

ESTUDO DA RELAÇÃO MOLAR ENTRE ETANOL:ÓLEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alessia P. Araújo¹ Carlos A. K. Gouvea² Adriana E. da Costa³ Janaina Karine Andreazza⁴

Resumo: O biodiesel é um combustível biodegradável com origem de fontes renováveis e pode ser obtido por diversos processos, como craqueamento ou transesterificação. O presente trabalho buscou encontrar as melhores relações molares para a produção do biodiesel, variando a relação molar álcool: óleo em diferentes condições de adição de catalisador básico: preparado no meio reacional, na véspera e in situ. Como resultado, a relação molar de excesso de etanol em 24:1 de óleo de soja virgem foi à que se mostrou melhor para produzir biodiesel nas condições predeterminadas pela ANP, indiferentemente do momento da preparação do catalisador, na temperatura de 70°C no tempo de 2 horas.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise básica. Rendimento de reação.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível, assim denominado pelo caráter renovável, de origem vegetal ou animal e tem um importante papel no aumento na oferta de energia no Brasil e no mundo. O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias-primas, que podem ser a maioria dos óleos vegetais, gorduras de origem animal e também óleo de fritura usado. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima utilizada, mudanças no processo de

produção são necessárias, pois as características físicas e químicas do produto serão diferentes (KNOTHE *et al.*, 2006).

O biodiesel teve grande ascensão decorrente da preocupação com a escassez de combustíveis derivados do petróleo, ganhando destaque no Brasil a partir de 1970, onde se criou o Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, originado de uma crise do petróleo da época. Desde aquele momento o biodiesel passou por uma desaceleração e, atualmente, tem a obrigatoriedade de ser adicionado ao diesel 5% e, a partir de 2013, determinado pela Lei 11.097/2005, a introdução de 5% de biodiesel sobre o diesel (CHING E RODRIGUES, 2006).

Para produção do biodiesel duas rotas tecnológicas são amplamente difundidas e conhecidas, dentre elas, as mais utilizadas são a transesterificação e o craqueamento catalítico. O termo transesterificação é utilizado quando o método envolve uma catálise ácida, básica ou enzimática, pois há uma dupla troca de acilgliceróis em ésteres de ácidos graxos. É comum a reação acontecer em temperaturas próximas de 45 a 60 °C (COSTA E OLIVEIRA, 2006).

Em geral, são utilizados álcoois de cadeia curta, como o álcool metílico e etílico, por permitirem a formação de um alcóxido reativo quando em contato com a base. A substituição do metanol pelo etanol por ser menos tóxico e por ser obtido a partir de fontes renováveis no Brasil. Quanto aos óleos, são triglicerídeos formados, principalmente, por cadeias insaturadas, quando de origem vegetal (FERRARI *et al.*, 2005).

A reação de transesterificação é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou

¹ Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC - E-mail: penaaraujo@gmail.com

² Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC - E-mail: gouvea@sociesc.org.br

³ Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC - E-mail: aelcosta@sociesc.org.br

⁴ Centro Universitário SOCIESC – UNISOCIESC - E-mail: janaina.andreazza@sociesc.org.br

enzimáticos, com as rotas com catalisadores básicos sendo as mais estudadas, embora a utilização de catalisadores ácidos favoreça uma menor produção de sabões, com retirada da água em excesso no começo do processo (FROEHNER et al., 2007).

O catalisador básico reage com o metanol ou etanol e forma alcóxido, que ataca as carbonilas dos glicérides, formando novos ésteres de cadeia menor. O rendimento da reação aumenta quando é utilizado um excesso estequiométrico do agente de transesterificação (alcóxido) e também com a otimização de outros fatores como temperatura e agitação (MILINSK, 2007).

O consumo desse combustível alternativo é crescente e estimulado por políticas públicas, demandando aporte de tecnologia para aumento da eficácia na reação. A reação de transesterificação realizada somente com ácido demanda um tempo reacional longo, assim como elevadas temperaturas. A energia tem um custo elevado e, a possibilidade de condução da reação em temperaturas menores é favorável financeira e ambientalmente. De igual modo, o tempo de reação é importante para o aumento da produção e também para economia de energia (LOPES, 2008). Lopes (2008, p.30) estudou algumas variáveis de processo na produção e na purificação do biodiesel de soja via rota etílica, avaliando principalmente as relações volumétricas de 1:4 e 1:10 de óleo e etanol, respectivamente. Como resultado, o rendimento da reação diminuiu 8,25%, em média, quando a temperatura foi inferior a 70 °C e aumentou 17% quando a razão molar óleo de soja/etanol passou de 1:4 para 1:10. Observou também um aumento médio no rendimento de 12,25% quando a concentração de NaOH passou de 0,5% para 1,5%, porém esse pesquisador encontrou aumento de apenas 1% quando o tempo de reação foi elevado de 0,5h para 2h.

Verifica-se na literatura que existem trabalhos em que a obtenção do biodiesel é feita com a produção do alcóxido na véspera, outros com a produção tendo sido utilizados diferentes volumes de etanol, nas razões de etanol:óleo de 6:1, 12:1 e 24:1. Sua preparação ocorreu com 15 minutos de agitação a 60°C, nos casos onde sua preparação foi feita em separado, externa ao óleo.

momentos antes da adição do alcóxido sobre o óleo quente e adicionando álcool e hidróxido de sódio diretamente no óleo, gerando o alcóxido *in situ* (FROEHNER et al., 2007).

Assim, faz-se necessário estudar diferentes relações molares de etanol:óleo para que o rendimento da reação seja aumentado, bem como o tempo e temperatura possam ser otimizados.

O objetivo geral da pesquisa é o estudo de diversas relações molares etanol:óleo e a consequente avaliação do rendimento da reação. Para atingir os objetivos do trabalho serão necessárias a realização das seguintes etapas:

- Testar a transesterificação nas seguintes relações etanol: óleo 6:1, 12:1 e 24:1;
- Testar a transesterificação nas seguintes condições de produção do alcóxido: no dia, na véspera e *in situ*;
- Determinar a cinética da reação utilizando a razão molar etanol: óleo 12:1.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Foram realizados ensaios de produção de biodiesel com óleo de fritura usado e etanol, catalisado com hidróxido de sódio, utilizando-se o ácido etanodióico (ácido oxálico) como ativador da carbonila. A avaliação do rendimento de cada reação de transesterificação foi feita através do volume de biodiesel obtido. A variável em estudo é a relação álcool/óleo, além dos demais parâmetros reacionais como tempo de preparo do alcóxido e tempo de reação também sofrem variação durante o processo de produção de biodiesel.

2.1 PRODUÇÃO DO ALCÓXIDO

O alcóxido (produto da reação do etanol com hidróxido de sódio) foi produzido em três condições; na véspera, no dia e *in situ*, com o objetivo de determinar qual apresenta a melhor eficiência e maior rendimento da reação. Esse catalisador foi utilizado na concentração de 1% em relação a massa de óleo,

2.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Foram produzidos biodiesel nas relações molares etanol:óleo de 6:1, 12:1 e 24:1, tendo como base 225mL (250g) de óleo de soja usado (874,6g/mol), na temperatura de 70°C, agitando por 120 minutos.

Após a produção do biodiesel foi extraído o excesso de etanol não reagido com o uso de um rotoevaporador. Com as razões molares apresentadas acima, foi calculado o rendimento pela Equação 1 e realizada a caracterização do biodiesel produzido através da técnica de cromatografia gasosa, de acordo com a norma UNE-EN14103:2003.

$$\text{Rendimento} = \text{volume de biodiesel} / \text{volume inicial de óleo} \times 100 \quad (1)$$

Após serem encontrados as melhores condições da reação em relação às razões molares etanol:óleo e a condição de preparação do alcóxido, foram realizados testes com variação do tempo, 15, 30, 60 e 120 minutos de reação. Após essa etapa, foi feita uma curva cinética da mesma. A determinação do teor de éster foi realizada por cromatografia em fase gasosa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As reações de transesterificação utilizando diversas relações etanol: óleo foram executadas, correlacionando com as condições de obtenção do alcóxido; *in situ*, na véspera e no dia, no tempo de 120 min, estando os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados das Reações de Transesterificação

	Razão molar álcool:óleo								
	6:1			12:1			24:1		
	Preparação do alcóxido								
	véspera	no dia	<i>in situ</i>	véspera	no dia	<i>in situ</i>	véspera	no dia	<i>in situ</i>
Glicerina (mL)	140	135	Não separou	60	66	60	95	68	Não separou
Biodiesel (mL)	105	110	-	165	195	172	180	195	-
Densidade (g/cm³)	1,00	1,00	-	0,88	0,9	0,87	0,89	0,87	0,87
Rendimento (%)	46,6	48,8	-	73,3	86,6	76,4	80,0	86,6	-
Teor de éster (%)	85,3	84,9	-	97,5	98,1	97,7	98,1	97,6	97,4

Fonte: Produção do próprio autor

ARTIGOS

Em relação às condições de preparação do alcóxido, observa-se que a condição de preparação do alcóxido *in situ* não é recomendável, pois por diversas vezes houve formação de emulsão do óleo na fase polar formada, impedindo a separação dessas, prejudicando assim o processo para a produção do biodiesel. Também é possível observar que, apesar das diferenças de volume de biodiesel produzido com o alcóxido preparado na véspera e preparado no dia serem pequenas, parece ser mais vantajoso utilizar o alcóxido produzido no dia. Esta afirmação é baseada no volume de biodiesel obtido, pois este é maior do que em relação às outras condições testadas. As densidades do biodiesel acima de 0,89 g/cm³ é um indício de que ainda tem presença de óleo não transesterificado. Assim, entende-se que somente nas relações etanol: óleo de 12:1 e 24:1 a reação apresentou conversão acima de 90%. O resultado encontrado para a razão molar de 12:1 corrobora o trabalho de Kucek (2004, p.58).

Observando os resultados obtidos em relação às diferentes razões molares utilizadas, é possível verificar que a relação etanol: óleo 6:1 não leva a produto que atenda ao definido pela RN 17da ANP (Agência Nacional do Petróleo) na Lei nº 11.097, resultado também encontrado por Kucek (2004). A relação de 24:1 mostrou mais favorável, uma vez que esta obteve teor de ésteres acima de 96,5%.

A condição de razão 12:1 é adequada porque em comparação à preparação do alcóxido na véspera houve um aumento em 15% no volume de biodiesel produzido com um teor de ésteres de 98,1 %. É possível ainda afirmar que o teor de biodiesel obtido nas condições de alcóxido produzidos na véspera ou no dia são praticamente iguais, com variações próximas a 1%, para mais ou para menos. Por essa razão e também por praticidade, os ensaios para obtenção da curva de cinética da reação foi realizada com o alcóxido feito no dia, com os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

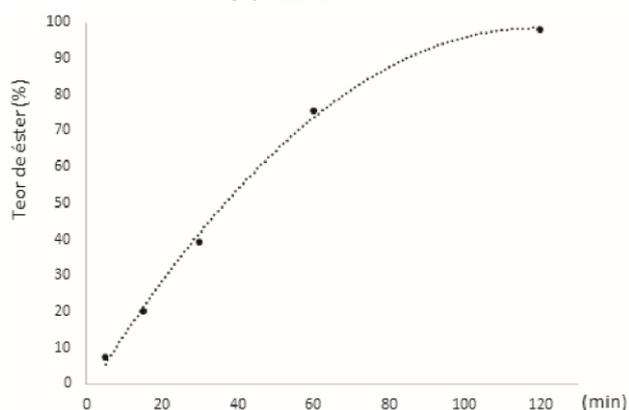
Tabela 2 – Resultados das Reações de Transesterificação 12:1 com Variação do Tempo

Tempo de Reação (minutos)	Volume de Glicerina (mL)	Volume de Biodiesel (mL)	Densidade (g/cm ³)	Teor de Éster (%)	Rendimento (%)
5	55	188	0,87	7,3	83,5
15	60	183	0,88	20,2	81,3
30	55	186	0,87	39,3	82,7
60	55	188	0,88	75,7	83,5
120	66	195	0,90	98,7	86,6

Fonte: Produção do próprio autor

A realização dos testes, utilizando a razão molar etanol: óleo de 12:1 permite obter a cinética da reação (Figura 1).

Figura 1 - Cinética da transesterificação na razão molar 12:1



Fonte: Produção do próprio autor

A partir dos dados da Figura 1, ajustou-se um polinômio aos dados, encontrando como valor de coeficiente de determinação muito próximo a 1,0:

$$y = -0,0072x^2 + 1,7058x - 2,8407 \quad R^2 = 0,9974$$

Pelo fato do coeficiente de determinação satisfazer o polinômio, entende-se que o ajuste próximo a 1,0 é satisfatório, sendo possível admitir uma cinética de segunda ordem, ou seja, a concentração de ambos reagentes influencia na velocidade da reação.

4 CONCLUSÃO

Após a realização do estudo sobre as diversas razões molares entre etanol: óleo e a melhor condição de preparação do alcóxido, concluiu-se que a utilização das relação etanol: óleo de 12:1 e 24:1 permitem obtenção de biodiesel de modo a atender as exigências da ANP (>96,5%). As condições de preparação do alcóxido, apesar de não alterarem substancialmente os resultados, atestou-se que a preparação do alcóxido *in situ* pode comprometer a separação das fases. Também é possível afirmar que a determinação da densidade do biodiesel não é um parâmetro capaz de garantir que a esterificação foi completa ou que o teor de éster atende a especificação da ANP de 96,5%, uma vez que a

densidade encontrada estava sempre atendendo a norma, mesmo nas amostras que tiveram teor de éster abaixo da especificação. A condição de razão molar etanol: óleo de 12:1 mostra-se a mais vantajosa por atender a especificação de teor de éster formado e necessitar menos energia para extração do excesso de etanol não reagido. Por fim, a curva de variação do teor de éster versus o tempo atende a uma cinética de segunda ordem.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - ANP. **Resolução ANP Nº 7**, de 19.3.2008 – DOU 20/03/2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 30 jun 2015.

CHING, W. H.; RODRIGUES, C. W. **Cartilha Sebrae Biodiesel**. Rio de Janeiro: Sebrae, 2006. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 14 jun de 2015.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, SONIA M. M. **Produção do Biodiesel**. Paraná: Tecpar, 2006. Disponível em: <www.respostatecnica.org.br>. Acesso em: 03 jun 2015.

FERRARI, R.A., OLIVEIRA, V.S., SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química Nova, Vol. 28, No 1, 19-23, 2005.

FROEHNER, S., LEITHOLD, J; LIMA JR, L. F. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade**. Química Nova, Vol. 30, No. 8, 2016-2019, 2007.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Al-**

calino, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná. Curitiba: Biblioteca Central – UFPR, 2004.

LOPES, A. C. O. **Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja Via Rota Etílica**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2008.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Blucher: São Paulo, 2006.

MILINSK, M. C. **Análise Comparativa entre Oito Métodos de Esterificação na Determinação Quantitativa de Ácidos Graxos em Óleo Vegetal**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá. Maringá: Biblioteca Central – UEM, 2007.

STUDY OF ETHANOL:OIL MOLAR RATIO FOR BIODIESEL PRODUCTION

Abstract: *Biodiesel fuel is a biodegradable from renewable source and can be obtained by various processes, such as cracking or transesterification. The aim of this study is to find the best molar ratio for the biodiesel production, varying the alcohol:oil molar ratio under different conditions of addition of basic catalyst: prepared in the reaction medium, on the eve and "in situ". As a result, the molar ratio of ethanol excess for virgin soybean oil, 24:1, was the one that showed the best results for producing biodiesel in the conditions predetermined by ANP, regardless of the preparation time of catalyst, at 70 °C and 2 hours of reaction time.*

Keywords: *Biodiesel. Basic catalysis. Yield reaction.*