

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA FINS COMBUSTÍVEIS

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA FINS COMBUSTÍVEIS

**SZPIZ, R.R.
EMBRAPA/CTAA**

**JABLONKA, F.H.
EMBRAPA/CTAA**

**PEREIRA, D.A.
EMBRAPA/CTAA**

**HARTMAN, L.
EMBRAPA/CTAA**



EMBRAPA

CENTRO DE TECNOLOGIA AGRÍCOLA E ALIMENTAR

Rua Jardim Botânico, 1024 - Parte – Jardim Botânico – RJ

ISSN 0101-630X

Editor: COMITÉ DE PUBLICAÇÃO

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024 – RJ – CEP 22460

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro de
Tecnologia Agrícola e Alimentar, Rio de Janeiro, RJ.

Transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis, por Rosa Rabinovitci Szpiz e outros. Rio de Janeiro, EMBRAPA – CTAA, 1983.

21 p. ilustr. (EMBRAPA. CTAA. Boletim de Pesquisa, 008).

Colaboração de: Fany Hechtman Jablonka, Dalva Alves Pereira e Leopold Hartman.

1. Óleos vegetais combustíveis – Transesterificação. I. Szpiz, Rosa Rabinovitci, colab. II. Jablonka, Fany Hechtman, colab. III. Pereira, Dalva Alves, colab. IV. Hartman, Leopold, colab. V. Título. VI. Série.

CDD. 19ed. 665.3

EMBRAPA

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS PARA FINS COMBUSTÍVEIS

RESUMO - Amostras de óleos de soja, algodão, colza, girassol e amendoim, de de pois de refinação alcalina, foram submetidas à transesterificações com meta nol e etanol. Observou-se que enquanto as reações com metanol ou etanol anidro p.a. se processam facilmente com altos rendimentos e recuperação qua se total do glicerol, as reações com etanol anidro comercial são mais complicadas não havendo separação do glicerol, ocorrendo grandes perdas. Foi desenvolvido, na EMBRAPA-CTAA, um processo que permite a obtenção dos êste res etílicos, com etanol anidro comercial com conversão quase completa dos triglicerídios e separação do glicerol por adição de uma certa quantidade de glicerol.

Termos de indexação: óleos vegetais, combustíveis, transesterificação, ês teres etílicos, ésteres metílicos.

TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS FOR USE AS A DIESEL FUEL

ABSTRACT - Soybean, cottonseed, rapeseed, sunflower and peanut oils after alkali refining were transesterified with methanol or ethanol. It was observed that whereas transesterification with anhydrous p.a. methanol or ethanol produced good yields of glycerol and ester, there occurred practically no separation of glycerol when commercial ethanol of 99,5% was employed and the recovery of ester was unsatisfactory. This led to the development of a process where separation of liberated glycerol is achieved employing an additional quantity of glycerol.

Index Terms: vegetable oils, fuels, transesterification, ethyl esters, methyl esters.

INTRODUÇÃO

A crise de petróleo, iniciada no fim de 1973, afetou todos os importadores de petróleo, especialmente os países em desenvolvimento como o Brasil, gerando a necessidade de desenvolver fontes alternativas de energia.

Recentemente, retomou-se a idéia de substituir o óleo diesel por óleos vegetais, que sendo oriundos de biomassa, renováveis e inesgotáveis, são fontes promissoras de energia, não são poluentes e têm poder calorífico bastante elevado, 6.000 a 10.000 Kcal/Kg (Aggarwal, et alii, 1945), citado por Otto (1945).

Sendo o Brasil o segundo produtor mundial de soja e com amplas perspectivas para produção de dendê, colza, girassol e amendoim, existem grandes possibilidades de substituir parte do diesel por aqueles óleos vegetais.

Verificou-se que a utilização de óleos vegetais em motores de injeção direta apresenta alguns inconvenientes (Otto, 1945, 1946), sendo observados depósitos anormais em diversas máquinas à diesel quando operadas com óleo de girassol puro. O óleo de dendê, uma espécie de alta produtividade por hectare, não pode ser utilizado em climas frios, pelo seu alto teor de ácidos graxos saturados, e ponto de solidificação de 38-47°C, (Akor, 1980).

A modificação da estrutura dos óleos, parece ser um caminho para evitar aqueles problemas e suprir a necessidade de encontrar substitutos para o óleo diesel.

A transesterificação de óleos vegetais com etanol ou metanol anidros em presença de catalisadores alcalinos é efetuada rapidamente (Formo, 1954; Whright, 1944; Feuge 1949), produzindo ésteres de ácidos graxos que possuem viscosidade, ponto de fulgor e de solidificação mais baixos do que dos óleos originais.

Contudo, enquanto o emprego de metanol permite a transesterificação de glicéridos com simultânea separação de glicerol, a correspondente reação com etanol é mais complicada e para se obter a separação do glicerol é necessário a utilização de álcool etílico absoluto, ou seja, 99,8%. Observou-se em alguns casos, a separação do glicerol quando utilizou-se óleo bem seco, com menos de 1% de umidade e, etanol anidro comercial.

Desenvolveu-se no CTAA um método de tratamento dos ésteres a partir de óleos vegetais que permite a transformação de quase todos os glicerídios em ésteres e a recuperação quase completa do álcool e do glicerol.

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Os óleos de soja, algodão e colza utilizados foram fornecidos por indústrias, sem tratamento prévio, exceto o de soja, que foi degomado. Os óleos de amendoim e girassol foram extraídos por expeller na planta piloto no CTAA, de sementes adquiridas no comércio.

2.2. Métodos

2.2.1. Etapas do processo de transesterificação

2.2.1.1. Determinação da acidez do óleo de acordo com o método da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1962)

2.2.1.2. Neutralização do óleo

O óleo foi aquecido a 65°C com uma quantidade de NaOH a 10% (20% acima da teórica), mantendo-se aquecimento e agitação por 15 minutos. Centrifugou-se, lavou-se três vezes com água a 80°C e secou-se por 30 minutos à vácuo à temperatura de 130°C.

2.2.1.3. Transesterificação

O óleo foi colocado em balão tritubular de fundo redondo, equipado com condensador de refluxo, termômetro e funil de adição e aquecido em banho-maria com agitação magnética. Adicionou-se álcool mais NaOH ou KOH usados como catalisador através do funil de adição, mantendo-se o aquecimento e agitação pelo tempo programado. A variação dos parâmetros (tempo, temperatura e quantidade de reagentes) visava encontrar as condições ótimas de reação.

A mistura reacional foi transferida para funil de separação onde em alguns casos, se separava o glicerol. Os ésteres foram lavados com água fervente até neutralidade e secos à vácuo.

Nas reações com metanol, como houve separação de glicerol, a lavagem foi efetuada sem formação de emulsões.

Nas reações com etanol, exceto o p.a., formou-se, ao se colocar a água, emulsões que foram quebradas com adição de solução de NaCl, porém com grandes perdas.

Desenvolveu-se agora no CTAA um método de tratamento dos ésteres a partir dos óleos vegetais que constituiu o pedido de patente nº 830029. Os óleos são transesterificados com álcool etílico anidro comercial em presença de catalisadores alcalinos e, o glicerol formado, os sabões e o excesso de álcool, são separados dos ésteres por adição de uma quantidade de glicerol. Os ésteres são lavados normalmente com água e secos à vácuo.

À fase glicerólica, adiciona-se ácido sulfúrico e, o excesso de álcool é recuperado. Após a evaporação do álcool há uma separação do glicerol e formação de uma fase oleosa que consiste de ácidos graxos e dos ésteres arrastados. Esta fase é esterificada com álcool e a solução é usada no início do processo.

2.2.2. Análises para determinação do grau de pureza dos ésteres

2.2.2.1. Índices de acidez e peróxido de acordo com os métodos da American Oil Chemists' Society (AOCS, 1962)

2.2.2.2. Composição em ácidos graxos por cromatografia gás-líquido em cromatógrafo CG 270, equipado com detetor de ionização de chama, coluna de 17% DEGS-PE sobre Chromossorb W à temperatura de 190°C. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste na vazão de 35ml/min.

2.2.2.3. Ponto de Névoa - Método ABNT-MB-102

2.2.2.4. Ponto de fulgor - Método AOCS - Ca - 9a - 48

2.2.2.5. Densidade-Método AOCS - Cc - 10a - 20

2.2.2.6. Poder calorífico - determinado nos laboratórios do CENPES.

2.2.2.7. Viscosidade - determinada nos laboratórios do CENPES.

- 2.2.2.8. Presença de triglicerídios - por cromatografia em camada delgada utilizando-se placa de sílica gel G segundo Stahl, e como eluente éter de petróleo: éter etílico: ácido acético (90:10:1) e como revelador, solução de sulfato cérico (1,5%).
- 2.2.2.9. Dosagem do glicerol liberado na reação - método do periodato (Cocks & Rede, 1966).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ésteres metílicos

As reações de transesterificação, usando-se metanol anidro p.a. e óleo refinado, foram efetuadas nas várias condições conforme a Tabela 1, tendo-se verificado que as mesmas se processam facilmente, com altos rendimentos, sendo o glicerol recuperado do meio racional.

Todos os ésteres apresentaram índices de acidez e peróxido baixos (Tabela 2) e menos de 1% de triglicerídios.

A composição em ácidos graxos encontra-se na Tabela 3, e os resultados concordam com os dados da literatura (Wolff, 1968).

Todos os ésteres, exceto o de amendoim, apresentaram as características de combustíveis (Tabela 4) dentro das especificações exigidas pela ANFAVEA.

Todos foram solúveis em diesel e etanol anidro até 50% à temperatura ambiente.

3.2. Ésteres etílicos

Reações com etanol hidratado 98% e óleos refinados foram efetuadas em várias condições, conforme se observa na Tabela 5. Essas reações são complexas, formando-se emulsões nas lavagens devido à formação de monoglicerídios, compostos altamente emulsificantes, gerando grandes perdas.

TABELA 1 - Condições de preparo dos ésteres metílicos*

Óleos Vegetais	Cat.	% Cat.	Temp. °C	Tempo Minuto	Alcool ml	Rend.
Soja I	NaOH	0,5	60	60	30	-
Soja II	NaOH	0,5	60	30	30	-
Soja III	NaOH	0,5	50	30	38	97,5
Algodão I	NaOH	0,5	80	120	30	-
Algodão II	NaOH	0,5	60	60	30	-
Algodão III	KOH	0,5	60	30	30	-
Algodão IV	NaOH	0,5	50	30	38	94,6
Amendoim I	NaOH	0,5	60	30	30	-
Amendoim II	NaOH	0,5	65	30	30	-
Amendoim III	NaOH	0,5	50	30	38	97,5
Colza I	NaOH	0,5	50	30	38	-
Colza II	NaOH	0,5	50	30	38	-
Colza III	NaOH	0,5	50	30	38	95,3
Girassol	NaOH	0,5	60	30	30	-

* Quantidade de óleo - 100 g.

TABELA 2 - Índices de acidez e de peróxido dos ésteres metílicos

Ésteres dos Óleos Vegetais	Índice de acidez	Índice de peróxido
Soja I	0,39	18,92
Soja II	0,58	12,91
Soja III	0,65	7,56
Algodão I	0,57	49,16
Algodão II	0,58	34,49
Algodão III	0,36	44,92
Algodão IV	0,88	76,4
Amendoim I	1,56	-
Amendoim II	0,21	24,0
Amendoim III	0,22	22,7
Colza I	0,44	23,4
Colza II	0,33	14,7
Colza III	0,44	22,9
Girassol	0,44	76,5

TABELA 3

Composição em ácidos graxos dos ésteres metílicos

Ácidos	Fórmula molecular	Soja (%)	Algodão (%)	Amendoim (%)	Colza (%)	Girassol (%)
Ac. mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	0,09	0,74	-	-	-
Ac. palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	9,15	30,80	8,96	3,36	5,07
Ac. palmítoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	-	0,71	-	0,14	-
Ac. esteárico	$C_{18}H_{32}O_2$	3,32	1,78	2,96	1,97	3,61
Ac. oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	16,17	14,14	48,97	73,47	18,39
Ac. linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	64,83	51,83	35,54	13,41	72,92
Ac. linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	6,10	-	0,04	7,21	-
Ac. araquídico	$C_{20}H_{40}O_2$	-	-	1,10	0,43	-
Ac. gadoleico	$C_{20}H_{38}O_2$	-	-	-	-	-
Ac. behenico	$C_{22}H_{44}O_2$	-	-	2,38	-	-

TABELA 4 - Índices de combustíveis dos ésteres metílicos

Ésteres	Índices	Soja	Algodão	Amendoim	Colza	Girassol
Visc. cSt. 37,8°C		5,650	5,203	4,752	5,173	5,298
Ponto de Névoa °C		4	9	22	4	7
Ponto de fulgor °C		185	155	145	185	145
Densidade g/ml a 25°C		0,9013	0,8782	0,8995	0,8809	0,9079
Poder calor. Cal/g		9 405	9 486	9 581	9 568	9 157

Tabela 5 - Condições de Preparo dos ésteres etílicos*

Óleos Vegetais	Condições de Reação				Álcool (ml.) ^{**}
	Cat.	% cat.	Temp (°C)	Tempo (min)	
Soja I	NaOH	0,5	60	60	30
Soja II	NaOH	0,5	60	60	30
Soja III	NaOH	0,5	50	30	33
Algodão I	NaOH	0,5	80	120	30
Algodão II	KOH	0,5	80	120	30
Algodão III	NaOH	0,5	80	120	30
Algodão IV	NaOH	0,5	50	60	33
Algodão V	NaOH	0,5	50	60	33
Amendoim I	NaOH	0,5	50	30	30
Amendoim II	NaOH	0,5	60	30	30
Amendoim III	NaOH	0,5	30	30	30
Amendoim IV	NaOH	0,5	50	60	33
Colza I	NaOH	0,5	50	60	33
Colza II	NaOH	0,5	50	30	33
Colza III	NaOH	0,5	50	60	33
Girassol	NaOH	0,5	50	60	33

** álcool etílico 98%

* quantidade de óleo - 100 g.

Observou-se que os Índices de acidez e peróxido variaram muito devido ao tempo decorrido entre o término da reação e o isolamento do produto. (Tabela 6).

Reações dos óleos secos à vácuo (umidade^v1%) e etanol anidro p.a. (99.8%) foram realizadas, observando-se nesse caso a separação do glicerol do meio reacional, não havendo formação de emulsões nas lavagens e obtendo-se altos rendimentos. (Tabela 7).

Observou-se a presença de menos de 1% de triglicerídios nesses ésteres e índices de acidez e peróxido baixos. (Tabela 8).

Na Tabela 9 estão relacionadas as condições das reações com álcool anidro comercial (99,5%), onde a separação do glicerol foi induzida por adição de glicerol.

Observou-se rendimentos altos de produtos com menos de 1% de triglicerídios e índices de acidez e peróxidos baixos. (Tabela 10)

A composição em ácidos graxos através cromatografia gás líquido (Tabela 11)., apresentou-se coerente com os dados da literatura (Wolff, 1968).

Os índices para fins combustíveis estão relacionados na Tabela 12.

CONCLUSÃO

As reações dos óleos em presença de catalisadores alcalinos com metanol se processam facilmente levando a altos rendimentos. Os ésteres metílicos, exceto o de amendoim, possuem características apropriadas para utilização como combustível.

Nas transesterificações com etanol, exceto o p.a., não há separação espontânea da glicerina havendo grandes perdas nas lavagens.

Os ésteres etílicos obtidos por reações dos óleos com etanol anidro, p.a., ou etanol anidro comercial purificados pelo processo desenvolvido no CTAA, apresentam características de combustíveis dentro das especificações exigidas para sua utilização.

Tabela 6 - Índices de acidez e peróxido dos ésteres etílicos preparados com álcool etílico 98% e óleo vegetal.

Ésteres etílicos prepara <u>dos com os óleos vegetais</u>	Índice de acidez	Índice de peróxido
Soja I	2,64	16,45
Soja II	7,30	10,59
Algodão I	0,60	121,21
Algodão II	1,30	80,68
Algodão III	2,59	178,0
Algodão IV	6,35	172,30
Amendoim I	8,20	13,37
Colza I	6,90	33,50
Colza II	6,45	11,65
Colza III	6,70	20,20
Girassol	7,08	29,20

Tabela 7 - Condições de preparo dos ésteres etílicos preparados com álcool absoluto e óleo vegetal seco*

Óleos Vegetais	Cat.	Condições de Reação			Álcool ml.	Rendimento %
		% cat.	temp. °C	Tempo (min)		
Soja I	NaOH	0,8	40	120	40	78,8
Soja II	NaOH	0,8	40	120	40	85,18
Algodão I	NaOH	0,8	40	120	40	81,8
Algodão II	NaOH	0,8	50	120	40	94,6
Amendoim	NaOH	0,8	40	120	40	67,21
Colza	NaOH	0,8	40	120	40	93,4
Girassol	NaOH	0,8	40	120	40	56

* quantidade de óleo - 100 g.

Tabela 8 - Índices de acidez e peróxido dos ésteres etílicos preparados com álcool etílico absoluto e óleos vegetais secos

Ésteres etílicos preparados com óleos vegetais	Índice de acidez	Índice de peróxido
Soja	0,43	9,58
Algodão	0,44	10,89
Amendoim	0,54	7,40
Colza	0,44	13,40
Girassol	0,66	56,52

Tabela 9 - Condições de preparo de ésteres etílicos com álcool anidro comercial *

Óleo	Condições de reação			Rendimento %
	Cat. % NaOH	Temp. (°C)	Tempo (hora)	
Soja I	0,4	50	2	70
Soja II	0,4	50	2	-
Soja III	0,4	50	2	86
Soja IV	0,4	50	2	72
Soja V	0,4	40	2	78
Soja VI	0,4	50	2	85
Algodão	0,4	50	2	81

* glicerina adicionada 15 g

Tabela 12 - Índices de combustíveis dos ésteres etílicos

Ester	Índices	Soja	Algodão	Amendoim	Colza	Girassol
Viscos cSt 37,8º		11,48	10,5	17,00	14,26	48,23
Ponto de névoa ºC		+ 11	+ 8	+ 23	+ 8	+ 17
Ponto de fulgor ºC		195	180	190	192	182
Densidade g/ml a 25ºC		0,9076	0,9127	0,9069	0,9024	0,9309
Poder calor.cal/g		9 348	9 266	9 176	9 268	9 154

REFERENCIAS

- AKOR, A.J. The oil palm industry as an energy resource: Prospects and problems. Paper nº PR 80-004, presented at the American Society of Agricultural Engineers, Pacific Region Annual Meeting, Hilo, Hawaii, March 18-20, 1980.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official and Tentative Methods. Illinois, 1962.
- COCKS, L.V. & REDE, C. van Laboratory handbook for oil and fat analysts London, Academic Press, 1966. p.404.
- FEUGE, R.O. & GROS, A.T. Modification of Vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. J. Am.Chem.Soc., Chicago, 26: 97-102, 1949.
- FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. J. Am.Oil Chem. Soc., Illinois, 31: 548-59, 1954.
- OTTO, R.B. Estudos relativos ao emprego dos oleos vegetais como combustiveis. Rio de Janeiro, 1945. (Instituto de Óleos, Boletim de Divulgação, 4). p. 51.
- OTTO, R.B. Contribuição para o estudo dos óleos vegetais como combustíveis "Diesel". Rio de Janeiro, 1945. (Instituto de Óleos. Boletim de Divulgação, 3). p. 67-89.
- OTTO, R.B. Estudos relativos ao emprego dos óleos vegetais em face do calor. Rio de Janeiro, 1946. (Instituto de Óleos, Boletim de Divulgação, 4). p. 44-5.
- WOLFF, J.P. Manuel d'analyse des corps gras. Paris, Azoulay, 1968. p. 289
- WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.K.; COBURN, S.V.; LANGDON, E.E. & DUPUIS, R.N. A report on ester interchange. Oil & Soap, Chicago, 21:145-8, 1944.