



ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA SEGUIDA DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO (*RAPHANUS SATIVUS L.*)

Daniele C. Adão¹, Denise A. Zempulski², Giuliano F. Zagonel³, Wellington W. D. Vechiatto⁴, Elisa M. Suchek⁵, José C. Laurindo⁶, Bill J. Costa⁷, Carlos J. Dalmas Neto⁸, Ederson L. Amgarten⁹, Valmor J. Bandiera¹⁰

¹Bacharel em Química, Mestre em Química dos Recursos Naturais, ²Graduanda em Engenharia Química, ³Bacharel em Química, Mestre em Química, ⁴Químico Industrial, Mestrando em Bioenergia, ⁵Técnica em Química, ⁶Engenheiro Mecânico, Mestre em Engenharia Biomédica, ⁷Químico, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Centro de Energias Renováveis - CERBIO, Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, Rua Professor Algacyr Munhoz Mader, n° 3775, CIC, CEP: 81350-010, Curitiba/PR. E-mail: dbio@tecpa.br Website: www.tecpa.br/cerbio

⁸Engenheiro Químico, ⁹Tecnólogo em Automação e Controle, ¹⁰Químico, Mestrando em Biotecnologia Industrial, Universidade Positivo, Rua Professor Pedro Viriato Parigot de Souza, 5300 - Campo Comprido, CEP: 81280-330, Curitiba/PR.

RESUMO

A busca por tecnologias que podem maximizar a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, através de rotas limpas, tem sido objetivo de pesquisas em todo o mundo. A semente do nabo forrageiro, *Raphanus sativus L.*, contém cerca de 40% a 54% de óleo, sendo um excelente fornecedor de matéria-prima para a produção de biodiesel. O presente trabalho visa a produção desse biocombustível a partir do óleo de nabo forrageiro com elevado teor de ácidos graxos (20 mg KOH/g). Devido a acidez elevada a conversão em biodiesel se torna mais complexa, a esterificação se faz necessário não apenas para aumentar o rendimento de ésteres mas como uma etapa primária de neutralização, a fim de remover ou transformar os resíduos de ácidos graxos livres. O biodiesel produzido apresentou algumas características não especificadas conforme a Resolução ANP n° 7, apresentando um teor de éster igual a 91,5 %massa, no entanto, o presente trabalho permite visualizar os pontos críticos da rota de produção alternativa a reação alcalina tradicional.

Palavras Chave: Esterificação ácida, Óleo de Nabo forrageiro, Ácidos graxos, Biodiesel.

ABSTRACT

ACID ESTERIFICATION FOLLOWED BY ALKALINE TRANSESTERIFICATION OF WILD RADISH OIL (*RAPHANUS SATIVUS L.*)

The search for technology that can maximize the conversion of vegetable oil into biodiesel, by clean routes, has been a research objective all over the world. Wild radish seeds, *Raphanus sativus L.*, have 40% to 54% of oil content, so an excellent supplier of feedstock to produce biodiesel. This work aims the biofuel production from wild radish oil with high fatty acid content (20 mg KOH/g). Biodiesel conversion is much more complex, as acid value is very high, then an esterification is necessary not only for increase the yield of ester content, but also it is a primary stage of neutralization, in order to transforme the residues of fatty acid. This biodiesel yield has some characteristics that do not conform to ANP Resolution 7, 91,5% of ester content. However, this work studied the critical points of an alternative route production to traditional alkaline reaction.

Keywords: Acid esterification, Wild Radish Oil, Fatty acid, Biodiesel.



INTRODUÇÃO

O Brasil é um país bastante rico em oleaginosas, com enorme potencial em relação ao aproveitamento energético de culturas anuais e perenes e resíduos da agroindústria, bem como relativo ao aproveitamento energético do óleo residual proveniente da alimentação. Esta característica, aliada aos benefícios sociais, ambientais e econômicos associados ao plantio de oleaginosas, à utilização dos resíduos do processamento das culturas (farelo) e à utilização do glicerol, além da possibilidade concreta de geração de empregos no campo, tornam a produção de biodiesel bastante interessante (COSTA *et al.*, 2003).

Dentre as oleaginosas pesquisadas na atualidade, o nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*) apresenta-se como uma planta com grande potencial de utilização para a produção de óleo. Suas sementes contêm cerca de 40% a 54% de óleo e apresentam produtividade em torno de 1200 kg/ha, sendo um excelente fornecedor de matéria-prima para o biodiesel. A torta resultante contém de 7% a 8% de óleo remanescente e possui um alto valor nutricional para a alimentação bovina e, também, para a adubação orgânica do solo (AVELAR *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008; IAPAR, 2008, COLLAO-SAENZ *et al.*, 2009).

Considerando a destinação do óleo vegetal voltada a produção de biodiesel, matérias-primas com quantidade de ácidos graxos elevada, 5 a 30 %volume, a adição extra de catalisador para neutralizar esses ácidos pode criar mais problemas do que resolver (GERPEN *et al.*, 2004). Sendo assim, a esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando o óleo vegetal ou a gordura utilizados apresentarem uma acidez elevada. Esse processo pode estar relacionado, por exemplo, a uma etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres (SILVA, 2008). Este trabalho tem por finalidade viabilizar a produção de biodiesel através da esterificação ácida seguida da transesterificação alcalina do óleo de nabo forrageiro com elevado teor de ácidos graxos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O óleo de nabo forrageiro foi fornecido pelo Instituto Agrônomo do Paraná - IAPAR. A caracterização físico-química foi realizada no laboratório do Centro de Energias Renováveis – CERBIO com base em normas padronizadas nacionais e européias. Os parâmetros analisados foram: Teor de água (NBR 11348); Estabilidade à oxidação (EN 14112); Número de acidez (NBR 14248); Massa específica a 20°C (NBR 7148); Teor de fósforo (EN 14107); Viscosidade cinemática a 40°C (NBR 10441); Índice de iodo (EN 14111) e Perfil de ácidos graxos (metodologia adaptada a partir da EN 14103).

O biodiesel foi obtido em duas etapas, sendo a primeira uma reação de esterificação ácida utilizando 25 %(v/v) de álcool metílico (marca Merck) em relação ao óleo e 0,3 %(v/v) de ácido sulfúrico P.A. (marca J.T.Baker). Em seguida, foi realizada uma transesterificação alcalina utilizando 20 %(v/v) de álcool metílico em relação ao óleo e 1 %(m/m) de hidróxido de potássio (marca J.T.Baker). Ambas as etapas de reação foram conduzidas a 60 °C e o tempo reacional foi de 1,5 h.

Após a reação, a fase éster foi lavada com água para remover as impurezas do meio. Devido a formação de emulsão na primeira lavagem, 0,1% de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados. A fase éster foi novamente lavada com água, sucessivamente para remover os excessos de contaminantes provenientes da reação, e só então foi desumidificada.

Na amostra de biodiesel, os parâmetros analisados foram: Aspecto (visual), Estabilidade à oxidação (EN 14112); Número de acidez (NBR 14248); Massa específica a 20°C (NBR 7148); Microrresíduo de carbono (ASTM D4530); Ponto de Entupimento de filtro a frio (NBR 14747); Ponto de fulgor (NBR 14598); Teor de água (NBR 11348); Viscosidade cinemática a 40°C (NBR 10441); Teor de éster (EN 14103); Teores de glicerina livre e total, Mono-, Di- e Triacilglicerídeos (ASTM D6584).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição dos óleos vegetais com potencial tecnológico para produção de biodiesel se divide em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. De acordo com essa composição o produto pode apresentar características distintas. Por exemplo, os saturados conferem boa estabilidade à oxidação tanto ao óleo quanto ao biodiesel enquanto que os insaturados não. Entretanto, as propriedades a baixa temperatura desse último são melhores que os anteriores.

O perfil de ácidos graxos apresentado na **Tabela 1** mostra que 87 %massa do óleo de nabo forrageiro é composto por ácidos graxos insaturados, sendo 29%massa desses, correspondente ao ácido oléico (18:1) e 26%massa correspondente ao ácido erúcio (C22:1). A baixa concentração de ácido linoléico (14 %massa) torna



o óleo de nabo forrageiro menos susceptível a rancificação oxidativa, como podemos observar no resultado de estabilidade a oxidação a 110°C igual a 6,9 horas apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de nabo forrageiro (g/100g).

Table 1. Fatty acid composition of wild radish oil(g/100g).

| Ácidos graxos | Descrição | Quantidade presente no óleo de Nabo Forrageiro(%) |
|---------------|-------------|---|
| C16:0 | Palmítico | 5,87 |
| C18:0 | Esteárico | 2,13 |
| C18:1 | Oléico | 28,67 |
| C18:2 | Linoléico | 13,79 |
| C18:3 | Linolênico | 11,12 |
| C20:0 | Araquídico | 1,12 |
| C20:1 | Gadoléico | 9,57 |
| C22:0 | Behênico | 0,85 |
| C22:1 | Erúcico | 26,23 |
| C24:0 | Lignocérico | 0,65 |
| Σ saturados | | 10,62 |
| Σ insaturados | | 89,38 |

Os resultados da caracterização físico-química do óleo de nabo forrageiro estão apresentados na **Tabela 2**. A partir dos resultados dos ensaios realizados no óleo vegetal, verificamos que o número de acidez apresentava-se muito elevado, 20,4 mg KOH/g, o que inviabilizou a produção de biodiesel através da catálise alcalina. Após a tentativa frustrada de neutralizar o óleo, a esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina foi realizada conforme procedimento descrito anteriormente.

Tabela 2. Caracterização físico-química do óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus L.*).

Table 2. Characterization physical-chemistry of wild radish oil. (*Raphanus sativus L.*).

| Características | Unidade | Óleo de Nabo Forrageiro |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Teor de água | mg.kg ⁻¹ | 566 |
| Estabilidade a oxidação a 110°C | horas | 6,9 |
| Número de acidez | mgKOH.g ⁻¹ | 20,4 |
| Massa específica a 20°C | kg.m ⁻³ | 912,4 |
| Teor de fósforo | mg.kg ⁻¹ | 22,3 |
| Viscosidade cinemática a 40°C | mm ² .s ⁻¹ | 42,55 |
| Índice de Iodo | gI ₂ .100g ⁻¹ | 101 |

A Resolução ANP n° 7 de 2008, especificação vigente para qualidade do biodiesel, estabelece os limites para os parâmetros físico-químicos através de metodologias padronizadas nacional ou internacionalmente (ABNT, ASTM e/ou EN), aceitas ou adotadas, que avaliam a conformidade do produto no âmbito de um sistema eficiente de controle da qualidade. A esterificação ácida do óleo de nabo forrageiro antes da transesterificação fez com que as características do biodiesel produzido apresentassem certas peculiaridades, conforme podemos observar nos resultados apresentados na **Tabela 3**.



Tabela 3. Caracterização físico-química do biodiesel de óleo de nabo forrageiro.

Table 3. Characterization physical-chemistry of biodiesel from wild radish oil.

| Característica | Unidade | Resultados | Resolução ANP n°7 |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Aspecto (Visual) | - | Límpido e Isento de Impurezas | Límpido e Isento de Impurezas |
| Estabilidade a oxidação a 110°C | horas | 0,2 | 6 |
| Número de acidez | mgKOH.g ⁻¹ | 1,88 | 0,50 (máx.) |
| Massa específica a 20°C | kg.m ⁻³ | 877 | 850 - 900 |
| Microrresíduo de carbono | % massa | 0,03 | 0,05 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio | °C | -6 | 19 (máx.) |
| Ponto de fulgor | °C | 180,5 | 100,0 (mín.) |
| Teor de Água | mg.kg ⁻¹ | 83 | 500 (máx.) |
| Viscosidade cinemática a 40°C | mm ² .s ⁻¹ | 5,2 | 3,0 - 6,0 |
| Teor de éster | % massa | 91,5 | 96,5 (mín.) |
| Glicerina Livre | % massa | 0.00 | 0,02 (máx.) |
| Monoglicerídeo | % massa | 0,26 | Anotar |
| Diglicerídeos | % massa | 0,12 | Anotar |
| Triglicerídeos | % massa | 0,02 | Anotar |
| Glicerina Total | % massa | 0,09 | 0,25 (máx.) |

CONCLUSÕES

Algumas características do biodiesel não estão conforme as especificações, indicando a necessidade de melhoria no processamento do óleo de nabo forrageiro. O valor elevado da acidez, 1,88 mgKOH/g, pode estar associado tanto à esterificação ácida que antecedeu a transesterificação alcalina, assim como ao uso do ácido sulfúrico concentrado para promover a quebra da emulsão na etapa de lavagem.

O valor de teor de éster está abaixo do especificado pela ANP, entretanto como a Glicerina Total está abaixo do valor máximo permitido esses resultados não está associado a reação incompleta. A determinação de materiais insaponificáveis deverá ser investigado a fim de verificar o baixo rendimento.

Um trabalho de otimização da transesterificação do óleo após a etapa de neutralização dos ácidos graxos, reação de esterificação ácida, deve ser desenvolvido para que o óleo de nabo forrageiro, com acidez elevada, possa ser viável para a produção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Energias Renováveis do Instituto de Tecnologia do Paraná e a Universidade Positivo pela infraestrutura e insumos cedidos para realização do trabalho. Ao Instituto Agrônomo do Paraná pelo fornecimento do óleo.

REFERÊNCIAS

Avelar, R. C., Junco, B. B., Bessa, O. R., Cunha, D. F., Ferreira, F. R., Castro Neto, P., Fraga, A. C., Gatti, J. R., Dourado, D. C.. In: Anais do II Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2007.

Ávila, R. N. A. Características físico-químicas e estabilidade à oxidação do biodiesel de nabo forrageiro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. 2009.



Costa, A. O., Oliveira, L. B., Henriques, R. M. Análise de Viabilidade Econômica da Produção e Uso do Biodiesel no Brasil. In: Anais do V Encontro Nacional da ECOECO, 2003.

Collao-Saenz, E. A, Castro, L. A, Banys, V. L., Simões Junior, S. C., David, F. M. Degradabilidade ruminal *in situ* de co-produtos da indústria de biodiesel –torta de girassol e torta de nabo forrageiro. In: Anais do ZOOTEC, 2009.

Domingos, A. k., Wilhelm, H. M., Ramos, L. P. *Bior. Tech*, 2008, n. 99, p. 1837-1845.

Ferrari, R. A., Regitano-D'Arce, M. A. B., Ribeiro, F. L. F. In: Anais do II Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. Varginha, 2005.

Fonseca, F. C.; Vechiatto, W. W. D.; Costa, B. J.; Silva, P. R.; Zagonel, G. F.; Suchek, E. M.; Adão, D. C. Influência da Composição de Ácidos Graxos no Ponto de Entupimento de Filtro a Frio do Biodiesel. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba. XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010.

Gerpen, J. V.; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, D.; Knothe, G. Biodiesel Production Technology. 2004, 105p.

IAPAR, Instituto Agrônômico do Paraná. Biodiesel, a energia que cresce do campo. Maio, 2008.

Silva, C. C. Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador. Dissertação de Mestrado. Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.