

PERFIL DOS ÉSTERES OBTIDOS PELA TRANSESTERIFICAÇÃO ETANÓLICA E METANÓLICA DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO

M. PAGNONCELLI¹, D. TOSS¹, M. GODINHO¹

¹Universidade de Caxias do Sul, Departamento de Ciências Exatas e Tecnologia,
e-mail: marlovap@yahoo.com.br

RESUMO - Atualmente é indiscutível a busca por combustíveis renováveis, que visam substituir os de origem fóssil. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o perfil de ésteres da transesterificação via catálise homogênea (hidróxido de sódio) pelas rotas metílica e etílica. Para a produção do biodiesel foram utilizados ácidos graxos de nabo forrageiro. A oleaginosa apresenta importante potencial para a produção de biocombustível por apresentar grande quantidade de óleo. Para os experimentos, utilizou-se a prensagem, obtendo-se 15,80% de óleo. As reações de transesterificação percorreram com uma razão molar álcool:éster de 6:1, 1% de catalisador, tempo de 2,5h e temperatura de 30°C, para a reação com etanol e 65°C com metanol. O biodiesel obtido foi avaliado quanto ao perfil de ésteres por cromatografia gasosa (CG), onde foram identificados, como majoritários, o alquil éster de ácido oleico (cerca de 35%), seguido do ácido erúico, linoleico, linolênico, gadoleico, entre outros.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da industrialização e o elevado crescimento populacional proporcionaram aumento na demanda energética, e consequentemente aumento no consumo de petróleo. Tais fatores geraram elevação do custo do petróleo e diminuição das reservas de combustível, além da elevação da emissão de gases causadores do efeito estufa. Visando amenizar tais problemas, busca-se alternativas para substituir os derivados do petróleo por combustíveis renováveis, como o biodiesel (Banković-ilić *et al.*, 2012). Biodiesel é a denominação empregada para definir combustíveis biodegradáveis derivados de fontes renováveis. A produção de biodiesel pode ser realizada pelo processo de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, na presença de álcool e catalisador. A reação provoca a quebra da molécula de triglicerídeo em alquil ésteres (biodiesel) e glicerol, conforme Figura 1 (Abuhabaya *et al.*, 2013; Holanda, 2004).

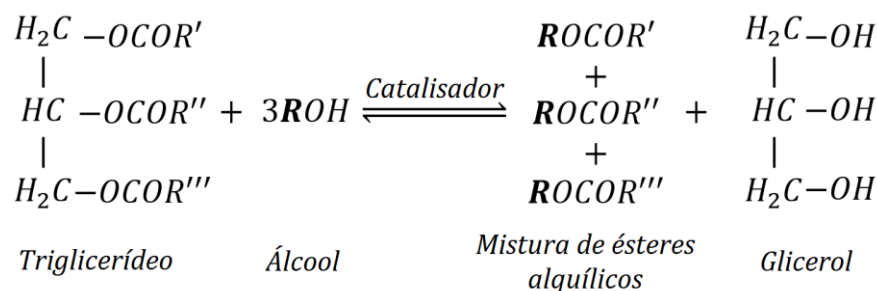


Figura 1 - Reação de transesterificação

A soja é a oleaginosa mais utilizada para produção do biodiesel no Brasil, entretanto, em virtude dessa ser empregada para consumo humano vem-se buscando alternativas para substituí-la. O nabo forrageiro é uma oleaginosa que atende esse requisito (Valle *et al.*, 2009). Este é uma planta de cultivo de inverno, utilizada como rotação de cultura por possuir elevada capacidade de reposição de nutrientes no solo, além disso, desenvolve-se bem em solos pobres de nutrientes e resiste a baixas temperaturas sem sofrer danos, podendo ser cultivada no sul, sudeste e centro oeste do Brasil (Barros e Jardine, 2013; Ávila e Sodré, 2012). A Figura 2 representa a planta e as sementes do nabo forrageiro. Segundo Cremonez *et al.* (2013), o ácido oleico (C18:1) é o ácido graxo predominante na constituição do óleo vegetal proveniente do nabo forrageiro.



Figura 2 - Planta e sementes de nabo forrageiro

Segundo Banković-ilić *et al.* (2012), os ácidos graxos presentes no biodiesel estão diretamente relacionados a características físico químicas do biodiesel, como densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de névoa, estabilidade oxidativa índice de acidez, entre outros. Sendo assim o tipo de ácido graxo presente, dependendo do tamanho da cadeia e número e localização da instauração influencia em propriedades significativas para bom desempenho do biodiesel no motor. Sendo que matérias primas contendo altos níveis de ácidos graxos monoinsaturados são boas opções para a produção de biodiesel quando comparadas a matérias primas com altos níveis de ácidos graxos poli-insaturados (Chammoun *et al.*, 2012).

O presente trabalho tem por objetivo determinar e quantificar os álquís ésteres de ácidos graxos presentes no o biodiesel produzido por transesterificação metílica e etílica de óleo de nabo forrageiro, mediante à análise por cromatografia gasosa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do óleo de nabo forrageiro

O nabo forrageiro utilizado foi adquirido da Agroindústria e Comércio Pozza Ltda, pertencente ao lote 06 da safra de 2012. Realizou-se a extração do óleo em uma mini prensa contínua, elétrica, com rosca sem fim, da marca Ecirtec, modelo MPE-40. O rendimento percentual de óleo foi calculado frente à massa úmida de sementes.

2.2 Reação de transesterificação

Equipamento: As reações foram conduzidas num balão de vidro sobreposto por um condensador e aquecido por uma chapa de aquecimento com agitador magnético. O controle da temperatura foi realizado mediante a inserção de um termômetro no meio reacional. O equipamento experimental está ilustrado na Figura 3.



Figura 3 – Equipamento utilizado nas reações de transesterificação

Procedimento experimental: A reação foi realizada usando a proporção álcool/éster de 6:1 em mol e 1% de catalisador, sendo a massa molar do óleo de nabo forrageiro calculada mediante ao seu principal componente, o ácido oleico, de fórmula molecular $C_{18}H_{34}O_2$. O tempo de reação foi fixado em 2,5h.

Para a reação com etanol utilizou-se 100g de óleo de nabo forrageiro e 30,15g de álcool etílico P.A., caracterizando a relação molar 6:1. Desta forma a massa de hidróxido de sódio foi 1,3g. O meio reacional foi mantido a 30°C, seguindo o trabalho de Ávila e Sodré (2012). Para reação com metanol, seguindo a mesma razão molar, utilizou-se 100g de óleo de nabo forrageiro e 20,97g de álcool metílico P.A. Desta forma 1,21g de hidróxido de sódio foi utilizado como catalisador. O meio reacional foi mantido a 65°C, seguindo o trabalho de Abuhabaya *et al.* (2013).

Após a reação, realizou-se a separação das fases glicerina (fase pesada) e biodiesel (fase leve), por diferença de densidade. Posteriormente o biodiesel foi neutralizado com ácido sulfúrico 0,5% e lavado com água até atingir pH 7. Após a lavagem, as amostras foram centrifugadas, em centrífuga Novatécnica, modelo NT825, com rotação de 2200rpm, para remoção dos sabões e água. O fluxograma do procedimento experimental está ilustrado na Figura 4.

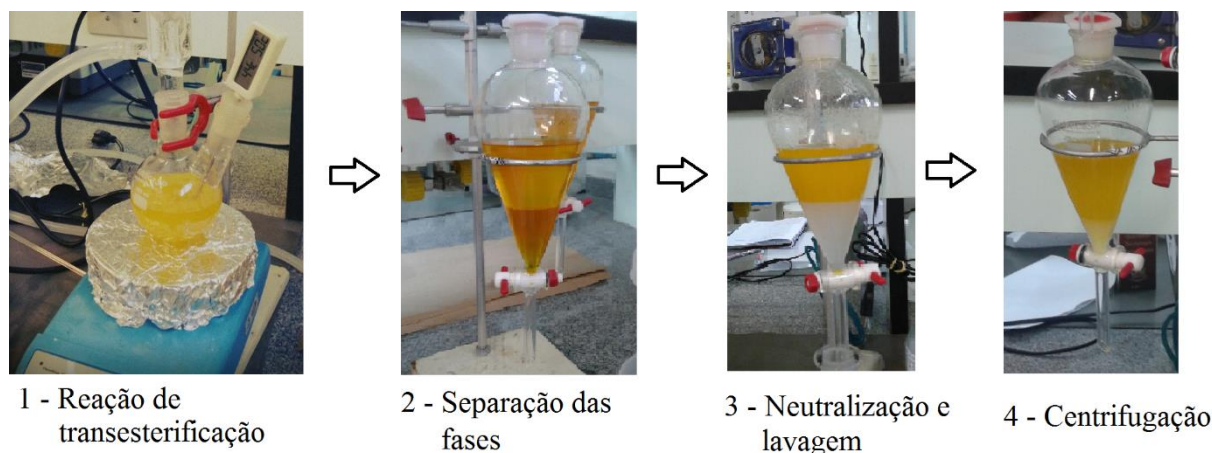


Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental

2.3 Metodologia analítica

As amostras de biodiesel foram analisadas num cromatógrafo gasoso (GC/MS) acoplado a detector seletivo de massas Hewlett Packard 6890/MSD5973, equipado com software HP Chemstation e espectroteca Wiley 275. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida HP-Innowax (30 m x 250 mm) 0,50 mm espessura de filme (Hewlett Packard, Palo Alto, USA). O programa de temperatura da coluna foi: 80°C (5 min), 230°C a 3°C/min (30 min); interface 310°C; split ratio 1:25; gás de arraste He (40cm/s); razão de fluxo: 1,0 mL/min.; energia de ionização 70 eV; intervalo de aquisição de massas 45-550; volume injetado 1 mL diluído em hexano (1:10).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de extração de óleo de nabo forrageiro permitiu obter 15,8% (base úmida). Observa-se que este valor é inferior aos indicados na bibliografia, que, segundo Barros e Jardine (2013), o óleo pode estar presente numa concentração entre 27 a 42%. Ressalta-se que no presente trabalho foi empregada a extração por prensagem e rendimentos mais elevados podem ser obtidos empregando-se outros métodos, como por exemplo, a extração por solvente.

A Figura 5 apresenta os cromatogramas do resultado da transesterificação do óleo de nabo forrageiro, obtidos por rota etílica e metílica. Na Tabela 1 encontram-se os alquil ésteres de ácidos graxos identificados pela cromatografia gasosa.

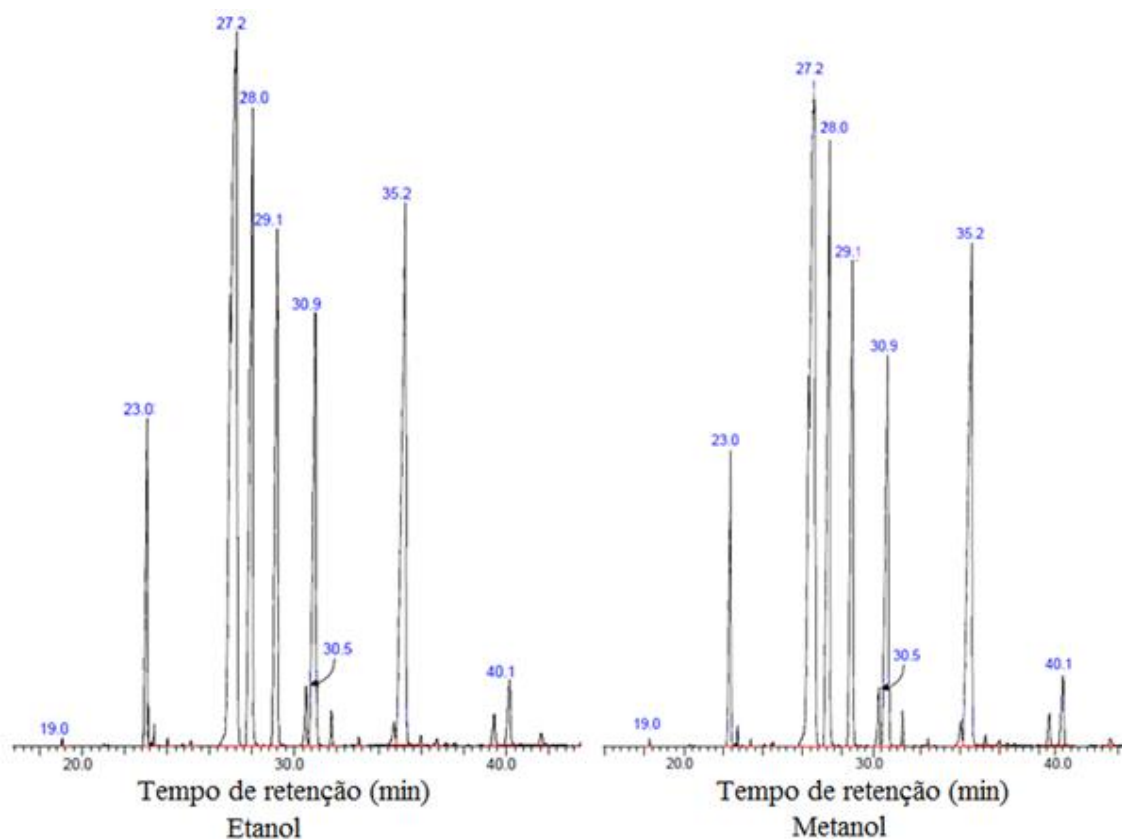


Figura 5 - Cromatografia gasosa do biodiesel via rotas etílica e metílica

Tabela 1 - Composição de alquil ésteres do biodiesel de nabo forrageiro

Tempo de retenção (min)	Composto	Cadeia carbônica	Quantidade (% m/m)		
			Biodiesel etanol	Biodiesel metanol	Bibliografia ¹
19,0	Alquil éster de ácido mirístico	C ₁₄	0,07	0,07	6,0
23,0	Alquil éster de ácido palmítico	C ₁₆	5,13	5,01	7,0 – 8,3
27,2	Alquil éster de ácido oleico	C ₁₈	35,49	34,87	29,1 – 34,5
28,0	Alquil éster de ácido linoleico	C ₁₈	15,53	15,36	7,6 – 19,1
29,1	Alquil éster de ácido linolênico	C ₁₈	11,15	11,11	4,6 – 13,2
30,5	Alquil éster de ácido araquídico	C ₂₀	0,98	1,05	0,8 – 2,2
30,9	Alquil éster de ácido gadolêico	C ₂₀	10,30	10,44	7,9 – 11,2
35,2	Alquil éster de ácido erúico	C ₂₂	17,43	18,05	11,9 – 33,3
40,1	Alquil éster de ácido nervônico	C ₂₄	1,43	1,56	2,0
	Σ alquil ésteres		97,51	97,52	

NOTA: ¹Valle *et al.* (2009); Avila & Sodré (2012).

Pela análise dos resultados da Tabela 1, observa-se semelhança entre a composição de alquil ésteres de ácidos graxos, obtidos via rota metílica e etílica, visto que estão relacionados com a

composição do óleo vegetal de origem e não do processo de transesterificação. Para ambas as amostras aproximadamente 97,5% dos ácidos graxos foram identificados. Sendo que 6% desses são saturados (mirístico e palmítico e araquídico), 65% são monoinsaturados (oleico, erúcido, gadoléico e nervônico) e 26,5% poli-insaturados (linoleico e linolênico).

Segundo Shah *et al.*, (2013) o biodiesel proveniente da soja possui 24% de monoinsaturados e 60% de poli-insaturados. Ácidos graxos poli-insaturados tornam o biodiesel mais suscetível a oxidação, sendo assim o biodiesel proveniente do nabo possui estabilidade oxidativa superior a soja.

Quanto mais alto for o tamanho das cadeias do biodiesel e/ou o caráter saturado das moléculas, maior serão o ponto de névoa, ponto de entupimento de filtros de motores e ponto de fluidez do biodiesel. Tais aspectos devem ser levados em consideração pois influenciam na temperatura de utilização do combustível. O biodiesel de nabo, obtido no presente trabalho, possui em torno de 6% de compostos saturados e 67,4% de compostos com cadeia de até 18 carbonos, o que o torna adequado para aplicação a baixas temperaturas (Lobo *et al.*, 2009; Knothe *et al.*, 2006).

A cromatografia gasosa confirmou a presença de grande quantidade de ácido erúcido, aproximadamente 18%. Segundo Wendlinger *et al.* (2014) este ácido graxo é tóxico. Assim, além de ser uma rotação de cultura, o nabo forrageiro não pode ser destinado à alimentação humana ou animal, como é observado para a soja e outras culturas de oleaginosas, contribuindo pela sua destinação na produção de biodiesel.

4. CONCLUSÃO

O ensaio de cromatografia gasosa pode ser considerado eficiente para determinação do perfil de álquil ésteres de ácidos graxos de biodiesel visto que os resultados obtidos permitem identificar e quantificar 97,5% dos ácidos graxos presentes nas amostras de biodiesel.

Observou-se semelhança entre a composição de alquil ésteres de ácidos graxos, obtidos via rota metílica e etílica, pois estão diretamente relacionados à constituição da oleaginosa de origem. A presença de 65% de ácidos graxos monoinsaturados confere ao biodiesel, produzido com óleo de nabo forrageiro, maior estabilidade oxidativa quando comparado ao produzido com outras oleaginosas, como a soja, por exemplo, predominantemente constituída de ácidos graxos poli-insaturados, mais suscetíveis a oxidação.

5. REFERÊNCIAS

- ABUHABAYA, A.; FIELDHOUSE, J.; BROWN, D. Influence of production variables for biodiesel synthesis on yields and fuel properties, and optimization of production conditions. *Fuel*, v. 103, n. 0, p. 963-969, 2013.
- ÁVILA, R. N. D. A.; SODRÉ, J. R. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. *Industrial Crops and Products*, v. 38, n. 0, p. 54-57, 2012.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 3621-3647,

2012.

BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. *Nabo forrageiro*. 2013. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vn002wx5eo0sa wqe38tspejq.html>>. Acesso em: 10 abril 2014.

CHAMMOUN, N.; GELLER, D. P.; DAS, K. C. Fuel properties, performance testing and economic feasibility of *Raphanus sativus* (oilseed radish) biodiesel. *Industrial Crops and Products*, v. 45, n. 0, p. 155-159, 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEIDEN, A.; CREMONEZ, F. E.; ROSSI, E.; ANTONELLI, J.; NEDALETI, W. C.; TOMASSONI, F. Nabo forrageiro: do cultivo a produção do biodiesel. *Acta Iguazu*, v. 2, n. 2, p. 64-72, 2013.

HOLANDA, A. *Biodiesel e inclusão social*. Brasília, DF. Câmara dos Deputados, Centro de Documentação e Informação, Coordenação de Publicações, 2004. 200 p. (Cadernos de altos estudos 1)

KNOTHE, G. et al. *Manual de biodiesel*. São Paulo: E. Blücher, 2006. 340 p.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

SHAH, S. N.; IHA, O. K.; ALVES, F. C. S.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z.; SUAREZ, P. A. Z. Potential application of Turnip Oil (*Raphanus sativus* L.) for biodiesel production: Physical-Chemical Properties of Neat Oil, Biofuels and their Blends with ultra-low sulphur diesel (ULSD). *BioEnerg Reser*, v. 6, n. 2, p. 841-850, 2013.

VALLE, P. W. P. A.; REZENDE, T. F.; SOUZA, R. A.; FORTES, I. C. P.; PASA, V. M. D. Combination of fractional factorial and Doehlert experimental designs in biodiesel production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy & Fuel*, v. 23, p. 5219-5227, 2009.

WENDLINGER, C.; HAMMANN, S.; VETTER, W. Various concentrations of erucic acid in mustard oil and mustard. *Food Chemistry*, v. 153, n. 0, p. 393-397, 2014.