

# SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO SEM CATALISADOR, COM METANOL SUPERCRÍTICO

L. DAMBISKI<sup>1</sup>; L. M. ASSIS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Divisão de Tecnologias Sociais – Instituto de Tecnologia do Paraná, Rua Algacyr Munhoz Mader, 3775 – CEP 81350-010 – Curitiba – PR – Brasil.

Telefone: (55-41) 3316-3002 – Fax: (55-41) 3316-3092 – Email: [lorenadbk@tecpar.br](mailto:lorenadbk@tecpar.br)

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Sete de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba – PR – Brasil. Telefone: (55-41) 3310-4904 – Email: [livia@utfpr.edu.br](mailto:livia@utfpr.edu.br)

**RESUMO** – Neste trabalho, o biodiesel foi produzido à partir do óleo de nabo forrageiro empregando transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico e, também, com a adição de zeólita. A partir da purificação dos produtos obtidos por cromatografia de adsorção em coluna (AOCS Cd 11c-93), observou-se que o processo de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico trouxe bons resultados, alcançando rendimentos de até 86,3% (75min, sob 15MPa, 430°C). Porém, o emprego da zeólita influenciou negativamente a taxa de conversão de biodiesel, pois o maior rendimento alcançado foi de apenas 50,4%, sob essas mesmas condições de reação. As amostras de biodiesel foram posteriormente caracterizadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC). Os resultados mostraram que grande parte das insaturações dos ésteres metílicos foram quebradas durante as reações de transesterificação em metanol supercrítico, produzindo um biodiesel com maior quantidade de ésteres saturados, os quais são menos sujeitos a oxidação.

**PALAVRAS-CHAVE:** ésteres metílicos, metanol supercrítico, zeólita.

**ABSTRACT** – The biodiesel produced in this experiment was obtained from radish oil. We used two methods, one with catalyst-free supercritical methanol and the other with zeolite. To obtain biodiesel purification we used column adsorption chromatography (AOCS Cd 11c-93) from which was observed that the catalyst-free supercritical methanol process gave good results demonstrated by conversion rates of up to 86.3% (75 minutes, 15MPa, 430°C). However, the zeolite addition had negative effects in the biodiesel production demonstrated by the conversion rate of 50.4%, under these same conditions stated above. The purified biodiesel samples had been characterized later by infrared spectroscopy (FTIR) and by high resolution gas chromatography (HRGC). The results had shown that the major percentage of unsaturated carbonic chains of methyl esters had been broken during the supercritical methanol reactions, producing biodiesel with higher percentage of saturated esters that are more stable.

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo Canakci e Gerpen (1999), o biodiesel é um combustível constituído da mistura de ésteres de ácidos graxos, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizado como combustível puro ou misturado ao óleo diesel em motores ciclo diesel. Este combustível vem sendo produzido pela transesterificação de óleos vegetais por catálise básica homogênea, que consiste na reação do óleo vegetal com um álcool, na presença de catalisadores, tais como o hidróxido de sódio ou potássio, onde é obtido biodiesel e glicerina.

De acordo com Kusdiana e Saka (2001), apesar de este processo estar consolidado, ele ainda apresenta algumas desvantagens, tais como: tempo de reação relativamente alto; impossibilidade de reutilização do catalisador; dificuldade na separação do catalisador e sensibilidade à água e aos ácidos graxos livres, os quais podem reagir com o catalisador causando a saponificação dos ésteres e consumindo o catalisador, fazendo com que a eficiência da reação de transesterificação diminua consideravelmente.

Kasteren e Nisworo (2006) afirmam que, por estes motivos, é necessário executar etapas de pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres e purificação do biodiesel para separação do catalisador e de produtos saponificados.

Segundo Cao *et al.* (2005), uma alternativa a estes problemas é a transesterificação não-catalítica de óleos vegetais com álcool supercrítico, ou seja, álcool submetido a extremas pressões e temperaturas. A principal vantagem deste método em relação ao método convencional é a ausência de procedimentos de remoção do catalisador e produtos saponificados após a reação, bem como a ausência do pré-tratamento do óleo vegetal para eliminação de água e ácidos graxos livres,

pois, de acordo com Kasteren e Nisworo (2006), este método não é sensível a estes contaminantes.

Outra vantagem, apontada por He *et al.* (2007), é a possibilidade de utilização de uma grande variedade de reagentes na reação de transesterificação supercrítica, pois esta não apresenta sensibilidade à acidez e ao índice de água dos insumos. Por exemplo, o óleo residual de fritura, o qual possui elevado índice de acidez e de água, pode facilmente ser transformado em biodiesel pela transesterificação em álcool supercrítico sem que a reação seja prejudicada por estes contaminantes.

Saka e Kusdiana (2001) estudaram a produção de biodiesel a partir da transesterificação com metanol supercrítico. Como resultado, eles obtiveram ésteres metílicos idênticos ao de catálise alcalina, mas com uma maior taxa de conversão. Uma hipótese para a aceleração da reação é fato de o metanol, em condições supercríticas, apresentar baixa constante dielétrica, fazendo com que os triglicerídeos sejam bem solvatados pelo metanol supercrítico, formando um sistema unifásico metanol/óleo. Além disso, segundo Cao *et al.* (2005), a solubilidade do metanol aumenta sob condições supercríticas e ele pode solubilizar mais facilmente um óleo vegetal se forem empregadas temperatura e pressão apropriadas.

Os catalisadores heterogêneos, ácidos ou básicos, também são uma alternativa interessante para reações de transesterificação. Estes catalisadores são vantajosos no que diz respeito à facilidade de separação do catalisador do meio reacional e possibilidade de reutilização deste catalisador. De acordo com Schuchardt (2006), outro fator importante é que os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores básicos, o que

permite a utilização de matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres.

Nesta vertente, o presente trabalho tem por objetivo testar e avaliar a produção de biodiesel de óleo de nabo forrageiro, empregando a transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico, e também com a adição de um catalisador heterogêneo, no caso a zeólita.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados nas reações de transesterificação em metanol supercrítico foram basicamente metanol e óleo de nabo forrageiro, fornecido pelo CERBIO. Nas reações de transesterificação em metanol supercrítico catalíticas foi adicionado catalisador heterogêneo, no caso a zeólita Y. Este catalisador foi pré-tratado em mufla à 500°C durante 30min, para ativação de seus sítios ativos.

Os experimentos de transesterificação ocorreram numa cela de reação de aço, doada pela USP, com capacidade aproximada de 100mL, acoplada a um sistema de agitação “home made”, conforme mostra a Figura 1.

As condições empregadas nas reações de transesterificação com metanol supercrítico estão apresentadas na Tabela 1. Em todas as reações foram mantidas a razão molar álcool:óleo de 45:1 e pressão de 15MPa (148atm). Os parâmetros tempo, temperatura e presença de catalisador foram variados visando a determinação da influência destes sobre o rendimento do processo.

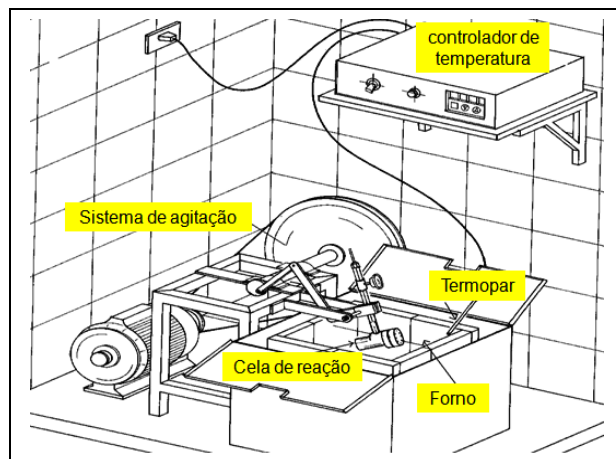


Figura 1 - Ilustração do sistema utilizado nos experimentos de transesterificação.

Tabela 1 - Planejamento fatorial empregado na síntese de biodiesel em metanol supercrítico.

Parâmetros	Níveis		
	(-)	(+)	
T/temperatura (°C)	380	430	
t/tempo (min)	45	75	
CAT/catalisador (%)	0	5*	
Experimento	T	t	CAT
1	-	-	-
2	-	+	-
3	+	-	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	-	+	+
7	+	-	+
8	+	+	+

\* Equivalente à 0,98g de zeólita.

## 2.1 Purificação do Biodiesel

Cromatografia de adsorção em coluna: A purificação do biodiesel foi realizada por cromatografia de adsorção em coluna baseada na metodologia AOCS Cd 11c-93. Como colunas cromatográficas, foram utilizadas colunas de vidro com dimensões de aproximadamente 40x1,5cm, com controlador de fluxo, as quais foram empacotadas com 10g de sílica-gel 60 (70-230mesh) da marca Vetec Química Fina, com aproximadamente 5% de umidade, suspensa em éter de petróleo. Como fase móvel foi utilizado 70mL da mistura de éter etílico em éter de petróleo (1:9 em volume). O biodiesel eluído foi coletado e deixado evaporando até peso constante.

Determinação do percentual de conversão de biodiesel: A purificação do biodiesel por cromatografia de adsorção em coluna possibilitou calcular o percentual de conversão de biodiesel de todos os experimentos de transesterificação em metanol supercrítico, bem como a distribuição do biodiesel entre as fases do produto. Para este cálculo foi considerado, não somente a massa obtida pela reação de transesterificação, mas também a pureza do produto obtido e os valores referentes ao cálculo da simulação de uma conversão completa do óleo de nabo forrageiro em biodiesel.

## 2.2 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel produzido foi caracterizado usando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) com detecção por ionização de chama (FID). Para estas análises, as amostras de biodiesel foram divididas em dois grupos, sendo o primeiro composto pela mistura de todas as amostras de biodiesel provenientes dos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico não-catalítico, e o segundo composto pela mistura de

todas as amostras de biodiesel provenientes dos experimentos de transesterificação em metanol supercrítico na presença de catalisador heterogêneo. Lembrando que todas as amostras foram previamente purificadas por cromatografia de adsorção em coluna.

Em ambos os ensaios, as amostras de biodiesel foram comparadas com uma amostra de biodiesel de óleo de nabo forrageiro obtida pela reação de esterificação, segundo a norma AOAC 969.33. No caso da espectroscopia no infravermelho, foi analisado, também, o óleo de nabo forrageiro utilizado como matéria-prima nas reações de transesterificação.

Espectroscopia no infravermelho (FTIR): As amostras de biodiesel e óleo de nabo forrageiro foram analisadas no espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Jarca, equipado com um detector TGS, utilizando o método ASTM E 1252-98. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4cm<sup>-1</sup>, usando uma média de 64 varreduras por espectro.

Cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC-FID): A cromatografia gasosa de alta resolução foi empregada para a determinação do perfil cromatográfico dos ésteres metílicos das amostras de biodiesel, baseando-se no método DIN EN 14103. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC HP 6890, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar DB-23 J&W Scientific, intermediária a polar, com 60m de comprimento; 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de fase estacionária, sendo esta composta por 50% de cianopropilfenil e 50% de metilpolisiloxano.

O cromatógrafo foi programado para operar com o injetor a 260°C, o detector a 250°C e a coluna com a seguinte programação: 140°C por 5min; com um aumento de temperatura de 8°C/min até 240°C, a qual se manteve por 20min. O gás de arraste empregado foi o hidrogênio e o

volume de amostra injetado foi de 2 $\mu$ L. Como padrão foi utilizada uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos com 14 carbonos (C14) a 22 carbonos (C22), da marca Supelco.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Determinação do Porcentual de Conversão de Biodiesel

A Tabela 2 apresenta os resultados da taxa de conversão em biodiesel das reações de transesterificação em metanol supercrítico, obtidos após a purificação por cromatografia de adsorção em coluna.

Tabela 2 - Conversão em biodiesel (%) dos experimentos de transesterificação com metanol supercrítico (planejamento fatorial).

Parâmetros	Níveis	
	(-)	(+)
T /temperatura (°C)	380	430
t /tempo (min)	45	75
CAT/catalisador (%)	0	5

Exp*	T	t	CAT	Conversão em biodiesel (%)
1	-	-	-	76,3
2	-	+	-	85,1
3	+	-	-	73,7
4	+	+	-	86,3
5	-	-	+	22,0
6	-	+	+	42,3
7	+	-	+	46,0
8	+	+	+	50,4

\*Exp = experimento

O rendimento máximo em biodiesel foi de 86,3%, obtido na condição (++-), ou seja, temperatura de 430°C, tempo de residência de 75min, na ausência de catalisador. Observa-se

também que no mesmo tempo reacional, na ausência de catalisador, em temperatura de 380°C, na condição (-+-), o rendimento foi praticamente o mesmo, sendo este de 85,1%.

Na presença de catalisador heterogêneo (CAT) o maior porcentual de conversão de biodiesel das reações de transesterificação foi de apenas 50% sob as condições mais drásticas de reação, ou seja, temperatura e tempo de 430°C e 75min, respectivamente, condição (+++).

#### 3.2 Caracterização do Biodiesel

##### Espectroscopia no infravermelho (FTIR):

A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho das amostras analisadas. Todos os espectros apresentam bandas intensas na região de 1740cm<sup>-1</sup>, referente à frequência de estiramento do grupo carbonila (C=O), característico dos ésteres, e na região de 2920 e 2850cm<sup>-1</sup>, referentes à ligação C-H de alcanos. Os ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa apresentam também um padrão com três bandas próximas de 1200 a 1100cm<sup>-1</sup>. A banda próxima a 1160cm<sup>-1</sup> indica a ligação C-O-C.

Observa-se uma diferença significativa na intensidade da banda da região de 3000cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento do hidrogênio de carbono insaturado por ligação dupla (C=C-H). Este estiramento, originalmente presente nos espectros de FTIR do óleo de nabo forrageiro (a) e do biodiesel esterificado (b), praticamente desaparece nos espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico, (c) e (d). Isto pode ter ocorrido em virtude da extrema pressão empregada nas reações de transesterificação em metanol supercrítico, o que, provavelmente, afetou a cadeia carbônica dos triglicerídeos, fazendo com que as ligações duplas, por serem mais frágeis, fossem quebradas durante a reação.

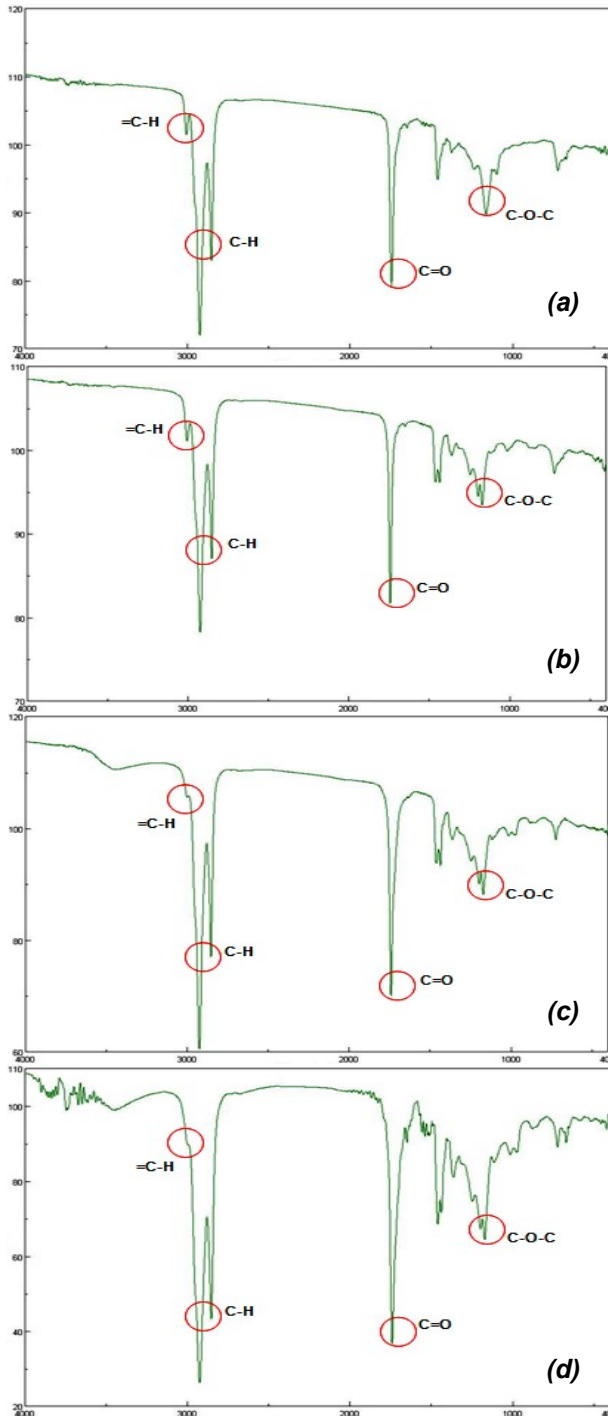


Figura 2 - Espectros de FTIR (comprimento de onda x transmitância): (a) óleo de nabo forrageiro; (b) óleo de nabo forrageiro esterificado; (c) biodiesel obtido em meio supercrítico

não-catalítico e (d) catalítico.

Os espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas pelas reações de transesterificação em metanol supercrítico, (c) e (d), apresentaram uma banda de absorção na região de 3400 a 3300 $\text{cm}^{-1}$ , que caracteriza a deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio (O-H), o que sugere a contaminação do biodiesel com metanol ou ácidos graxos livres.

Cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC-FID): A Figura 3 apresenta um gráfico comparativo da composição de ésteres metílicos, obtida por normalização das áreas dos picos cromatográficos, da amostra de biodiesel esterificado e das amostras de biodiesel produzidas pelas reações de transesterificação em metanol supercrítico sem catalisador e na presença de catalisador heterogêneo. Onde: C14:0 (mirístico), C16:0 (palmítico), C18:0 (esteárico), C18:1-trans (elaídico), C18:1-cis (oléico), C18:2-trans (linolelaídico), C18:2-cis (linoléico), C18:3 (linolênico), C20:0 (araquídico), C22:0 (behenico) e C22:1 (erúcido).

O éster mais abundante em todas as amostras é o oléico (C18:1), constituído por 1 ligação dupla em sua cadeia carbônica. Nas amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico não foi verificada a presença dos ésteres insaturados de ácidos linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), os quais estão presentes no biodiesel esterificado na proporção de 22 e 15%, respectivamente.

Observa-se que as amostras de biodiesel produzidas com metanol supercrítico apresentaram uma composição bastante semelhante, independente do uso do catalisador heterogêneo. Os ésteres identificados são os derivados dos ácidos graxos mirístico, palmítico, esteárico, elaídico, oléico, linolelaídico, araquídico, behenico e erúcido.

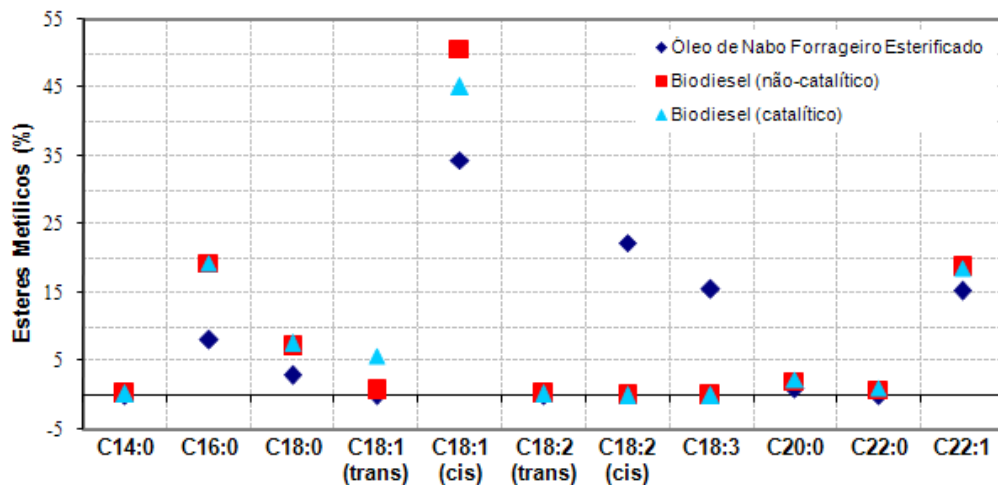


Figura 3 – Gráfico comparativo da composição de ésteres metílicos, obtida por normalização das áreas dos picos cromatográficos (HRGC), das amostras de biodiesel produzidas por esterificação e com metanol supercrítico.

Entretanto, a comparação entre os ésteres metílicos da amostra de biodiesel esterificado e das amostras de biodiesel obtidas com metanol supercrítico revelam uma mudança expressiva da composição deste. As amostras de biodiesel produzidas com metanol supercrítico apresentam uma menor quantidade de insaturações em sua composição em relação ao biodiesel esterificado. Conforme mencionado anteriormente, isto pode ter ocorrido em virtude da quebra das ligações duplas das cadeias carbônicas devido, provavelmente, à extrema pressão empregada neste tipo de reação.

Os resultados da produção de biodiesel com metanol supercrítico, sob o aspecto de redução das insaturações, permite vislumbrar a possibilidade de reduzir os índices de iodo do biodiesel, pois, de acordo com Ferrari et al. (2007), os ácidos graxos insaturados são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. Além disso, conforme Aranda (2007), quanto menor for a quantidade de insaturações nas cadeias carbônicas dos ésteres que compõe o biodiesel, menor será a emissão de óxidos de nitrogênio (NOx) em sua queima, o que traz benefícios ambientais.

Outra vantagem da redução do índice de iodo do biodiesel brasileiro é torná-lo mais competitivo tendo em vista a exportação, pois, de acordo com Dantas (2007) as especificações técnicas da União Européia para o biodiesel vêm dificultando a entrada do produto brasileiro nos países do bloco e podem representar mais um revés para a indústria nacional.

## 4. CONCLUSÕES

O óleo de nabo forrageiro apresentou boas características para utilização como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel, evitando, assim, que os óleos vegetais considerados *commodities* da indústria alimentícia, tais como o óleo de soja e girassol, sejam usados para este fim.

O processo de transesterificação em metanol supercrítico mostrou-se tecnicamente viável, alcançando taxas de conversão em biodiesel de até 86,3%, na ausência de catalisador, em 75min, sob 430°C e 15MPa.

Além disso, foi verificado que este processo de transesterificação pode trazer vantagens técnicas competitivas devido, principalmente, ao fato de abrir a possibilidade de manipulação do grau de insaturação do biodiesel,

o que pode equacionar o problema da adequação do biodiesel brasileiro na rigorosa norma européia.

## 5. REFERÊNCIAS

ARANDA, P.D. Desafios para o biodiesel no Brasil. Palestra ministrada na *Conferência Biodieselbr*; TECPAR, 2007.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. V. 42, p. 1203-1210, 1999.

CAO, W.; HAN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84, p. 347-351, 2005.

DANTAS, I.; Barreiras técnicas da UE barram biodiesel brasileiro. (2007). Disponível em: [www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/barreiras-tecnicas-ue-barram-biodiesel-brasileiro-12-06-07.htm](http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/barreiras-tecnicas-ue-barram-biodiesel-brasileiro-12-06-07.htm)

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.A.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.

HE, H.; Wang, T.; Zhu, S.; Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process; *Fuel* 86, p. 442-447, 2007.

KASTEREN, J.M.N.; NISWORO, A.P.; A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification; *Resources, Conservation and Recycling*, 2007.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel

fuel as treated in supercritical metanol. *Fuel*, p. 693-698, 2001.

SAKA, S; KUSDIANA, D.; Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, p. 225-231, 2001.

SCHUCHARDT, U.L.F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 2006. Disponível em [www.ciagri.usp.br/~simpol/programa.htm](http://www.ciagri.usp.br/~simpol/programa.htm)