

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GIRASSOL E ETANOL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MICROREACTORES

D.S. TORTOLA¹, H. S. SANTANA¹, É. M. REIS¹ e O. P. TARANTO¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: harrison.santana@gmail.com

RESUMO – A transesterificação de óleos vegetais com alcoóis é o método mais utilizado na síntese de biodiesel, geralmente ocorrendo em batelada. Porém, atualmente essa produção vem sendo explorada em microreatores, devido aos seus curtos tempos de residência com elevadas conversões. Em virtude disso, esse trabalho estudou a síntese de biodiesel em microreatores a partir do óleo vegetal de girassol e etanol utilizando como catalisador hidróxido de sódio. Na síntese do biodiesel foi estudada a influência das variáveis: temperatura, razão etanol/óleo e concentração do catalisador. Foi feita uma comparação entre os métodos de reação em batelada e em microreatores. A máxima porcentagem de biodiesel encontrada para a reação em batelada e em microreatores foi de 88% e 95,8%, respectivamente. Os resultados comprovaram a eficiência dos microreatores na síntese de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação com o meio ambiente, assim como a criação de leis mais rígidas em relação à emissão de gases poluentes e o perigo do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis impulsionou o uso de fontes renováveis, como o biodiesel. O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzido por matérias-primas renováveis, tais como os óleos vegetais e gorduras animais. Esse biocombustível apresenta notáveis vantagens, que o torna ambiental, social e economicamente interessante, tais como: elevada eficiência de combustão; é biodegradável; emite menos poluentes quando comparado ao petrodiesel; recicla o CO₂ liberado na combustão, entre outras (Miranda, 2011).

Atualmente, a oleaginosa mais utilizada para a produção do biodiesel é a soja, devido principalmente à sua grande disponibilidade no mundo (Miranda, 2011). Porém, pesquisas vêm sendo realizadas utilizando outras oleaginosas na produção de biodiesel. Dentre as que mais vêm sendo utilizadas está o girassol. O girassol é uma planta da família *Compositae*, que resiste razoavelmente bem à seca, frio e calor, sendo facilmente adaptável. No óleo de girassol destaca-se o elevado teor de ácidos insaturados (por volta de 83%), sendo os ácidos linoléico e oléico os principais ácidos graxos encontrados no óleo.

O óleo *in natura* das plantas vegetais não pode substituir diretamente o diesel, uma vez que possui características que inviabilizam seu uso em motores a diesel convencionais, tais como alta viscosidade e baixa volatilidade, formação de depósitos de carbono, possibilidade de contaminação do óleo lubrificante, quantidade de ácidos graxos livres, formação de goma ao realizar a combustão e decomposição do glicerol gerando acroleína, que é uma substância tóxica (Tapanes, 2008). Assim, para diminuir a viscosidade do óleo, aumentar sua volatilidade e a combustão dos ésteres, normalmente realiza-se reações de transesterificação, a qual é o principal processo utilizado para produção em escala industrial do biodiesel. A reação de transesterificação normalmente consiste na reação de um álcool com o triacilglicerol (óleo), formando ésteres e glicerol, com a possibilidade de ser acelerada por catalisadores ácidos, alcalinos ou enzimáticos. A estequiometria da reação de transesterificação indica que são necessários 3 mols de álcool para cada mol de óleo, mas como é bem conhecido na literatura, a reação de transesterificação é normalmente realizada em excesso de álcool (Freedman et al., 1984).

Atualmente, a produção do biodiesel por transesterificação ocorre por batelada, porém deseja-se otimizar esse processo, visando a diminuição do custo do produto final. Assim, a microfluidica tem ganhado espaço no sentido de otimizar a transesterificação de ésteres. Na síntese de biodiesel, têm sido relatadas algumas vantagens em comparação ao processo convencional, especialmente o curto tempo de residência para alcançar elevadas conversões (Rahimi *et al.*, 2014). Nesse sentido, esse estudo tem como objetivo estudar a síntese de biodiesel em microreatores a partir do óleo vegetal de girassol e etanol utilizando como catalisador hidróxido de sódio.

2. MATÉRIAS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O óleo de girassol foi obtido da Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda (São Bernardo do Campo, Brasil). O índice de acidez, calculado de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Luft (2008), foi de 0,04 mg de KOH g⁻¹ de óleo. O índice de saponificação e de peróxido, determinados utilizando as normas da *American Oil Chemists's Society* (Cd 3-25 e Cd 8b-90), foi de 280 mg de KOH g⁻¹ de óleo e 1,21 mEq kg⁻¹ de óleo, respectivamente. A composição em ácidos graxos do óleo, realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, mostrou a presença dos ácidos graxos palmítico (12,44%), esteárico (4,51%), oléico (23,30%), linoléico (55,03%) e linolênico (4,74%). A massa molecular do óleo de girassol, calculada com base na composição de ácidos graxos foi 870,91 kg kmol⁻¹. Os materiais adicionais utilizados foram: etanol (Dinâmica, >99.5%), hidróxido de sódio (Êxodo Científica, P. A) e ácido clorídrico (Êxodo Científica, P. A).

2.2. Síntese Do Biodiesel Em Batelada

Os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica em um reator encamisado de 2 L, sob agitação constante, conforme mostra a Figura 1a. Determinada massa de óleo é aquecida até a temperatura especificada. É adicionado, então, o óleo e a solução etanólica de hidróxido de sódio previamente aquecida ao reator. O tempo de permanência da mistura no reator foi de 3 horas. Após o término da reação, é necessário separar a glicerina e o álcool em

excesso da mistura reacional. Assim, é adicionado ácido clorídrico de forma a neutralizar o catalisador remanescente e a mistura é deixada em repouso por 12 horas. Após esse período, é possível observar uma mistura de duas fases: o biodiesel e a glicerina. A parte superior é levada à estufa (105 °C) por 20 minutos e colocada na centrífuga por 20 minutos. As amostras de biodiesel foram colocadas em frascos de vidro e armazenadas sob refrigeração para posteriores análises. Foi analisada a influência das variáveis: temperatura, razão molar etanol/óleo e concentração do catalisador, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Valores utilizados para as variáveis avaliadas.

Variáveis	Valores				
Temperatura (°C)		40	50	60	68
Razão etanol/óleo	5:1	7:1	9,5:1	12:1	14:1
Concentração do Catalisador (% m. de óleo)	0,2	0,46	0,85	1,25	1,5

2.3. Síntese Do Biodiesel Em Microreatores

Os experimentos em microescala foram realizados em microreatores de 1500 µm de largura e 200 µm, fabricados em polidimetilsiloxano (PDMS) no Laboratório de Microfabricação do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, conforme mostra a Figura 1b. Para a reação de transesterificação o óleo e a solução etanólica de hidróxido de sódio foram bombeados para o microreator através de bombas de seringa (KDS 100L) a vazões especificadas. Uma chapa aquecedora (IKA, Modelo HP7) foi utilizada para manter a temperatura no microreator. A saída do microreator foi acoplada a um frasco de vidro submetido a um banho de gelo para finalizar a reação rapidamente. Posteriormente, as amostras foram colocadas em estufa a 105°C para a evaporação do álcool em excesso. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 20 minutos e armazenadas sob refrigeração para análises posteriores. Os valores das variáveis analisadas foram as mesmas apresentadas na Tabela 1. O tempo de residência utilizado foi de 60 segundos. A razão etanol/óleo, no sistema contínuo, foi controlada com base nas vazões de óleo e de etanol inseridos nos microreatores apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Vazões de óleo e etanol (mL h⁻¹) para as razões etanol/óleo estudadas.

Razão etanol/óleo	Vazão de óleo	Vazão de etanol
5:1	4,41	1,43
7:1	4,02	1,82
9:1	3,61	2,22
12:1	3,28	2,55
14:1	3,06	2,77

2.4 Identificação Dos Ésteres Por Cromatografia Gasosa

A identificação dos ésteres foi confirmada por cromatografia gasosa com detector de massas GC-2010 (Shimadzu) utilizando uma coluna capilar Stabilwax, 30 m, 0,25 mm I.D., 0,25 μm . Para a eletroinoização foi utilizado 70 eV tendo hélio como fase móvel a pressão de 15 psi, split 1/50, 250 $^{\circ}\text{C}$ no injetor e 300 $^{\circ}\text{C}$ no detector. A rampa de temperatura para a coluna foi: 50 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, gradiente de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 180 $^{\circ}\text{C}$, 5 minutos em espera à 180 $^{\circ}\text{C}$, gradiente de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 240 $^{\circ}\text{C}$, totalizando 32 minutos de corrida cromatográfica. O volume injetado para cada análise foi de 1 μL . Os resultados foram expressos na forma de porcentagem dos ésteres etílicos (FAEE), correspondente à área dos picos dos ácidos graxos palmítico, linoléico e oléico, de acordo com a Equação 1:

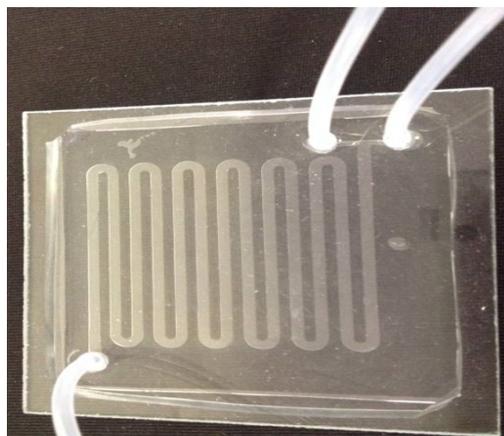
$$FAEE = \frac{\sum A_i}{\sum A} \cdot 100 \quad (1)$$

onde $\sum A_i$ é a soma das áreas de todos os picos dos ácidos graxos e $\sum A$ é a soma das áreas de todos os picos.

Figura 1. Reatores que foram utilizados nesse estudo: (a) Reator encamisado de 2 L e (b) Reator de microcanais em forma-T.



(a)

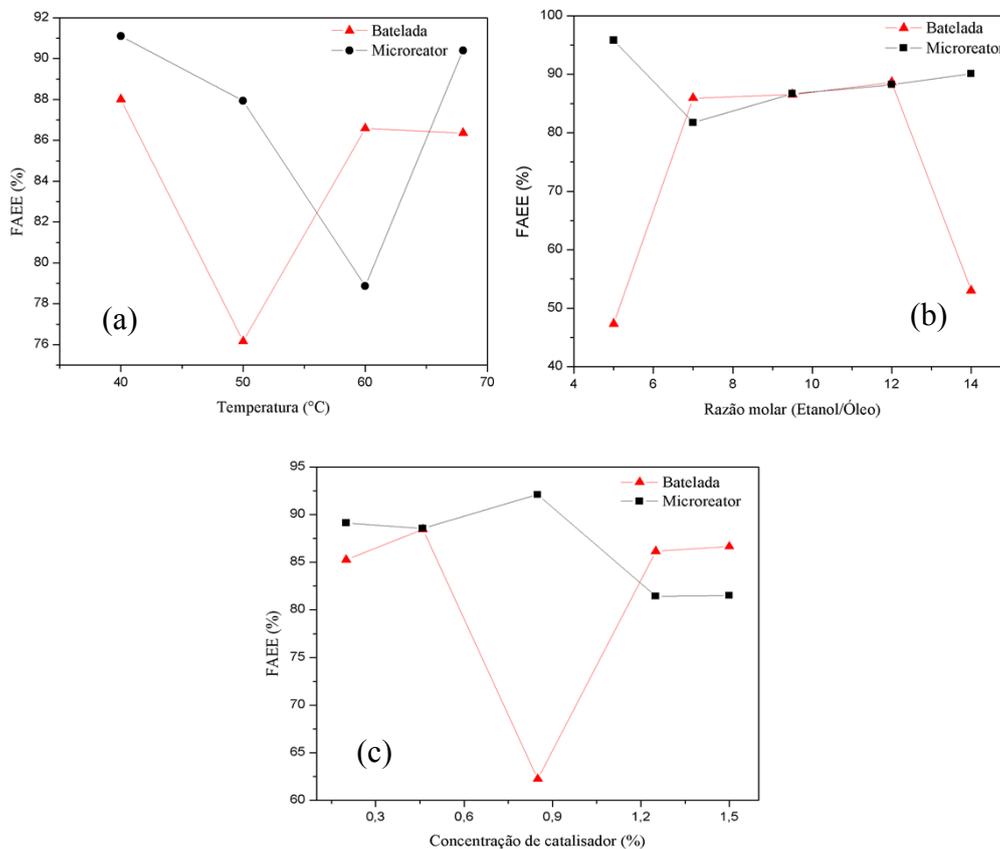


(b)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizada a síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol e etanol em dois sistemas experimentais: o sistema em batelada e utilizando microreatores. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 2. As maiores porcentagens obtidas para o reator batelada e para o microreator foram de 88% e 95,8%, respectivamente. Esse resultado provavelmente está associado ao reduzido comprimento de escala do microreator, o que permite obter altas taxas de transferência de massa e calor, elevada área superficial em relação ao volume e um curto comprimento de difusão dos reagentes, quando comparados aos reatores convencionais (Whitesides, 2006).

Figura 2. Efeito das variáveis estudadas na FAEE (%): (a) Temperatura; (b) Razão molar e (c) Concentração de catalisador.



A relação entre a FAEE e a temperatura é apresentada na Figura 2a. Para a síntese de biodiesel em microreatores, visualiza-se que à medida que se aumenta a temperatura, a FAEE decresce até próximo de 60 °C onde volta a aumentar. Para o sistema batelada também ocorre esse comportamento, porém o aumento da FAEE é visualizado a partir de 50 °C. Esse aumento pode ser atribuído ao fato que em altas temperaturas, ocorre um acréscimo na miscibilidade entre o etanol e óleos, o que pode favorecer o contato entre eles (Martinez et al., 2012).

O efeito da razão molar etanol/óleo também foi avaliada e é apresentada na Figura 2b. É visualizado um aumento praticamente linear à medida que ocorre um aumento da razão molar de 7:1 para 14:1 na síntese de biodiesel em microreatores. O sistema batelada apresentou um aumento na FAEE quando a razão molar passou 5:1 para 7:1. Porém, em altas razões molares (14:1), a FAEE decresceu. Como dito anteriormente, a reação de transesterificação ocorre com excesso de álcool, porém, como essa reação é reversível, o excesso de álcool desloca a reação para os produtos, produzindo mais biodiesel. Comportamento que é apresentado pelo microreator na faixa entre 7:1 e 14:1.

A Figura 2c apresenta os resultados da FAEE em função da concentração de catalisador. Os resultados indicam que um aumento na concentração de catalisador de 0,2 para 0,85%, eleva-se a porcentagem dos ésteres etílicos no microreator, enquanto que no sistema batelada o comportamento é o oposto. Também se observa que, ao se utilizar concentrações

maiores que 0,85%, a porcentagem de ésteres etílicos diminui no microreator e aumenta no reator batelada.

O comportamento da concentração do catalisador em sistema de microescala, pode estar associado a ocorrência de reações paralelas com o catalisador que vão consumindo essa base e diminuindo o rendimento da reação. Anastopoulos et al. (2009) estudando a transesterificação entre etanol e óleo de girassol observou que o rendimento em ésteres etílicos elevava-se com o aumento da concentração de catalisador de 0,25 a 0,75%, mas diminuía quando a concentração aumenta de 0,75%. Eles atribuíram a esse fato a possibilidade da ocorrência de reações de saponificação. Porém, esse comportamento não se aplicou ao sistema em batelada. Velickovic et al. (2013) estudando a transesterificação etílica do girassol através de um planejamento experimental também identificou a presença da reação de saponificação, mas eles mostraram que a relação entre o rendimento e a concentração de catalisador também depende das outras variáveis temperatura e razão de etanol/óleo. Eles afirmaram que o impacto da concentração do catalisador é maior em baixas temperaturas e vai decrescendo com o aumento dessa. Eles também concluíram que o maior rendimento foi obtido em altas razões etanol/óleo e altas concentrações de catalisador, o que está de acordo com os dados da Figura 2c na faixa de 0,85 a 1,5% para o sistema batelada.

4. CONCLUSÕES

A síntese de biodiesel em microreator a partir do óleo vegetal de girassol e etanol utilizando como catalisador hidróxido de sódio foi realizada para algumas condições operacionais, tais como temperatura, razão etanol/óleo e concentração do catalisador. A máxima porcentagem dos ésteres etílicos obtida para o reator batelada e para o microreator foi de 88% e 95,8%, respectivamente. Foi demonstrado que a porcentagem de ésteres etílicos é fortemente influenciada pelas variáveis estudadas. Pelos resultados obtidos até o presente momento, pode-se concluir que os microreatores são uma opção viável para a produção de biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS'S SOCIETY. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. *AOCS Press*, 5th ed., 2004.
- ANASTOPOULOS, G.; ZANNIKOU, Y.; STOURNAS, S.; KALLIGEROS, S. Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, 2, 362-373, 2009.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, v. 61, p. 138-1643, 1984.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea - São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- MARTÍNEZ ARIAS E. L., MARTINS P. F., JARDINI MUNHOZ A. L., GUTIERREZ-RIVERA L., MACIEL FILHO R. Continuous Synthesis and in Situ Monitoring of

Biodiesel Production in Different Microfluidic Devices, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 10755-10767, 2012.

MIRANDA, J.C.C.; *Criação do banco de dados, simulação e análise energética do processo de produção de biodiesel de soja, mamona e pinhão manso*; Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

RAHIMI, M.; AGHEL, B.; ALITABAR, M.; SEPAHVAND, A.; GHASEMPOUR, H. R. Optimization of biodiesel production from soybean oil in a microreactor. *Energ Convers Manage.* 79, 599-605, 2014.

TAPANES, N.C.; *Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (Jatropha curcas lin): estudo teórico e experimental*; Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008

VELICKOVIC, A.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; VELJKOVIC, V. B. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 104, 433-442, 2013.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, v. 442, p. 368-373, 2006.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da FAPESP, CAPES e ao CNPQ.