceptível a oxidação, e em presença de água pode haver degradação hidrolítica, o que afeta a qualidade do combustível, segundo GALVÃO [2006 *apud* GONDIM, 2015]. Isso influencia diretamente no rendimento da reação de transesterificação, pois o teor de umidade dos óleos deve ser inferior a 0,5% m/m para que se tenha um alto rendimento da reação. Os valores de umidade encontrados para o biodiesel de girassol foi igual a 0,36% m/m e 0,34% m/m para o biodiesel de milho, o que confirma mais uma vez o bom rendimento desses óleos, como já mostrado anteriormente.

4. CONCLUSÕES

Perante as análises feitas nos dois biodieseis sintetizados a partir de óleo de milho e de óleo de girassol comprovou-se que os biodieseis não apresentaram ácido

graxo livre, o que torna a síntese consideravelmente boa, pois indica que os biodieseis reagiram bem ao processo de transesterificação, sendo o de óleo de girassol o que apresentou melhor rendimento, e em decorrência disso apresentam qualidade favorável para consumo. Podendo assim, ser uma alternativa para fonte renovável (biocombustível).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. **Resolução Anp Nº 14, de 11.5.2012 - Dou 18.5.2012.** Brasil.

Campestre: **óleos vegetais.** Disponível em: <http://www.campestre.com.br/oleos_vegetais.shtml>. 25 mar. 2015.

CERQUEIRA, Wagner de; FRANCISCO. **Combustíveis Fósseis.** Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/combustiveis-fosseis.htm>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

GONDIM, A. C. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (-tocoferol e BHT).** 2009, 247p. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Química. Natal-RN.

LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Constituição (2005). Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Introdução do Biodiesel na Matriz Energética Brasileira.** Brasília.

LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira; LEAL, Manoel Régis L. V.. O biocombustível no Brasil. **SciELO**, São Paulo jul. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101->



33002007000200003&script=sci_arttext&tl
ng=es>. Acesso em: 28 mar. 2015.

SANTOS, Anne Gabriella
Dias. **Avaliação da estabilidade térmica
e oxidativa do biodiesel de algodão,
girassol, dendê e sebo bovino.** 2010.
183 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de
Química, Centro de Ciências Exatas e da
Terra, Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, Natal-rn, 2010.

OLÍMPIO, Tiago César de
Abrantes. **POLÍTICAS PÚBLICAS E
BIOENERGIA: DO
ECODESENVOLVIMENTO À
SUSTENTABILIDADE.** 2010. 107 f.
Dissertação (Mestrado) - Curso de
Ciências Jurídicas, Ciências Jurídicas,
Universidade Federal da Paraíba (ufpb),
João Pessoa, 2010.