

PREPARAÇÃO E ANÁLISES DE BIODIESEL: ÓLEO DE LINHAÇA E SOJA

A.K.C. Oliveira¹ ; L. H.N. Silva¹ ; L. L. N. Silva¹ ; K. R. R. Oliveira¹ ; E. E. A Moura² ; E. C. O. Silva² ;
J. A. N. Custódio²
E-mail: ana.karla@eq.ufrn.br¹; elainyoliveira16@hotmail.com²

RESUMO

O biocombustível é produzido a partir de diferentes óleos vegetais, via processo de transesterificação, no qual as moléculas de triglicerídeos encontradas no óleo vegetal reagem com um álcool, na presença de um catalisador, para formar ésteres e glicerol. Neste trabalho, os óleos selecionados para produção de biodiesel foram o de soja e o de linhaça. A conversão do óleo de soja para o biodiesel foi feita a temperatura ambiente sob constante agitação magnética durante 30 minutos em béquer de 200mL. Para a obtenção de biodiesel de linhaça, montou-se um sistema constituído de um balão de fundo chato com três bocas, acoplado a um condensador e a um termômetro digital, inserido numa das bocas, sob agitação constante, à temperatura ambiente por uma hora. As amostras dos citados óleos

foram submetidas a análises para caracterização: pH, densidade e índice de acidez e posteriormente, foram realizados as mesmas análises no biodiesel de soja e de linhaça, incluindo a análise de ácidos graxos livres. A partir dos resultados, observou-se que o pH do biodiesel de soja encontrou-se adequado e neutro e um índice de acidez de 1,395(mgKOH)/g e ácidos graxos livres 0,280%; enquanto que o biodiesel de linhaça demonstrou pH muito alto e índice de acidez 0, 113%. Os óleos vegetais apresentaram pHs ácidos e densidades adequadas já que o biodiesel realizado destes óleos apresentaram uma densidade menor. Os resultados atenderam as expectativas da pesquisa na conversão dos dois óleos em biodiesel, confirmados pelas análises preliminares de bancada.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Óleos Vegetais, Transesterificação.

PREPARATION AND ANALYSIS OF BIODIESEL: OIL AND SOYBEAN FLAXSEED

ABSTRACT

The biofuel is produced from different vegetable oils, through transesterification process in which the molecules of triglycerides found in vegetable oil react with an alcohol in the presence of a catalyst to form esters and glycerol. In this work, selected oils for biodiesel production were soy and flaxseed. The conversion of soybean oil to biodiesel was performed at room temperature under constant magnetic stirring for 30 minutes in a 200mL beaker. For biodiesel production, linseed mounted to a system consisting of a flat-bottomed flask with three mouths, connected to a condenser and to a digital thermometer inserted in the mouth under constant agitation at room temperature for one hour. Samples of the aforementioned oils were

examined for characterization: pH, density and acidity index and were subsequently performed the same analyzes on biodiesel and soybean, flaxseed, including the analysis of free fatty acids. From the results, it was observed that the pH of the soy biodiesel was found appropriate and neutral and an acid value of 1.395 (mg KOH) / g fatty acids 0.280%, while biodiesel flaxseed demonstrated very high pH and acid value 0, 113%. Vegetable oils showed pH and density acids suitable as biodiesel made of these oils exhibited a lower density. The results met the expectations of the research on the conversion of the two oils into biodiesel, confirmed by preliminary analyzes bench.

Keywords: Biodiesel, Vegetable Oils, Transesterification .

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca de combustíveis alternativos tem ganho destaque, já que o petróleo é um recurso não-renovável e emite vários poluentes na sua queima. A substituição desses combustíveis tem sido motivada por fatores ambientais, sociais e econômicos. Neste contexto, é que estuda-se efetivamente as técnicas de preparação do biodiesel, que é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com metanol ou etanol. O processo consiste na transformação de óleos e gorduras em derivados com características semelhantes aos combustíveis fósseis.

A grande diversidade de pesquisas na área de biodiesel é justificada porque a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (FERRARI et al, 2005). Assim, as normas de porcentagem de biodiesel, adicionada ao diesel comum são estabelecidas na Resolução ANP Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009, com um teor de 5% de biodiesel, permitido por lei, já que a adição do biodiesel de mamona está em mercado.

Neste trabalho, os óleos selecionados para realização do trabalho foram o óleo de soja e o óleo de linhaça, pelo acesso a volumes consideráveis e por estudos anteriores que ressaltam a viscosidade alta persistente no óleo e biodiesel de mamona, que já é comercializado no mercado atualmente. Assim, de acordo com a Portaria n. 795, de 15 de dezembro de 1993 do Ministério da Agricultura, do Abastecimento e Reforma Agrária, “óleo de soja é o produto obtido por prensagem mecânica e/ou extração por solvente, dos grãos de soja (*Glucine max. L Merrill*), isento de misturas de outros óleos, gorduras ou outras matérias estranhas ao produto” (BRASIL, 2008). O óleo de soja apresenta na sua composição 45% a 65% de ácido graxo linoléico (AMARAL et al, 2006). A linhaça (*linum usitatissimum*) é a semente do linho e é originária da Ásia e cultivada no Canadá, Argentina, Brasil e Uruguai. A principal produção de sementes vem de plantas cultivadas especialmente para essa finalidade, pois da planta também se obtém fibra (linho). Na composição do óleo, ácidos graxos saturados variam de 6-11%, oléico 13-29%, linoléico 17-30%, linolênico 47-55%, o que faz do óleo de linhaça um dos mais ricos em ácidos graxos essenciais.

O trabalho atual é um processo de interação científica entre as instituições Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFRN), com apoio da PETROBRAS. O principal objetivo do trabalho é analisar os óleos de soja e linhaça e promover o processo de transesterificação para produção em biodiesel, avaliando-se a conversão do óleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os óleos vegetais - óleo de soja e óleo de linhaça - utilizados para a preparação do biodiesel foram adquiridos no comércio de Natal-RN, já que os testes de conversão do óleo vegetal no biodiesel requeriam um grande volume de matéria-prima e óleos recentemente extraídos das sementes. As amostras dos citados óleos foram submetidas a análises para caracterização e posteriormente, destas, foram realizados os testes para conversão do biodiesel. As medidas realizadas foram: pH, densidade e índice de acidez. Os resultados obtidos na caracterização do óleo foram reunidos àqueles do biodiesel produzido por cada óleo.

2.1 – pH

O óleo de soja e o de linhaça foram submetidos à medida de pH, onde o papel de pH é inserido no óleo e comparada à faixa de pH de 1 a 14. A Figura 1 mostra o papel utilizado.



Figura 1 : Papel de pH usado nos óleos vegetais e biodiesel.

2.2 – Densidade do óleo de soja e de linhaça por picnometria

Pesou-se um picnômetro vazio de 50mL e anotou-se a massa. Inseriu-se neste picnômetro água destilada, que já tem densidade conhecida de 1g/mL, fez-se a diferença entre a massa de picnômetro com água e picnômetro vazio, como a Equação (1). Verificou-se o volume real do picnômetro, quando a massa de água destilada foi encontrada segundo a Equação (2):

$$MA = p_{\text{água}} - p_{\text{vazio}} \quad (1)$$

Onde:

MA é a massa de água,
 $p_{\text{água}}$ é a massa do picnômetro com água,
 p_{vazio} é a massa do picnômetro vazio.

$$d = \frac{MA}{v_{\text{real}}} \quad (2)$$

Onde:

d é a densidade conhecida da água,
 MA é a massa de água,
 v_{real} é o volume real do picnômetro.

Neste mesmo picnômetro calibrado com a água, todas as amostras foram inseridas separadamente, medindo-se a massa do fluido, dividindo-a pelo volume real do picnômetro e obtendo-se cada densidade, como na Equação (2).

2.3 – Índice de acidez dos óleos de soja e de linhaça

Inicialmente, neutralizou-se a solução de solventes titulando-a com hidróxido de potássio usando fenolftaleína como indicador. Dissolveu-se 2g do óleo a ser analisado em 25mL da mistura de solventes neutralizada (2:1) Éter etílico – etanol (95%). Adicionaram-se algumas gotas de fenolftaleína e titulou-se a solução com hidróxido de potássio 0,1N, sob agitação magnética constante. O ponto final da titulação correspondeu ao aparecimento de uma coloração levemente rosa que persistiu por 30 segundos (MORETTO, 1986). O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições. A unidade é dada em mg de KOH/g. Cálculos segundo a Equação (3):

$$\text{Índice de acidez} = (56,1x a x N) / E(g) \quad (3)$$

Onde:

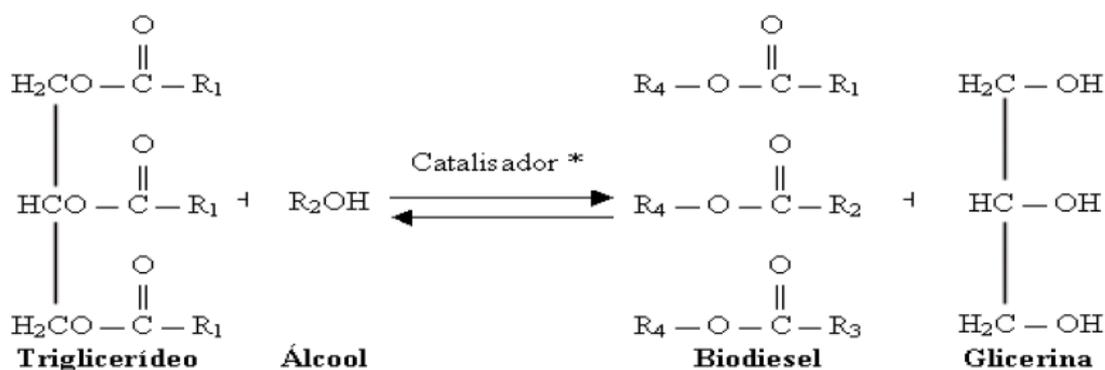
N = Normalidade da solução de hidróxido de sódio

a = Volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação de óleo (mL)

E= Massa do óleo em análise.

2.4 – Reação de transesterificação

Das diversas metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é atualmente o método de escolha, devido às características físicas dos ésteres de ácidos graxos serem muito próximas daquelas do diesel. Além de este processo reduzir a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade (ARAÚJO et al, 2008). Portanto, esse método foi o adotado para obtenção do biodiesel, no qual consiste de um processo químico cujo objetivo é alterar a estrutura molecular do óleo vegetal para torná-la mais próxima da estrutura do óleo diesel. A reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catálise básica corresponde a uma reação de equilíbrio onde a cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier (Figura 2).



* O catalisador pode ser ácido ou básico

Figura 2 : Reação de transesterificação. Fonte: (Araújo et al, 2009).

2.4.1 – Procedimento experimental

Os seguintes procedimentos na etapa de produção de biodiesel foram realizados no Laboratório de Materiais e no Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade na Universidade Federal do Rio Grande do Norte em Natal – RN.

Utilizando-se uma balança analítica GEHAKA pesou-se 50,04 g de óleo de soja em um béquer de 250 mL de capacidade e deixou-se separado; dissolveu-se 0,504 g do catalisador (KOH) em 11,43 g de álcool metílico sob constante agitação magnética à temperatura ambiente, após à dissolução completa, adicionou-se o óleo de soja na solução de metóxido, sob o agitador magnético durante 30 minutos. Com este procedimento, foi promovida a quebra da molécula dos triglicerídeos, gerando a mistura, formando o biodiesel e liberando a glicerina. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação com capacidade de 1000 mL para fazer a separação das fases. Transcorrido 20 minutos foi possível observar duas fases distintas: a fase rica em ésteres (fase superior) e a fase rica em glicerina (fase inferior). Após o repouso de 12 horas, a glicerina foi retirada e no conteúdo restante foi feito o procedimento de lavagem com água destilada a 80°C até a neutralização da água (pH 7,0) (Figura 3), para a purificação dos ésteres. Foi realizada a filtragem do biodiesel usando o sulfato de sódio anidro a fim de eliminar a presença de água na mistura. O biodiesel foi submetido ainda ao processo de purificação e foram feitos os seguintes ensaios físico-químicos: pH, densidade, índice de acidez e ácidos graxos livres.

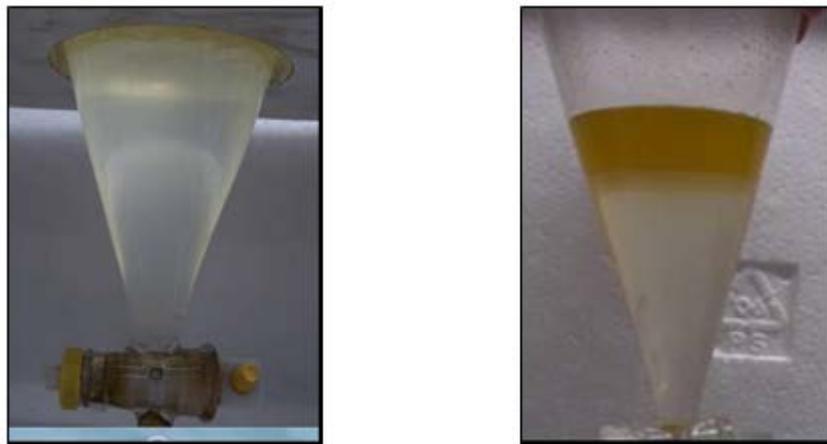


Figura 03: Lavagem do biodiesel de soja, à direita e de linhaça, à esquerda.

Para preparação do biodiesel de linhaça foi utilizado um balão de fundo chato com três bocas, acoplado na boca central a um condensador de Allihn tipo bola de 200mm, em uma das bocas lateral foi feita a medição da temperatura com um termômetro digital, esse sistema foi colocado em mesa agitadora a temperatura ambiente. Pesou-se 30 mL de óleo de linhaça em balança analítica, a fim de descobrir a densidade do óleo tendo como resultado: 0,847 g/mL; e por meio da densidade obteve-se a massa do óleo (133 g) para o volume determinado 157 mL do óleo de linhaça, sendo este adaptado ao balão de 250 mL. Adicionou-se o óleo a mistura 1,33g de catalisador (KOH) e 73mL de álcool metílico, e deixou-se a 25°C por um hora com agitação

constante. Após o repouso de 12 horas, a glicerina foi retirada e o conteúdo restante da mistura foi submetido ao procedimento de lavagem com água destilada a 80°C até a neutralização da água (pH 7,0), para a purificação dos ésteres (Figura 3). Foi realizada a filtragem do biodiesel usando o sulfato de sódio anidro a fim de retirar o excesso de álcool, o biodiesel foi submetido às mesmas análises que o biodiesel de soja.

2.4.2 - Ácidos graxos livres

De acordo com Moretto e Alves (1986) e Esteves (1995) determina a porcentagem de ácidos graxos livres, classificados como ácido oléico, em óleos comuns, brutos e refinados. Foram pesados aproximadamente 5 g de cada amostra (óleo de soja e de linhaça) em um Erlenmeyer e adicionados 50 mL de álcool etílico (95 % de pureza), neutralizado com solução aquosa de NaOH 0,1N, usando-se 0,5 mL de solução etanóica de fenolftaleína a 1% como indicador. Em seguida, aqueceu-se em uma chapa aquecedora até apresentar os primeiros indícios de ebulição. Logo após, titulou-se com solução aquosa de NaOH 0,1 N até coloração rósea durante 30 segundos. O mesmo procedimento foi aplicado para a determinação do teor de ácidos graxos livres no biodiesel de soja e linhaça respectivamente (Equação 04).

$$AGL = \left[\frac{V \cdot F \cdot 28,2}{P} \right] \quad (4)$$

Onde, V é o número de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na solução; F é o fator da solução de hidróxido de sódio; P é o número de gramas de amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram satisfatórios e por dois diferentes métodos: béquer e balão com condensador obtiveram-se o biodiesel de soja (béquer) e de linhaça (balão). Observa-se uma coloração amarelo claro para o biodiesel de soja e marrom para o biodiesel de linhaça; a parte inferior dos funis de decantação representa a glicerina formada nos dois casos apresentada na Figura 4.



Figura 4 – Biodiesel de soja, à esquerda; biodiesel de linhaça, à direita. Fonte: (Oliveira, 2012).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que o pH do biodiesel de soja, após lavagem com água a 80°C, encontrou-se adequado e neutro, conseqüentemente, indicando um índice de acidez de 1,395(mgKOH)/g; como o biodiesel de linhaça demonstrou pH muito alto isso pode indicar um óleo bastante antigo, com perdas de propriedades, e assim, o índice de acidez não pôde ser indicado. Porém, os ácidos graxos livres para a linhaça totalizaram 0, 113%. Os óleos vegetais apresentaram pHs considerados ácidos nesta faixa e densidades também adequadas já que o biodiesel realizado destes óleos apresentaram uma densidade menor, certamente ocasionado pelo processo de transesterificação. Porém, o biodiesel de linhaça apresentou densidade menor, mas ainda considerada alta, mais estudos devem ser realizados para esse parâmetro. Os ácidos graxos livres para os óleos vegetais não foram realizados, mas o serão em etapa posterior.

Tabela 1 : Propriedades Físico-químicas dos óleos vegetais e de cada biodiesel produzido.

Propriedades	Óleos vegetais		Biodiesel	
	Soja	Linhaça	Soja	Linhaça
pH	6	5	7	9
Densidade (g/mL)	0,935	0,928	0,882	0,903
Índice de acidez (mg KOH)/g	1,122	4,466	1,395	----
Ácidos graxos livres (%)	----	----	0,280	0,113

4. CONCLUSÕES

O trabalho realizado e os resultados obtidos dele foram bastante satisfatórios de ponto de vista científico e educacional, já que obtivemos êxito na maioria dos processos de transesterificação juntamente com as análises realizadas no biodiesel e dos óleos de soja e de linhaça, o que nos adicionou um grande significado no aprendizado dos pesquisadores e alunos na prática laboratorial. Ao final de todos os experimentos podemos ver o quanto inovador é os biocombustíveis, especificamente o biodiesel de óleos vegetais, e que se mostram bastante promissores e viáveis tendo em vista o grande consumo de combustíveis no mundo atual.

AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

À UFRN pela parceria e realização dos processos e análises nos laboratórios.

Ao IFRN pela bolsa de pesquisa e pela bolsa da aluna de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, L. JAIGOBIND, S. J.; JAIGOBIND, A. G. **Dossiê Técnico Óleo de Soja**. Instituto de Tecnologia do Paraná, novembro 2006.

ARAÚJO, C. V. C.; SANTOS, H. I. **Análise do Método da Transesterificação no Processo de Fabricação do Biodiesel de Soja**. Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental, 2008.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R; SOUSA, E. M. B. D. Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Coco (cocos nucifera L.) Bruto. *In: 2nd International Workshop/Advances in Cleaner Production*, 2009, São Paulo. Anais.Natal: UFRN.

BRASIL. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis /Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2008.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L.; ARELLANO, D. B. **Compilação da Metodologia Padrão Alemã para análise de gorduras e outros lipídeos**. FEA, UNICAMP, 1995.

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**. *Quím. Nova* 2005, 1, 19.

MORETTO, E.; ALVES, R. **Óleos e Gorduras Vegetais**, Editora da UFSC, Florianópolis, 1986.

Portaria 795 de 15 de dezembro de 1993.

Resolução ANP 42. Disponível em [HTTP://nxt.anp.gov.br](http://nxt.anp.gov.br), acessado em 02 de julho de 2012.