

BIODIESEL DOS ÓLEOS DE SOJA E PALMA E SEU POTENCIAL COMO COMBUSTÍVEL ALTERNATIVO

Miguel Braga¹, Fabio Israel Martins Carvalho¹, Paulo Ronaldo dos Santos Batista¹, José Roberto Zamian¹, Geraldo Narciso da Rocha Filho¹, Augusto César Fonseca Saraiva²

¹Universidade Federal do Pará, Laboratório de Catálise e Oleoquímica, DQ/CCEN/UFPA

narciso@ufpa.br

²Centro de Tecnologia da Eletronorte (LACEN)

saraiva@eln.gov.br

Resumo- Foi obtido “biodiesel” através da transesterificação com metanol dos óleos brutos de palma e soja usando metóxido de sódio como catalisador. As reações foram realizadas em um reator Parr tipo batelada à 50°C por 15 minutos, utilizando 1% de catalisador por massa de óleo. Os ésteres (biodiesel) foram caracterizados através de suas medidas de densidade, viscosidade, índice de iodo, acidez, peróxido e poder calorífico. As viscosidades dos ésteres foram substancialmente menores (4.40 – 4.80 cSt à 40° C) em relação a dos óleos (3.70 - 41.7 cSt à 40° C). Foram também observados menores índices de acidez dos ésteres (0.59 - 0.52 mg KOH/g) em relação aos dos respectivos óleos brutos (6.95 – 3.14 mg KOH/g). Os testes de biodiesel como combustível alternativo mostraram desempenho satisfatório em motor diesel, apesar de ter sido observado que seu consumo específico foi cerca de 30% superior quando comparado ao diesel convencional.

Palavras-chave—Biodiesel, Transesterificação, Combustível alternativo e Motor Diesel.

I. INTRODUÇÃO

As perspectivas favoráveis, em médio prazo, de utilização de óleos vegetais como fonte alternativa de combustíveis líquidos tipo diesel, vêm sendo atualmente apresentados na literatura científica, como resultado de pesquisas recentes em diversos países, que sugerem a mistura de ésteres (biodiesel) como sendo a melhor alternativa de substituição do óleo diesel.

A American Society for Testing and Materials (ASTM) define biodiesel como ésteres monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de reservas lipídicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. Como combustível alternativo o biodiesel pode ser usado na forma pura ou misturado ao diesel de petróleo⁽¹⁾.

O caminho mais comum para produzir biodiesel é através da transesterificação, que refere-se a uma reação química catalisada envolvendo um óleo vegetal e um álcool na presença de um catalisador para produzir ésteres de alquila de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol^(2,3,4).

As maiores vantagens do uso deste combustível alternativo são sua renovabilidade, melhor qualidade na emissão dos gases de exaustão, sua biodegradabilidade e, dado que todo carbono orgânico presente é de origem fotossintética, logo não contribui para o aumento do nível de CO₂ presente na atmosfera, e conseqüentemente para o efeito estufa⁽⁵⁾.

O Brasil, pela sua extensão territorial e excelentes condições edafoclimáticas (condições de clima e solo) é considerado como um dos países mais propícios para a exploração de biomassa para fins alimentícios, químicos e energéticos. Além da extensa área ocupada pelas atividades agropecuárias, o País dispõe, ainda, de cerca de 140 milhões de hectares agricultáveis, o que faz com que seja praticamente o único país do mundo capaz de expandir sua fronteira agrícola, incluindo a produção de oleaginosas⁽⁶⁾.

No entanto, o potencial para a expansão da cultura do dendê (*Elaeis guineensis*), é astronômico. Apenas na Amazônia Brasileira estima-se que aproximadamente 70 milhões de hectares são aptas para o cultivo dessa oleaginosa. Além do mais, a cultura do dendê destaca-se entre as demais espécies oleaginosas por sua alta capacidade de produção de óleo (3 a 5 toneladas de óleo de palma por hectare/ano) e de fornecer adicionalmente o óleo de palmiste (0.3 a 0.5 toneladas por hectare/ano)^(7,8,9).

O objetivo deste trabalho foi obter biodiesel através da transesterificação dos óleos de soja e palma, para serem testados como combustível alternativo ao diesel.

II. PREPARAÇÃO DO TRABALHO

Na reação de transesterificação foram empregados os seguintes reagentes: óleos de soja e palma. Álcool metílico (CH₃OH, 98.8% - Synth) e metóxido de sódio (NaOCH₃, 25% em metanol -Aldrich).

Para obtenção do biodiesel os óleos mencionados foram transesterificados em um reator PAAR modelo 4560 com capacidade de 250 mL, com agitação mecânica e acoplado a um controlador PAAR modelo 4843, com programação e controles de temperatura, pressão e agitação. Utilizou-se uma razão molar álcool/óleo de 6:1. Metóxido de sódio foi utilizado como catalisadores a 1% em relação a massa do óleo. As misturas contendo metanol e catalisador totalmente dissolvido foram adicionadas à cerca de 50g de óleo e vigo-

Este trabalho foi apoiado pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) em parceria com as Centrais Elétricas do Norte do Brasil (ELETRONORTE S.A).

rosamente agitada (750 rpm) por 15 minutos a 50 °C. Os produtos obtidos após cada ensaio foram deixados em ampolas de decantação, para separar os ésteres (fase superior) do glicerol (fase inferior). Após a etapa de separação, a fase éster foi lavada com solução de bicarbonato de sódio a 5% e desumidificada com sulfato de sódio anidro, filtrada e pesada.

Para caracterizar os óleos e os produtos das reações foram realizadas as seguintes determinações em duplicata: índice de acidez (AOCS Cd-3a-63)¹⁵, densidade (AOCS Ja-11-48)¹⁵, viscosidade cinemática (ABNT/IBP-MB-293)¹⁶, poder calorífico (ABNT/IBP-MB-454)¹⁶, índice de peróxido (AOCS Cd- 8- 53)¹⁵, índice de refração (AOCS Cc-7-25)¹⁵, índice de saponificação (AOCS Cd- 3-25)¹⁵ e índice de matéria insaponificável (Maxwell e Schwartz)¹⁷. A composição em ácidos graxos foi determinada por cromatografia gás-líquido utilizando um cromatógrafo SHIMADZU 14A, com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador processador SHIMADZU C-R4A CHROMATOPACH, com coluna capilar LM-Cromatografia tipo LM 120 (25m X 0,32mm i.d. e diâmetro do filme de 0,3µm), nitrogênio como gás de arraste (1mL/min) e temperatura programada (120 - 180 ° C, 10 ° C/min e 180 - 230 ° C, 5 ° C/min). Vale ressaltar que os óleos foram esterificados pelo método (Khan e Scheinmann)¹⁸. O índice de iodo foi determinado indiretamente a partir da composição em ácidos graxos. Os testes de desempenho do biodiesel foram executados e acompanhados por técnicos da unidade operacional do Centro Diesel da Amazônia (CEDAM/SENAI) de Belém - PA. Estes testes foram conduzidos em motor diesel, conforme **figura 1** e com as características descritas na **tabela 1**.

Tabela 1: Características técnicas do motor de teste.

Modelo do motor - TRAMOTINI - R180	
Tipo	Monocilíndrico - 4 tempos - horizontal
Potência/RPM	5,0 CV/1800 - 7,5 CV/2600 RPM
DNI A*	
Diâmetro curso (mm)	X 80 X 80
Cilindrada (cm ³)	400
Arrefecimento	A água



FIGURA 16: Motor diesel TRAMOTINI - R180

III. RESULTADOS E DISCURSÃO

As propriedades físico-químicas dos óleos brutos e de seus respectivos biodiesel são apresentadas na **tabela 2**. Os valores dos índices de acidez mostram que o óleo de palma possui um conteúdo de ácidos graxos livres cerca de duas vezes maior que o óleo de soja. Pode-se destacar ainda, que o valor do índice de peróxido do óleo de soja é cerca de cinco vezes superior ao do óleo de palma. De acordo com Monyem e van Gerpen (2001)⁽¹⁰⁾, os grupos metilenos adjacentes às duplas ligações são muito suscetíveis ao ataque de radicais livres. Portanto, óleos com elevado conteúdo de ácidos graxos insaturados, apresentam elevada sensibilidade à oxidação. Contudo, mesmo o índice de peróxido sendo uma variável intimamente relacionada com a natureza da matéria prima, ela está relacionada, principalmente, com as condições de conservação.

A **tabela 2** mostra também que o percentual de ácidos graxos saturados é praticamente igual aos ácidos insaturados no óleo de palma, ao contrário do óleo de soja, onde o total de ácidos insaturados, suplantam por cerca de seis vezes os ácidos saturados. Para óleos constituídos de ácidos graxos com diferentes graus de saturação e comprimentos de cadeias, podem ser esperados produtos com propriedades distintas.

Na **tabela 2** mostra ainda uma comparação entre os valores das propriedades dos ésteres obtidos com as propriedades do diesel consultado na literatura⁽¹¹⁾. Os valores observados para as densidades dos ésteres metílicos obtidos não variaram significativamente em relação aos dos óleos brutos e foram semelhantes ao diesel (0.84 g/mL). Já os valores da viscosidade foram substancialmente inferiores, variando de 41.7 a 4.8 cSt para o óleo de palma e de 31.7 a 4.4 cSt para o óleo de soja, mostrando estarem em faixas próximas a do óleo diesel (viscosidade 3.12 cSt a 40°C). O poder calorífico pouco diferiu entre o biodiesel e seus respectivos óleos, além de figurar próximo ao do diesel (10.7 Kcal/g), conforme a literatura anteriormente mencionada.

A **tabela 2** mostra ainda, que houve um decréscimo significativo nos valores dos índices de acidez dos ésteres quando comparado aos respectivos índices dos óleos brutos. Esse decréscimo deve-se ao fato de haver uma neutralização destes ácidos graxos livres pelo catalisador alcalino. O padrão ASTM sugere que, para o biodiesel puro, o valor máximo para o índice de acidez seja de 0.8 mg KOH/g⁽¹²⁾. Pelos dados obtidos neste trabalho, em nenhum dos ensaios foi excedido o limite sugerido pela ASTM.

TABELA2: Propriedades físico-químicas dos óleos e seus respectivos biodiesel em comparação com o diesel

Análises	Óleo de Soja	Biodiesel de Soja	Óleo de Palma	Biodiesel de Palma	Diesel
Cromatografia					
12:00	-	-	-	-	-
14:00	-	-	0.56	0.63	-
16:00	11.3	11.43	42.82	42.43	-
18:00	3.72	3.16	3.82	3.57	-
18:01	23.88	24.55	43.46	44.12	-

18:02	54.79	54.74	9.33	9.26	-
18:03	6.28	6.12	-	-	-
II (cg I2/g)	138	140	55.56	56	8.40
IA (mgKOH/g)	3.14	0.52	6.95	0.59	0.02
Dens (g/cm ³)	0.900	0.895	0.932	0.871	0.84
VC (cSt) a 40°C	31.70	4.40	41.70	4.80	3.12
PC (Kcal/g)	9.49	9.52	9.49	9.56	10.7
IP (mEq O ₂ /Kg)					0.20

Na **tabela 3** são mostrados os rendimentos em biodiesel por massa de óleo, obtido após a etapa de purificação. Os resultados mostram que o óleo de palma formou éster em menor quantidade que o óleo de palmiste. Esses rendimentos menores para o óleo de palma, podem ser explicados pela ocorrência de reações paralelas tais como saponificação de triglicerídeos e neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo⁽³⁾. Neste caso, a neutralização dos ácidos graxos livres do óleo de palma (6.95 mg KOH/g), teve um efeito mais efetivo. Afinal, a presença de um elevado índice de ácidos graxos livres num óleo, consome o catalisador alcalino e reduz sua eficiência e, conseqüentemente, diminui o rendimento em ésteres metílicos^{3,5}. Segundo Vicente e al⁽³⁾, que utilizaram diferentes catalisadores alcalinos para obtenção de biodiesel, os rendimentos mais elevados foram obtidos usando os metóxidos de sódio e potássio, porque eles apenas contêm o grupo hidroxila, responsável pela saponificação, em pequenas proporções como impureza, quando comparados aos hidróxidos de sódio e potássio. Devido à elevada polaridade, o sabão formado dissolve-se na fase glicérol causando um aumento da solubilidade dos ésteres metílicos no glicérol, sendo uma causa adicional para diminuição do rendimento em ésteres⁽³⁾. Ikwuagwu et al⁽¹¹⁾, que transesterificaram óleos de semente de seringa, afirmaram que rendimentos mais elevados poderiam ser alcançados se os óleos fossem refinados e se centrifugação fosse usado no lugar da filtração por gravidade.

Tabela 3: Rendimento em biodiesel

Catalisador	Rendimento (%)	
	Biodiesel de palma	Biodiesel de Soja
CH ₃ ONa	83	90

Os resultados dos testes em motor do biodiesel em comparação com óleo diesel convencional são mostrados na **tabela 4**. Esses resultados demonstraram que o consumo específico do biodiesel testado foi cerca de 30% superior ao diesel convencional, o que se justifica pelo menor poder calorífico do biodiesel em relação ao diesel. Vale ressaltar que o motor utilizado nos testes estava preparado para o uso

de diesel. Monyem e Van Gesper⁽¹⁰⁾ que avaliaram o impacto da oxidação do biodiesel na performance e emissões em motor, também observaram que a comportamento do motor com biodiesel e suas misturas foi similar à observada com o diesel, com a mesma eficiência térmica, mas o consumo de combustível foi maior, devido possivelmente a seu menor poder calorífico.

A **tabela 4** mostra também que houve equivalência entre a temperatura dos gases de escape do funcionamento do motor com biodiesel e com diesel, revelando que a combustão de ambos apresentou características bastante semelhantes. Apesar de ter sido observada uma sensível redução na emissão de fumaça. Observou-se também, uma diferença entre os odores característicos da fumaça proveniente da queima do biodiesel em relação a fumaça originada da queima do diesel, esta última com odor mais intenso. Este odor mais intenso da fumaça do diesel deve-se ao fato da presença de compostos de enxofre, que durante a combustão originam os óxidos de enxofre, principal responsável pela ocorrência de chuvas ácidas. Testes comparando às emissões de fumaça provenientes dos óleos diesel e vegetal transesterificado realizados em uma das etapas do Programa Nacional de Óleos Vegetais, constataram nitidamente menores emissões ao serem usados óleos transesterificados, biodiesel⁽¹³⁾. Na cidade de Curitiba foi testada uma mistura de 20% de biodiesel de soja ao diesel convencional na frota de transporte coletivo. Os testes foram realizados em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos e, ao final dos trabalhos, apresentaram redução média de fumaça em torno de 35%⁽¹⁴⁾.

A **tabela 4** mostra ainda que os rendimentos mecânicos do motor operando com biodiesel e com diesel foram praticamente idênticos. Em todos os testes, foi atingida quase a rotação máxima do motor (2600 RPM), o que demonstra a excepcional qualidade do biodiesel como combustível alternativo ao diesel. Monyem e Van Gesper⁽¹⁰⁾ também observaram que a rotação foi mantida constante.

TABELA 4: Parâmetros avaliados nos testes em motor

Parâmetros	Biodiesel de Soja	Biodiesel de Palma	Óleo diesel
Temperatura Ambiente (°C)	30	31	29
Temperatura dos Gases (°C)	125	130	134
Rotação do Motor (RPM)	2550	2560	2540
Consumo Específico (mL/h)	644	645	500

IV. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste trabalho, constata-se que a metanólise dos óleos de palma e soja usando metóxido de

sódio como catalisador, pode ser usada para produzir biodiesel. Isso é evidenciado através das propriedades do óleo transesterificado tais como densidade, índice de acidez, viscosidade cinemática e poder calorífico, serem bastantes semelhantes às do diesel convencional. Além do mais, os testes do biodiesel como combustível alternativo, mostraram um desempenho satisfatório em motor diesel, apesar de ter sido observado que seu consumo específico foi cerca de 30% superior quando comparado ao diesel convencional.

III. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Centro Diesel da Amazônia-CEDAM/SENAI, pela execução dos testes em motores.

IV. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zhang, Y et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89 (2003), 1-16.
- [2] Schuchardt, U. et al. Transesterification of Vegetable Oils: a Review; *J. Braz. Chem. Soc.* 199-210, 1998.
- [3] Vicente, G. et al. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalyst systems. *Bioresource Technology*. 92 (2004), 297 – 305.
- [4] Diasakou, M., Louloudi, A. Papayannakos, N. kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean. *Fuel*. 77 (1998), 1297-1302.
- [5] Zhang, Y et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89 (2003), 1-16.
- [6] Federação da Agricultura do Estado de São Paulo. Biodiesel. Brasília, 2003. 27p.
- [7] Barcelos, E. Dedeicultura no brasil - diagnóstico: X conferência Internacional de Palma Eceiteira, 24-29 maio, Santa Marta-colômbia, 1993.
- [8] Barcelos, E. et al. A cultura do dendê; coleção Plantar, 32; Embrapa-CPAA; Embrapa-SPI; Brasília, 1995; 68 p.
- [9] Anuário da Agricultura Brasileira (AGRIANUAL, 1996), São Paulo; FNP Consultoria, 1996.
- [10] Monyem, A. Van Gerpen, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass & Bioenergy*. 20 (2001), 317 - 325.
- [11] IKWUAGWU, O. E., ONONOGBU, I. C., NJOKU, O. U. Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] seed oil. *Industrial crops and products*, 57-62, 2000.
- [12] LANG, X., et al. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, 80 (2001), 53-62.
- [13] Ministério da Indústria e do Comércio, MIC; Óleos Vegetais – Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG I; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.
- [14] Laurindo, J. C.; In: Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretária de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998; p. 22.