



INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACIDEZ NA PRODUÇÃO DE BODIESEL ETÍLICO DE CANOLA POR ROTA ALCALINA

Matheus Pereira de Oliveira¹; Fernanda Naiara Campos de Almeida²; Jéssica Violin Berni²;
Thiago Luiz Belo Pasa²; Nehemias Curvelo Pereira²

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Mestrado em Bioenergia –
matheus.biofatec@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química.

RESUMO

Atualmente os países buscam formas alternativas que sejam menos agressivas à natureza para obter energia. O biodiesel surgiu como uma alternativa viável ecologicamente para a substituição parcial ou total do diesel fóssil. O índice de acidez é utilizado para determinar qual rota será utilizada a produção de biodiesel. Foi feita a produção de biodiesel com o óleo bruto de canola, que possui uma acidez elevada para a rota alcalina, porém não muito alta para utilizar a rota ácida. Também foram produzidos biodiesel do óleo neutralizado com o Magnesol 600R, que é um adsorvente comercial utilizado para tal fim e também com óleo de canola neutralizado com NaOH. Na produção de biodiesel com o óleo de canola bruto não houve formação de fases. O produto final não pode ser chamado biodiesel porque nenhuma das transesterificações atingiram um teor de ésteres acima de 96,5% que é o mínimo indicado pela ANP. A viscosidade cinemática e a massa específica ficaram de acordo com os limites pré-estabelecidos. Apenas a mistura de ésteres etílicos formados pelo óleo de canola bruto não atingiram o teor de acidez máximo permitido pela ANP.

Palavras-chave: Biodiesel, Canola, Acidez.

1. INTRODUÇÃO

Após o período sombrio que a crise mundial de 2008 trouxe para os países desenvolvidos, alguns deles já estão retomando o crescimento econômico e com isso, surge uma necessidade ainda maior que este crescimento respeite os conceitos de sustentabilidade. O cenário brasileiro atualmente é delicado, pois além da alta no preço dos combustíveis fósseis, a seca castiga nos locais dos reservatórios de água, forçando a ativação de usinas termelétricas que possuem um maior custo de produção de energia. O biodiesel, que estava esquecido, retorna mais forte no cenário energético brasileiro, pois com a alta do preço do diesel de petróleo, a produção de biodiesel se torna economicamente mais rentável. Uma medida provisória estabelecida pelo governo federal

aumentou a porcentagem do biodiesel no diesel fóssil para 7% em novembro de 2014, estimando-se a inserção de aproximadamente 1,2 bilhões de litros de biodiesel a mais no mercado brasileiro [BLOG DO PLANALTO, 2014].

Dentre as rotas existentes para a transformação de óleos e gorduras em biodiesel, a transesterificação alcalina homogênea é a mais usual principalmente pelo seu baixo custo de produção em relação ao craqueamento catalítico e pirólise [PINTO *et al.*, 2005].

A caracterização da matéria-prima é muito importante, sendo que a mesma irá definir qual a melhor rota para a produção dos ésteres. Clark *et al.* [1984] afirmou que utilizando a rota alcalina, para uma boa conversão de ácidos graxos em ésteres, o óleo deve possuir uma acidez abaixo de 0,5% (m/m).



Van Gerpen *et al.* [2004] afirmam também, que a acidez elevada não é recomendada devido ao fato de o catalisador neutralizar os ácidos graxos livres, diminuindo a quantidade de catalisador disponível no meio reacional para a transesterificação dos triacilgliceróis, além de aumentar o tempo de reação.

Segundo Visentainer e Santos Júnior [2013], a reação de saponificação no meio reacional, formada pelos ácidos graxos livres, aumenta a solubilidade dos ésteres formados em meio ao glicerol, podendo atrapalhar na separação de fases ou até ocorrendo perda dos ésteres na hora da separação do glicerol com o biocombustível.

O presente trabalho pretende avaliar a eficiência de dois métodos de neutralização, a neutralização alcalina e a neutralização por um adsorvente específico. Para fins comparativos, foi produzido biodiesel do óleo de canola com a acidez elevada e com os óleos neutralizados por os dois métodos diferentes.

2. METODOLOGIA

Para a produção de biodiesel foi utilizado óleo de canola, fornecido pela empresa COCAMAR situada na cidade de Maringá no estado do Paraná. O etanol anidro foi fornecido pela usina pertencente ao grupo COCAFÉ, situado no município de Astorga no estado do Paraná.

2.1. Caracterização do Óleo de Canola

Para a caracterização do óleo de canola foi realizado o teste de acidez, por titulação de acordo com o método Adolf Lutz [2008]. A determinação de umidade foi realizada pelo equipamento Carl Fisher da marca Analyser, modelo unidade de controle KF-1000. Para a análise de massa específica, foi utilizado um

densímetro digital da marca Atom Paar modelo DMA 5000. A análise de viscosidade cinemática foi feita em um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-27 e velocidades de rotação entre 10 e 220 rpm. A determinação da composição de ácidos graxos foi realizada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP-3800, com detector de ionizador em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para a separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm.

2.2. Neutralização do Óleo de Canola

2.2.1. Neutralização com Magnesol 600R

Para a neutralização do óleo de canola com o Magnesol 600R foi utilizado uma amostra de 200g de óleo de canola aquecido a uma temperatura de 85°C. Em seguida, transferiu-se uma quantidade de 2% (m/m) do magnesol 600R no óleo aquecido. A mistura ficou sob agitação durante o período de uma hora. Após o tempo de agitação, a mistura foi transferida para um funil de vidro, onde se realizou a filtração, com o auxílio de um papel de filtro e em seguida filtrada sobre vácuo por um filtro de membrana.

2.2.2. Neutralização com NaOH

A neutralização do óleo com NaOH foi realizada de acordo com Cardello *et al.* [1995] com algumas adaptações. O método consiste em adicionar 1,5% de uma solução de NaOH 29°Bé, em relação ao peso da amostra a 80°C e mantida por agitação durante o período de um minuto. Após a agitação, a amostra é centrifugada durante 10 minutos a uma velocidade de rotação de 7000rpm e retirado o sobrenadante.



2.3. Produção de biodiesel

A produção de biodiesel foi realizada conforme o melhor rendimento obtido pelo planejamento experimental de Gomes [2010]. A produção de biodiesel manteve os mesmos parâmetros para os três tipos de óleo. Foi transferida uma quantidade de 150g de óleo de canola em um balão de três bocas de 250mL. A razão molar de óleo:etanol utilizada foi de 1:7,5 e 1% (m/m) de hidróxido de sódio como catalisador. A velocidade de agitação foi mantida em torno de 300rpm e a temperatura reacional ficou na faixa de 45°C. O tempo da reação de transesterificação ficou em torno de uma hora. A mistura foi transferida então para um evaporador rotativo a vácuo a uma temperatura de 85°C pelo período de 40 minutos para retirar o etanol que não reagiu com o óleo. O biodiesel rotoevaporado foi transferido para um funil de separação para a remoção do glicerol formado. O procedimento de lavagem foi de acordo com a metodologia utilizada por Geris *et al.* [2007] que consiste em utilizar 20% (v/v) de uma solução de ácido clorídrico a 0,5% (v/v); seguido por outra lavagem a 20% (v/v) de uma solução saturada de NaCl e por fim, outra lavagem com água destilada. Para a remoção de umidade da amostra, a mesma foi seca em uma estufa a 90°C por um período de quatro horas.

2.4. Análise da Qualidade do Biodiesel

Para a quantificação de ésteres formados na reação será utilizado o método de cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo da marca Varian, modelo CP-3800, com detector de ionizador em chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para a separação de ésteres (BP – X70 – SGE) de 30 m x 0,25 mm.

Para a determinação de acidez do biodiesel foi utilizado o método por titulação do Adolf Lutz [1985].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O índice de acidez do óleo de canola bruto obteve o valor de 2,62% (m/m). Os óleos de canola refinado com adsorvente magnesol 600R e com uma solução de NaOH obtiveram os valores de 0,53 e 0,46% (m/m) respectivamente. A viscosidade cinemática a 40°C o óleo de canola obteve o valor de 33,32mm².s⁻¹, enquanto que os índices de densidade a 20°C e umidade obtiveram os valores de 0,917g.cm⁻³ e 0,253% respectivamente. Pela tabela 1 é possível observar a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de canola, determinados por cromatografia gasosa.

Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de canola.

Ácido Graxo	Porcentagem
Palmítico (C16)	5,17%
Oleico (C18:1)	58,27%
Linoleico (C18:2)	22,6%
Linolênico (C18:3)	7,7%
Outros	6,26%

A produção de biodiesel com o óleo de canola bruto não houve separação de fases, porém a produção de biodiesel com os óleos refinados de canola obtiveram uma separação de fases bem nítida, demonstrada nas figuras 1 e 2.



Figura 1: Biodiesel do óleo de canola neutralizado com magnesol 600R.



Figura 2: Biodiesel produzido com óleo de canola neutralizado com NaOH.

A quantificação do teor de ésteres foi obtida por cromatografia gasosa, como pode ser observada na figura 3.

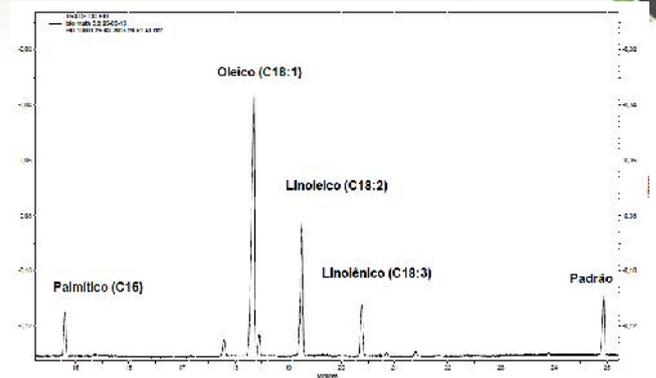


Figura 3: Cromatografia gasosa da mistura de ésteres do óleo de canola

As taxas de conversão de triacilglicerol em ésteres, assim como a umidade e a acidez dos produtos finais podem ser analisadas pela tabela 2.

Tabela 2: características físico-químicas do produto final.

Tipo de óleo	Teor de ésteres (%)	Acidez mgKOH.g ⁻¹	Umidade % (m/m)
Canola bruto	75,75	5,4	0,437
Canola neutralizado com Magnesol 600R	96,1	0,47	0,182
Canola neutralizado com NaOH	94,7	0,13	0,239

A produção de biodiesel utilizando o óleo de canola bruto demonstrou uma baixa conversão de triacilgliceróis em ésteres etílicos. Segundo Visentainer e Santos Júnior [2013], ocorre saponificação dos ácidos graxos livres, aumentando a solubilidade dos ésteres e dificultando então a separação de fases. Outro fator para que não ocorresse separação de fases é a presença do etanol, pois por possuir uma cadeia mais longa, torna os ésteres etílicos mais miscíveis à glicerina [MA e HANNA, 1999; BRUNSCHWIG et al., 2011].

A reação de transesterificação com os óleos de canola refinados obteve uma alta taxa de conversão, porém os mesmos não podem ser denominados de biodiesel,



pois segundo a ANP a conversão precisa ser acima de 96,5%. A acidez dos ésteres produzidos com o óleo de canola neutralizado com NaOH e Magnesol 600R estão dentro da norma da ANP, que permite até $0,5 \text{ mgKOH.g}^{-1}$, porém os ésteres produzidos com o óleo de canola bruto obtiveram uma acidez muito mais elevada do permitido. A umidade porém não está dentro dos padrões da ANP, que tolera valores de 0,05%, isto deve-se ao fato de que o tempo de secagem na estufa não foi o suficiente para retirar a umidade. Os índices de densidade a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C estão ilustrados na tabela 3.

Tabela 3: Densidade e Viscosidade cinemática dos ésteres etílicos.

Éster etílico	Densidade 20°C (Kg.m^{-3})	Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)
Canola bruto	877,6	3,49
Neutralizado com Magnesol 600R	875,7	3,498
Neutralizado com NaOH	876,5	3,495

Segundo as normas da ANP os valores para a densidade a 20°C são aceitáveis de $850 - 900 \text{ Kg.m}^{-3}$ e viscosidade cinemática a 40°C são conformes na faixa de $3 - 6 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. Como pode observar na tabela 3, todas as misturas de ésteres etílicos produzidas estão conforme com a especificação.

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a acidez da matéria-prima é essencial para uma produção de biodiesel mais eficiente, e que existem outros métodos alternativos para neutralizar o óleo, como o adsorvente comercial Magnesol 600R, que foi desenvolvido especialmente para a remoção de ácidos graxos livres.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar saúde e capacidade para realizar as minhas atividades, a CAPES, pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa, aos meus amigos de laboratório que foram essenciais para a conclusão deste trabalho e ao meu orientador que me ajudou nas horas mais difíceis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLOG DO PLANALTO. **Dilma Anuncia Medidas para Aumentar o Percentual de Biodiesel no Óleo Diesel**. Disponível em: < <http://blog.planalto.gov.br/dilma-anuncia-medidas-para-aumentar-o-percentual-de-biodiesel-no-oleo-diesel/> > Acesso em: 25 jul. 2014.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. **Use of bioethanol for biodiesel production**. Progress in Energy and Combustion Science. V.38(2), p.283-301, 2012.

CARDELO, H. M. A. B.; BORGHI, A. B. M. P.; VILA, M. M. D. C.; GONÇALVES, L. A. G.; **Clarificação Convencional de Óleo de sementes de Algodão (*Gossypium hirsutum*)**. Alim. Nutr. V.6, p.77-87, 1995.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L.; **Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils**. Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture, v.61, p.1638-1643, 1984.

GERIS R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Química Nova, v. 30, p. 1369-1376, 2007.

GOMES, M., C., S. **Estudo da Produção de Biodiesel por Transesterificação**



Ética e sua Purificação Utilizando Processos com Membranas 2012, 156p. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Maringá-PR.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, ***Normas Analíticas. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos***, v.1, 3ª ed., São Paulo, 1985.

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

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; ***Biodiesel: An Overview***. J. Braz. Chem. Soc. V.16, p. 1313-1330, 2005.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R. CLEMENTS, D.; KNOTHE, G.; ***Biodiesel Production Technology***. NREL, 2004.

VISENTAINER, J. V.; SANTOS JUNIOR, O. de O. ***Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras***. Editora da UEM, 2013.