

ESTUDO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL USANDO EXTRAÇÃO COM SOLVENTE EM DUAS FASES

M. P. de A. MARIN¹, L. NOVAZZI¹ e M. L. DENARI¹

¹ Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: marimari@fei.edu.br

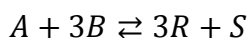
RESUMO – Neste projeto estudou-se a extração de óleo de sementes de girassol com hexano, obtendo-se uma mistura de óleo e solvente que foi posteriormente transesterificada com metanol e KOH, em batelada. A reação foi conduzida com temperatura constante de 45 °C, por 1 hora, tendo o hexano papel de co-solvente no meio reacional. Foi analisada nessa reação a influência da relação molar metanol / óleo e da quantidade de catalisador em relação à massa de óleo. O rendimento reacional foi analisado por cromatografia gasosa. Determinou-se que o teor de umidade da semente é de 8,45% e que o teor de óleo contido na oleaginosa é de 26,5%, sendo necessárias 3,5 horas para se atingir a máxima extração. Fez-se um planejamento fatorial 2² de modo que a relação molar metanol / óleo ficou entre 5:1 e 7:1 e as quantidades de catalisador entre 0,75% e 1,25%. Notou-se que o aumento da relação molar exerce um efeito negativo na conversão, enquanto que o aumento na quantidade de catalisador apresenta efeito positivo. Propôs-se um modelo matemático empírico, que representou bem o rendimento da reação como função da relação molar metanol / óleo e quantidade de catalisador. Para o sistema em estudo, conseguiu-se como maior conversão 34,13%, um valor relativamente baixo. Este fato foi associado com a elevada relação volumétrica do co-solvente com o metanol na reação de transesterificação.

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e do gás natural. Entretanto, essas são fontes não renováveis e possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Além disso, os combustíveis fósseis são muito poluidores afetando o meio ambiente de forma bastante agressiva, o que faz a população mundial buscar soluções para tais problemas.

Como combustíveis alternativos, óleos vegetais começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel, sendo que estes eram usados *in natura*. Contudo, o uso direto nos motores apresenta muitos problemas, como o acúmulo de material oleoso nos bicos de injeção (Knothe *et al.*, 2006). Alternativas têm sido consideradas para melhorar o desempenho de óleos vegetais em motores de ciclo diesel. Dentre elas, a reação de transesterificação tem sido a mais usada, pois um dos produtos obtidos, o biodiesel, possui propriedades similares ao diesel de petróleo com significativas vantagens.

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável constituído de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de um triglicerídeo, matéria-prima oleaginosa com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, como representado pela equação a seguir, na qual *A* representa o triglicerídeo, *B* o álcool, *R* o biodiesel e *S* indica a glicerina formada.



As principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados ou os semi-refinados, que possuem preço de mercado bastante elevado quando comparados com o preço do biodiesel. Para se ter ideia, quando se utiliza o óleo refinado, o custo da matéria-prima representa de 70 a 80% do custo total de processo (Zang *et al.*, 2003 *apud* Shi e Bao, 2008) de obtenção de biodiesel. Levando em conta esta desvantagem, muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de reduzir custos no processo de produção de biodiesel, tais como seleção de matéria-prima mais barata, aumento da taxa de conversão de reação e simplificação de processos.

São encontrados na literatura muitos trabalhos sobre produção de biodiesel de óleo de reuso, óleo de microalga ou outras matérias primas que apresentam viabilidade para produzir biodiesel de qualidade (Tomasevic e Silver-Marinkovic, 2003; Meher *et al.*, 2006 *apud* Shi e Bao, 2008). Além destes artigos, são encontrados inúmeros outros trabalhos nos quais são estudadas as condições ótimas de operação para combinação de diferentes ácidos graxos de origem vegetal (óleo de soja, mamona, girassol, etc) com diferentes alcoóis como etanol e metanol (Novazzi *et al.*, 2008; Marin *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2009; etc.). Na maioria destes trabalhos, os óleos utilizados como matéria-prima eram óleos refinados.

Para obtenção de óleos vegetais existe a extração de óleo da semente por meios mecânicos, como prensagem ou por extração com solvente. Contudo, a maioria dos óleos vegetais é obtida por meio de extração, pois esta técnica permite o processamento de um grande volume de sementes quando comparado com a extração por prensagem e também produz óleos com menor teor de goma. O processo de refino de óleo é relativamente complexo e apresenta um elevado consumo de energia e materiais, o que resulta num alto custo do óleo vegetal.

Shi e Bao (2008) propuseram produzir biodiesel a partir da solução óleo / hexano, obtida da extração com solvente, com metanol e obtiveram graus de conversão elevado da reação. Esta metodologia representa um grande avanço, pois significa que o biodiesel pode ser produzido sem a etapa da separação do solvente e da etapa de refino do óleo vegetal o que representa uma relativa economia de energia. O hexano, solvente utilizado na extração, dissolve parcialmente o álcool, sendo assim pode ser usado como co-solvente na reação de transesterificação auxiliando no aumento da taxa de reação (Meher *et al.*, 2006). No trabalho citado, proporções volumétricas como 15:1 e 35:1 entre co-solvente e o álcool auxiliam e favorecem a conversão.

Embora cerca de 80% do biodiesel no Brasil seja produzido a partir do óleo de soja, neste trabalho foi utilizado o girassol como oleaginosa. O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma oleaginosa que tem se apresentado como uma boa alternativa para a produção de biodiesel, pois sua cultura

apresenta características favoráveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo, cujo teor pode variar entre 38 e 48% (Guirra, 2009). Neste projeto estudou-se a reação de transesterificação associada a tecnologia de extração com solvente, utilizando semente de girassol e metanol como agente transesterificante em catálise homogênea básica para produção de ésteres metílicos (biodiesel).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Neste trabalho utilizou-se como matérias-primas semente de girassol, n-hexano P.A. e metanol P.A. ambos da Dinâmica Produtos Químicos Ltda. e hidróxido de potássio (KOH) P.A., em *pellets*, da Merck. Os equipamentos utilizados são listados a seguir: balança analítica, moinho de facas, estufa a vácuo, manta de aquecimento, agitador mecânico, banho termostático, extrator Soxhlet, vidrarias de laboratório em geral e cromatógrafo gasoso Varian Star 3600 com detector FID.

2.2. Caracterização da Semente de Girassol

Determinação da umidade: Para determinação da umidade na semente de girassol, aproximadamente 40 g de semente moída em moinho de facas até pequena granulometria foi colocada em béquer e levada para a estufa a vácuo a temperatura 70°C e seca até massa constante.

Determinação da fração de óleo extraída em função do tempo: Aproximadamente 50 g de semente de girassol moída e seca foram acondicionadas em cartucho e colocada no extrator Soxhlet com 500 mL de n-hexano e o sistema submetido a aquecimento. O sistema ficou em recirculação por 5 horas e ao final de cada ciclo (evaporação do solvente, sifonação) com duração de 10 minutos eram retiradas alíquotas de 10 mL da solução óleo-hexano. As alíquotas colocadas em béquer eram levadas à capela para evaporação do solvente. Ao fim da evaporação a massa de óleo resultante era medida.

2.3. Caracterização do Óleo de Girassol

Os índices de acidez e de saponificação do óleo de girassol, necessários para determinação do ácido graxo livre e também para determinação da massa molar média, foram realizados de acordo com a metodologia proposta pela AOCS (1998). O ensaio 5a-40 refere-se ao índice de acidez (*IA*) e o ensaio 3b-76 ao índice de saponificação (*IS*).

2.4. Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação foi conduzida num reator batelada em vidro de 0,5 L com três bocas. Na boca central foi acoplado um agitador mecânico e nas outras duas bocas foram colocados respectivamente um termômetro e um condensador de refluxo. O controle da temperatura do sistema foi realizado por um banho termostático, com precisão de 0,1°C. A solução óleo-hexano obtida da extração foi carregada no reator e a temperatura do sistema (45°C) foi ajustada por meio do banho termostático. Paralelo a isto, hidróxido de potássio (KOH) foi dissolvido em metanol. Mantendo-se

uma rotação de 200 rpm, adicionou-se no reator a mistura de álcool e catalisador. A reação foi conduzida por um intervalo de 1 hora. Depois do término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação ficando em repouso por 24 horas, garantindo a separação das fases. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres metílicos, hexano e metanol não reagido e uma fase inferior contendo a glicerina, hidróxido de potássio e sabões formados durante a reação. A fase superior foi separada e levada para a análise cromatográfica que identificou os ésteres metílicos formados.

2.5. Planejamento Fatorial

Duas variáveis que afetam o grau de conversão (y) da reação de transesterificação são a relação molar metanol / óleo (x_1) e porcentagem mássica de catalisador em relação a massa de óleo (x_2). Nesse trabalho fez-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central (Bruns *et al.*, 2001), isto é, x_1 e x_2 foram variados em dois níveis diferentes e um ponto central. Na Tabela 1 estão indicados os arranjos experimentais empregados. Os ensaios foram realizados aleatoriamente, de modo que os vértices do arranjo (A, B, C e D) foram executados sem repetição e o ponto central a que se refere o ponto E foi realizado em triplicata.

Tabela 1 – Condições experimentais

Ensaio	x_1	x_2 / %
A	5:1	0,75
B	7:1	0,75
C	5:1	1,25
D	7:1	1,25
E	6:1	1,00

O efeito principal da relação molar metanol / óleo, R , representa a média dos efeitos desse fator nos dois níveis distintos de quantidade de catalisador e pode ser calculado de acordo com a Equação 1 (Bruns *et al.*, 2001). Por raciocínio análogo, o efeito da quantidade de catalisador, C , é determinado utilizando a Equação 2. Já o efeito da interação entre os dois fatores, RC , é escrito na Equação 3.

$$R = \frac{(y_B - y_A) + (y_D - y_C)}{2} \quad (1)$$

$$C = \frac{(y_C - y_A) + (y_D - y_B)}{2} \quad (2)$$

$$RC = \frac{(y_D - y_B) + (y_C - y_A)}{2} \quad (3)$$

2.6. Análise da Conversão da Reação de Transesterificação

A análise dos ésteres metílicos produzidos no processo foi feito por cromatografia gasosa (CG) utilizando-se o Cromatógrafo gasoso Varian Star 3600 com detector FID e uma coluna DBWAX de 0,25 mm x 60 m e espessura do filme de 0,25 μ m. A temperatura estabelecida

inicialmente para a coluna foi de 90°C por 1 min seguida por uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹ até 240°C. A temperatura do detector foi de 225°C e do injetor 250°C. Para esta análise utilizou-se uma concentração de padrão de 2000 ppm e os ésteres utilizados foram laurato, miristato, palmitato, linolenato, linoleato, oleato e estearato. A injeção das amostras foi realizada com 1 µL de amostra e 1 µL de ar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sementes de girassol utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram previamente moídas e secas até massa constante (seção 2.2), o que ocorreu depois de 4 horas. Os resultados mostraram um teor de umidade inicial na semente de 8,45%. A etapa de secagem é importante, pois a umidade diminui a velocidade de extração e posteriormente compromete a reação de transesterificação (Brum *et al.*, 2009). Depois da preparação prévia das sementes, realizou-se a extração de óleo com hexano. A partir das amostras de hexano / óleo retiradas do balão, determinou-se a fração de soluto extraído, *ext*, em função do tempo *t*, como indicado na Figura 1. Esses pontos aparecem como círculos no gráfico.

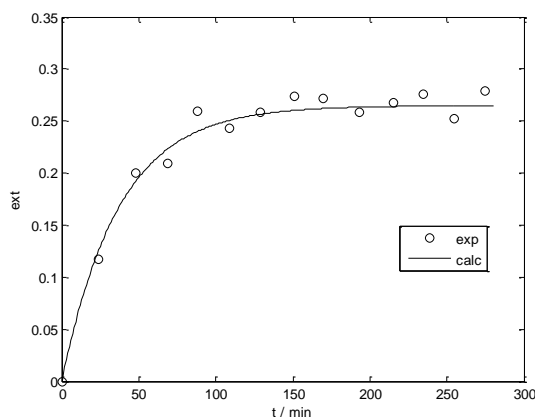


Figura 1 – Fração de óleo extraída em função do tempo.

Ao se observar os pontos experimentais representados na Figura 1, nota-se que os mesmos poderiam ser aproximados por uma função exponencial, como aquela sugerida na Equação 4.

$$ext = a_1(1 - e^{a_2 t}) \quad (4)$$

Os coeficientes a_1 e a_2 devem ser determinados de modo que a Equação 4 represente bem o comportamento dos dados experimentais. Para isso, foi utilizado o método dos mínimos quadrados, de modo a minimizar o desvio entre os pontos experimentais e os previstos pela Equação 4. Obteve-se um valor de a_1 igual a 0,2648 e um valor de a_2 de 0,0269 min⁻¹. O coeficiente a_1 está relacionado à fração máxima de óleo extraído, resultando numa porcentagem de cerca de 26,5%, um valor um pouco abaixo daquele que se encontra em literatura. O inverso do coeficiente a_2 , ou 37,2 min, é a constante de tempo desse processo de extração. Além disso, pode-se observar também que a fração máxima de óleo extraído é obtida em aproximadamente 200 min, ou cerca de 3,5 horas. O óleo de

girassol extraído foi caracterizado, obtendo-se um índice de acidez de 1,86 mg KOH/g e um índice de saponificação de 193,13 mg KOH/g. Esses valores indicam que a massa molar do óleo de girassol é de 879,61 g/mol.

A solução de hexano e óleo, proveniente da extração, foi transesterificada (seção 2.4), nas condições especificadas no planejamento experimental descritas na seção 2.5. A escolha dos níveis das variáveis estudadas foi feita com base em trabalhos que relatam a busca das condições ótimas de operação para a combinação de diferentes ácidos graxos de origem vegetal com diferentes alcoóis como metanol e etanol (Novazzi *et al.*, 2008; Marin *et al.*, 2008, etc.). Na Tabela 2 são apresentados, para cada ensaio de extração, os valores de massa de semente m_1 e da massa de óleo extraído m_2 . Também são indicadas a relação molar metanol / óleo (x_1) e a quantidade de catalisador (x_2) utilizadas nas reações de transesterificação, assim como os rendimentos y obtidos, com base nos ésteres metílicos formados.

Tabela 2 – Efeito da relação metanol / óleo e quantidade de catalisador sobre o rendimento da reação

Ensaio	m_1 / g	m_2 / g	x_1	x_2 / %	y / %
A	55,94	14,82	5:1	0,75	13,17
B	66,34	17,58	7:1	0,75	0,95
C	56,12	14,87	5:1	1,25	34,13
D	64,17	17,00	7:1	1,25	10,36
E	38,79	10,28	6:1	1,00	12,99
	38,90	10,31	6:1	1,00	12,80
	38,90	10,31	6:1	1,00	12,08

Considerando-se o ensaio E, realizado em triplicata (Tabela 2), obtém-se uma estimativa de 0,48% para o desvio padrão (s) e um valor de média igual a 12,62%. Esse desvio permite avaliar estatisticamente se os efeitos principais e de interação são realmente significativos. Utilizando-se os valores de conversão dos ensaios expressos na Tabela 2 e levando-se em conta as Equações 1, 2 e 3, calculam-se os efeitos principais e os de interação, como indicados na Tabela 3. Observa-se que o aumento da relação molar metanol / óleo exerce um efeito negativo, enquanto que o aumento da quantidade de catalisador exerce um efeito positivo sobre o rendimento da reação. Analisando-se o valor de RC , também se vê que existe uma pequena interação entre as variáveis x_1 e x_2 . Comparando-se os resultados da Tabela 3 com o desvio padrão de 0,48%, vê-se que os efeitos principais e de interação são relevantes.

Tabela 3 – Efeitos principais e de interação

R / %	C / %	RC / %
-18,00	15,19	-5,78

Além da análise dos efeitos, também foi proposto um modelo matemático empírico, que relacionasse o rendimento estimado da reação de transesterificação, y_c , com os efeitos x_1 e x_2 . Tendo-se em conta que existe interação entre os efeitos, já que RC é igual a -5,78%, propôs-se um modelo não linear, de segunda ordem, com coeficientes a_0 , a_1 , a_2 e a_3 , conforme descrito na Equação 5.

$$y_c = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 \quad (5)$$

Os coeficientes a_0 , a_1 , a_2 e a_3 , foram determinados pelo método dos mínimos quadrados, a fim de se minimizar a diferença quadrática entre y e y_c . Os valores desses coeficientes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Coeficientes a_i

a_0	a_1	a_2	a_3
-31,43	2,55	99,66	-11,55

Na Figura 2 apresenta-se um gráfico de paridade entre os resultados experimentais, y , e os resultados previstos pelo modelo, y_c . Pode-se notar que o ajuste foi muito razoável, com coeficiente de correlação de 0,997.

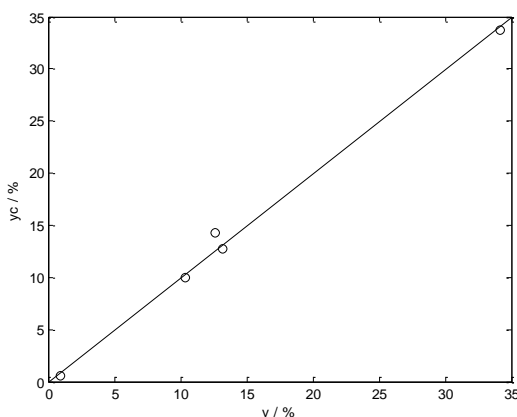


Figura 2 – Comparação entre o rendimento estimado e o experimental

4. CONCLUSÃO

Neste projeto estudou-se a reação de transesterificação associada a extração de óleo da semente de girassol. Foi verificado que para obter semente praticamente isenta de umidade são necessários pelo menos 4 horas de secagem em estufa a vácuo. No desenvolvimento deste trabalho optou-se em realizar a secagem por 5 horas. Determinou-se que o teor de óleo contido na oleaginosa em estudo é em torno de 26,5% e que são necessárias 3,33 horas para se atingir a condição de máxima extração.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com ponto central para a análise da influência das variáveis estudadas e constatou-se que o rendimento diminui em média 18,00% quando a relação molar metanol-óleo passa do seu nível inferior para o superior. O rendimento aumentou em média 15,19% quando a quantidade de catalisador (KOH) passou de seu nível inferior para o nível superior. Verificou-se também que há um efeito de interação entre as variáveis e que tanto os efeitos principais como o de interação foram estatisticamente significativos. Foi proposto um modelo matemático de segunda ordem (Equação 5), que representasse o rendimento da reação em função da relação molar metanol / óleo e da quantidade de catalisador, obtendo-se uma boa aproximação (Figura 2). Concluiu-se também que a razão volumétrica elevada entre o co-solvente e o metanol, de 250 para 1,

interferiu na reação de transesterificação, sendo a hipótese que justificaria os baixos graus de conversão obtidos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem todo apoio institucional oferecido pelo Centro Universitário da FEI.

6. REFERÊNCIAS

AOCS. Method Ca 5a-40: Free Fatty Acids, *Official Methods Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1998.

AOCS. Method Ca 3b-76: Free Fatty Acids, *Official Methods Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society*, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1998.

BRUM, A. A. S.; ARRUDA, L. F.; REGITANO d'ARCE, M. A. B. Método de extração e qualidade da fração lipídica de matérias-primas de origem vegetal e animal. *Química Nova*, 2009.

BRUNS, R. E.; BARROS, B.; SCARMINIO, I. S. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

GUIRRA, F. Uma Fonte Promissora. *Biodiesel br*, ano 2, n. 9, p. 40 – 47, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Edgar Blücher, 2006.

MARIN, M. P. A.; BERTEVELLO, L. C.; BARBOSA, E.; ROSENCRANTZ, L. H.; ZANCO, N. A. Influência nas Variáveis de Processo na Transesterificação do Óleo de Mamona. *Anais do XVII COBEQ*, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.10, p.248-268, 2006.

NOVAZZI, L. F.; TAVARES, L.; LUCCA, E. Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja. *Anais do XVII COBEQ*, 2008.

SANTOS, S. L.; FERREIRA, M. S.; MARIN, M. A. P.; NOVAZZI, L. F. Use of Hydrodynamic Cavitation as an Alternative for Biodiesel Production. *Proceedings of the 22nd ECOS*, 2009.

SHI, H.; BAO, Z. Direct Preparation of Biodiesel from Rapeseed Oil leached by Two-Phase Extraction. *Bioresource Technology*, v.99, p.9025-9028, 2008.

TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S. Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, v.81, p. 1-6, 2003.