

II SEMINÁRIO DE ENGENHARIA DE ENERGIA NA AGRICULTURA

REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS¹

Rodolfo de Andrade Schaffner², Edward Seabra Júnior³, Daniel Marcos Dal Pozz³,
Reginaldo Ferreira Santos⁴, Andressa Caroline Neves²

¹Apresentado no 2º Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura: 30/11/2017-UNIOESTE, *Campus* Cascavel.

²Universidade Federal do Paraná - UFPR setor Palotina. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. Palotina - PR. seabra.edward@gmail.com

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, DAPRO - Departamento Acadêmico de Produção e Administração - Medianeira - PR.

⁴Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, PPGEA - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura - Nível Mestrado, Cascavel-PR.

Resumo: A produção de biodiesel no Brasil é obtida de diferentes fontes de óleos e gorduras. Uma das principais fontes de obtenção de óleo para produção de biodiesel é a soja. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a produção de biodiesel de diferentes fontes de óleos vegetais. Assim, foram utilizados óleos adquiridos comercialmente de soja, arroz, linhaça e nabo. A partir da realização do processo de transesterificação por 50min a 60° C, o material foi separado em fases (biodiesel e glicerina). No produto final foram realizadas as análises de densidade, viscosidade e índice de acidez. Os resultados obtidos demonstram que outras fontes de óleos vegetais podem ser usadas para a síntese de biodiesel e apresentam resultados iguais ou superiores ao de soja, proporcionando potencial de uso na produção em larga escala.

Palavras-chave: óleo de soja, óleo de arroz, óleo de linhaça, óleo de nabo.

Obtention and characterization of biodiesel from different vegetable oils

Abstract: Biodiesel production in Brazil is obtained from different sources of oils and fats. One of the main sources of oil for producing biodiesel is soybeans. With that, the present work aims to evaluate the production of biodiesel from different sources of vegetable oils. So, they used commercially purchased oils of soy, rice, flax and turnips. From the completion of the process of Transesterification for 50 min at 60° C, the material was separated into stages (biodiesel and Glycerin). In the final product were carried out analyses of density, viscosity and acidity index. The results obtained demonstrate that other sources of vegetable oils can be used for synthesis of biodiesel and are equal to or greater than that of soybeans, providing potential for use in large-scale production.

Key words: soybean oil, rice oil, linseed oil, radish oil.

Introdução

Com o aumento da demanda energética global observada nas últimas décadas é crescente a busca por novas alternativas renováveis de combustíveis a fim de garantir a demanda mundial, sem prejudicar o meio ambiente. A utilização da biomassa, afim da produção de biocombustíveis tem sido apontada como uma alternativa com grande capacidade de minimização dos gases do efeito estufa na atmosfera (RAMOS et al., 2011).

A rota frequentemente utilizada para a produção de biodiesel é a transesterificação, a qual consiste em uma reação em que moléculas de triglicerídeos reagem com álcoois (de preferência de cadeia curta), na presença de um catalisador ácido ou básico, resultando em ésteres alquílicos e glicerol. Sendo que fatores como temperatura, duração da reação, agitação da mistura, tipo e proporção de álcool na mistura e catalisador são variáveis que afetam diretamente o processo (SALAM et al., 2016).

O índice de acidez, a densidade, a viscosidade e o pH, pertencem ao grupo de características indicativas da qualidade do produto. A viscosidade é a propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, a uma dada temperatura. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação, sendo influenciada pelo tipo de matéria prima utilizada para o processo. Segundo Knothe e Steidley (2005), as moléculas com configurações de ligação dupla cis tem menor viscosidade, enquanto arranjo moleculares com ligações duplas trans têm maior viscosidade. Segundo o mesmo autor, a posição da ligação dupla tem um efeito menor sobre a viscosidade. Amostras altamente viscosas também têm uma grande tendência para a oxidação.

De acordo com Knothe e Steidley (2005), a análise de viscosidade é utilizada visando à medição da progressão de oxidação do biodiesel, pois os produtos de oxidação secundária provocam a formação de sedimentos resultando em um aumento da viscosidade.

O índice de acidez é uma medida da quantidade de grupos de ácido carboxílico em um composto químico. O Índice de acidez (I.A.) é expresso pela quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio que é necessário para neutralizar os constituintes ácidos

em um grama da amostra (YAAKOBA et al., 2014). É de extrema importância o frequente monitoramento do índice de acidez durante a armazenagem do biodiesel, pois este parâmetro pode identificar alterações dos valores que podem significar a presença de água, baixos valores de I.A. sugerem normalmente elevadas taxas de conversão quando o processo é conduzido via catálise ácida, além de servirem como indicadores da ausência de catalisadores na composição do produto final (FERREIRA e CRUZ, 2009; MOREIRA, 2009).

A densidade do combustível deve ser conhecida, pois afeta diretamente o desempenho do motor e a emissão de gases, pois um combustível de alta densidade pode gerar fumaça negra e grande liberação de material particulado (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Valores de pH para o biodiesel devem-se apresentar-se neutros, isso proporciona aos motores a vida útil prolongada, não causando desgastes a bomba injetora ou ocasionando corrosão do motor (MARX, 2016).

Com isso, o objetivo do trabalho é realizar a obtenção de biodiesel usando vários óleos vegetais, obtidos comercialmente, e caracteriza-los com as análises de índice de acidez, pH, densidade e viscosidade, visando o atendimento da resolução ANP nº 45, de 25 de agosto 2014.

Material e Métodos

O óleo de soja, óleo de arroz e óleo de linhaça foram adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer tratamento adicional. Para o processo de transesterificação dos óleos foi preparado uma solução de metóxido de sódio, onde se dissolveu 0,25 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) em 13,65 mL de metanol, sob agitação constante até a completa dissolução. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 50 gramas do óleo, o qual foi aquecido em banho de óleo sob agitação constante, com auxílio de uma barra magnética. Em seguida a solução metóxido de sódio foi adicionada lentamente ao óleo e a mistura reacional foi mantido sob agitação constante durante 50 min à 60 °C. Em seguida, a mistura reacional foi transferida a um funil de separação, deixando-a em repouso por cerca de 1 hora para total separação das fases: parte superior contendo o biodiesel e inferior composta de glicerol, sabões, excesso de base e álcool. Foi retirada a parte inferior e medido o volume obtido. O volume do biodiesel foi medido e retornado ao funil de separação para o procedimento de lavagem, onde se utilizou 10% ($v v^{-1}$) de água destilada adicionada ao biodiesel, onde houve a agitação levemente e deixado decantado, para posterior retirar a fase de água. Foi medido o pH da água de lavagem.

No produto final foram realizadas as análises de densidade, viscosidade e índice de acidez. Para medir a densidade dos óleos, amostras foram pesadas em balões volumétricos de 10 mL, previamente aferidos. Após a pesagem, a densidade foi determinada utilizando a relação

entre a massa medida e o volume do balão utilizado, utilizando a fórmula Densidade (g mL) = massa / volume. Para a viscosidade, utilizou-se uma pipeta volumétrica de 5 mL, onde-se cronometrou o tempo que as amostras levam para escoar o volume de 5 mL de amostra, foi realizado em triplicada, com a média dos tempos foi possível calcular a viscosidade pela fórmula Viscosidade (mL s⁻¹) = volume / tempo de escoamento. O índice de acidez foi realizado pelo método de titulação, onde adicionou-se 2 gramas do óleo em 25 mL de éter-álcool (2:1) com 2 gotas de indicador fenolftaleína, sendo titulado com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹ até o aparecimento da coloração rósea e anotado o valor de NaOH gasto, sendo a titulação realizada em triplicada. Após a titulação o cálculo de acidez foi feito pela fórmula:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH g}^{-1}\text{)} = \frac{V \times Fc \times C \times 5,61}{m}$$

Sendo:

V= volume do titulante gasto NaOH (mL)

Fc= fator de correção de NaOH

C= concentração do NaOH

m= massa da amostra (g)

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização realizada nas amostras de biodiesel dos diferentes óleos vegetais, como também as especificações da normatização da ANP.

Tabela 1. Resultados da caracterização das amostras de biodiesel.

Variáveis	Biodiesel	Biodiesel	Biodiesel	Biodiesel	Normas
	Soja	Arroz	Linhaça	Nabo	ANP
Vol. Biodiesel (mL)	59	58	50	47	-
Vol. Glicerina (mL)	6,4	7,5	14	15	-
pH *	11	11	9	9	-
Viscosidade (mL s⁻¹)	0,2583	0,2557	0,2836	0,2331	-
Densidade (Kg m⁻³)	872,4	864,6	923,8	870,2	850,0-900,0
I.A (mg KOH g⁻¹)	0,0628	0,0441	0,0752	0,2200	<0,50

* pH da água de lavagem do biodiesel.

Percebe-se que o maior volume de biodiesel encontrado foi para o biodiesel de soja (59 mL) e o menor volume para o biodiesel de nabo (47 mL), conseqüentemente o maior volume de glicerina foi observado para o biodiesel de nabo (15 mL) e o menor para o biodiesel de soja (6,4 mL).

Observa-se que o pH encontrado para ambas amostras de biodiesel apresentou valores levemente alcalinos, sendo que normalmente tal fato é observado quando a catálise é conduzida por via alcalina. A análise de viscosidade apresentou resultados com pouca diferença entre as amostras.

Os resultados para densidade do biodiesel de soja, arroz e nabo, 872,4, 864,6, e 870,2 respectivamente, demonstraram resultados dentro da normatização da ANP, entretanto o biodiesel de linhaça obteve um valor acima do especificado na norma, com 923,8.

Todas as amostras apresentaram valores dentro das especificações da ANP, para o índice de acidez, estes resultados se devem principalmente ao fato dos óleos usados serem comerciais e de alta qualidade.

Conclusões

Foi possível a obtenção de biodiesel dos diferentes óleos vegetais. Em relação aos parâmetros analisados pode-se concluir que as amostras apresentaram qualidades de acordo com os limites estabelecidos pela ANP.

Na variável viscosidade, o biodiesel de nabo apresentou o melhor resultado ($0,2331 \text{ mL s}^{-1}$) e o biodiesel de linhaça o pior resultado ($0,2836 \text{ mL s}^{-1}$). Para a densidade, o melhor resultado foi obtido no biodiesel de arroz e o pior para o biodiesel de linhaça, sendo 864,6 e $923,8 \text{ Kg m}^{-3}$ respectivamente. No índice de acidez o biodiesel de arroz apresentou melhor resultado com $0,0441 \text{ mgKOH g}^{-1}$ e o biodiesel de nabo obteve o pior resultado sendo $0,2200 \text{ mgKOH g}^{-1}$.

Desta forma, pode-se concluir que o óleo de outras oleaginosas também pode ser utilizado como matéria prima para a síntese de biodiesel, o que é confirmado pelos resultados similares aos observados quando da utilização do óleo de soja, normalmente empregado para a produção de biodiesel em larga escala.

Referências

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p. 2623-2630, 2008.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, p.385-405, 22 out. 2011. Disponível em: <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/190/191>>. Acesso em: 11 maio 2014.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 59 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - PB, 2007.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. **Fuel**, v. 84, n. 9, p.1059-1065, 2005.

YAAKOBA, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; SURYA, U. K.; MOHAMMED, A. P. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 35, p. 136–153, 2014.

FERREIRA, I. P. L.; COSTA, S. L.; CRUZ, R. S. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009. SALAM, K. A; VELASQUEZ-ORTA, S. B; HARVEY, A. P. A sustainable integrated *in situ* transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 1179–1198, 2016.

Sanette Marx. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p 139–147, 2016.

MOREIRA, A. L. V. Produção de biodiesel a partir de gordura de frango. 52 f. Tese (Doutorado) - Departamento de engenharia química, Universidade do Porto, Portugal, 2009.