

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM SISTEMA BIFÁSICO AQUOSO

AUTORES:

Carlos Henrique Reginaldo Sales, Marta Costa

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM SISTEMA BIFÁSICO AQUOSO

Abstract

Biodiesel has been increasingly established as an alternative energy source, accounting for supplying part of the world's energy demand in means of transport, agriculture, commerce and industry. One of the bottlenecks found in its production is the need to remove excess moisture from the raw material used in the transesterification, which can lead to hydrolysis, and in alkaline medium, the saponification of triglycerides. In this paper we investigate alkaline ethanolysis of soybean oil in water. We propose the formation of a microemulsion system using water / sodium dodecyl sulfate (SDS) / hexane, so that alcoholysis occurs inside the micelles, thereby minimizing the undesirable effects of the presence of moisture in this process. The monitoring of the reaction was performed using analysis of thin layer chromatography (TLC) and density. Based on formation of the constituent of lower polarity in TLC and by reducing the density of the final mixture, was obtained the conversion to ethyl esters, even in small quantities.

Introdução

Em todo mundo, existe atualmente a tendência em substituir os derivados de petróleo por fontes renováveis, contribuindo para a redução da poluição ambiental, por minimizar a emissão de gases monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos, com total eliminação de gases SO_x e ainda apresentando um balanço global de emissão de CO_2 nulo, favorecendo assim para a redução do efeito estufa (OLIVEIRA & ROSA., 2006).

Do biodiesel produzido atualmente no mundo, a maior parte deriva da transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e catalisador alcalino, espera-se, porém, ampliar seu uso para diferentes tipos de os óleos vegetais (que sejam enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos), usando catalisadores mais eficientes e alcoóis tais como o etanol (Figura 1), que apresenta a vantagem de ser totalmente renovável. (FERRARI et al., 2005).

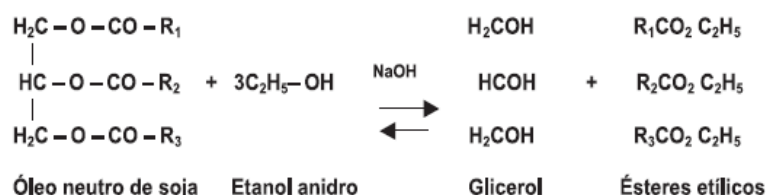


Figura 1: Transesterificação de óleo de soja onde R_1 , R_2 e R_3 representam as cadeias carbônicas dos ácidos graxos.

Conforme observado na estequiometria na Figura 1, para a conversão total dos triglicerídeos nos ésteres correspondentes, é necessária, no mínimo, a razão molar de álcool/triglicerídeo de 3:1. Como o processo é reversível, álcool em excesso desloca o equilíbrio para a formação dos produtos. Catalisadores básicos, como NaOH, têm sido usualmente mais empregados por serem facilmente dissolvidos em álcool, acelerando a reação em proporção muito maior do que a catálise ácida (MA & HANNA, 1999).

O presente trabalho está de acordo com a tendência atual de substituir, se possível, solventes orgânicos por água nas reações orgânicas. Dentre outras razões, porque seu uso é ambientalmente seguro, sendo desnecessário empregar solventes, substratos e reagentes secos. Obtendo-se, conseqüentemente, grande economia de energia, tempo e consumo de agentes dessecantes. Por fim, a água apresenta propriedades físicas e químicas únicas, e ao utilizá-la será possível obter condições de reatividade ou seletividade que não seria possível com a utilização de outros solventes orgânicos

(MANABE et al., 2002). Este enfoque tem despertado bastante atenção, gerando inúmeras pesquisas na área da “química verde”.

Um desses sistemas, potencialmente aplicáveis à transesterificação de biodiesel, são as microemulsões (ME), as quais podem ser caracterizadas como agregados esféricos de diâmetro inferior a 140 nm, formadas basicamente por três componentes (tensoativo, fase aquosa fase orgânica). Apresentam caráter termodinamicamente estável, isotrópico e transparente que se assemelha a uma solução homogênea. Para sua preparação, geralmente, é adicionado um co-tensoativo, normalmente um álcool, cuja função é diminuir a tensão a para valores abaixo dos limites proporcionados pelo emulsivo comum. (OLIVEIRA et al., 2004). Nessas condições os reagentes se orientam na interface água/óleo, em um sítio específico, favorecendo, portanto, a regioespecificidade do processo. Além disso, tem-se que os produtos da reação são seletivamente separados, pois o biodiesel que apresenta características bastante apolares vai se dissolver na fase orgânica enquanto o subproduto glicerol mais polar se dissolve na fase aquosa (JING et al., 2008).

O sistema microemulsionado proposto neste trabalho consiste de água/dodecil sulfato de sódio (SDS)/hexano, empregado-se como co-tensoativo o etanol, que tem a dupla função de estabilizar a microemulsão e transesterificar os triglicerídeos do óleo de soja sobre catálise alcalina. Nesse sistema se propõe que a alcoólise ocorre no interior das micelas, não sendo influenciado pelo total de umidade do sistema.

Por fim, pretende-se aplicar esse trabalho na transesterificação *in situ* de oleaginosas, no qual a reação é efetuada diretamente sobre a semente da oleaginosa através do contato com álcool acidificado ou alcalinizado. Ou seja, a extração e a transesterificação do óleo ocorre tudo em uma única etapa, sendo desnecessário, portanto, a pré-extração da semente (GEORGOGIANNI et al., 2007). Desse modo, se tem entre outras vantagens a redução da quantidade solvente (hexano) como que é um poluente atmosférico perigoso e intensifica o aquecimento global (HAAS et al., 2004). Além disso, o processo *in situ* realizado sobre sistemas heterogêneos (água/óleo) se mostra como uma alternativa ainda mais promissora, pois elimina a etapa de secagem da matéria-prima realizada convencionalmente, reduzindo assim os custos de produção.

Metodologia

Determinação do diagrama de fases

Para determinar a proporção de água, óleo e tensoativo SDS adequados à formação da microemulsão é preciso construir um diagrama de fases. O modo mais usual de descrever esses sistemas de quatro componentes é através do diagrama de fases pseudoternário, onde fase aquosa, fase oleosa e mistura de tensoativo/co-tensoativo são representadas nos vértices do triângulo. Esse tipo de diagrama também suporta outras misturas, como por exemplo, óleo, co-tensoativo e água/tensoativo. (OLIVEIRA et al., 2004).

A construção do diagrama foi realizada através de titulações aquosa em um tubo de ensaio a partir de uma composição estabelecida de razão co-tensoativo (etanol)/tensoativo(SDS) e hexano. Pesou-se a massa do tubo de ensaio, de SDS, de etanol e hexano e foi se adicionando água aos poucos até se visualizar a transição de fases, nesse momento pesa-se o tubo de ensaio e, por diferença, se sabe a massa de água para compor o diagrama. Um exemplo de transição ocorre quando o sistema varia de 2 fases (água e hexano) para uma única fase, o que indica a formação de microemulsão.

Transesterificação

Com base no diagrama de fases obtido, retirou-se um ponto arbitrário da região de microemulsão, contendo 32,5% de água, e então se preparou um sistema que serviu como suporte para a ocorrência da transesterificação de óleo vegetal, usando um balão esmerilhado acoplado a um condensador de refluxo, com temperatura controlada através de um banho de glicerina e utilizando um agitador magnético. Dentre os parâmetros de reação a serem investigados, utilizou-se aqueles que foram otimizados para sistemas homogêneos usando etanol como álcool (FERRARI, et al., 2004). Isto é, razão molar etanol/óleo de 9:1, a 60°C, quantidade de NaOH de 1% em massa de óleo e 4 horas de reação. Assim, foram pesados no balão esmerilhado 6,38 g de hexano, 4,88 g de água, 0,75 g de SDS, 6,38 g de óleo de soja, 0,064 g de NaOH e 3,0 g de etanol.

Elaboração do produto da reação

Com o fim de 4 horas de reação, obteve-se um sistema bifásico onde se supõe que a fase superior de menor densidade corresponda à fase oleosa que contém os componentes mais apolares, e uma fase aquosa inferior que contém a microemulsão de óleo em água e os demais componentes mais polares como glicerina, álcool não consumido e NaOH.

O procedimento de elaboração do produto da reação (GERIS, et al. 2007) iniciou-se com a separação das duas fases em um funil de decantação, em seguida se promoveu a neutralização do excesso de NaOH com ácido clorídrico a 0,05% sobre a fase orgânica de interesse, que contém o biodiesel, para que então fossem feitas sucessivas lavagens com água destilada. A água remanescente na fase orgânica foi removida através de sulfato de sódio, que é um agente dessecante, seguido por filtração pra remover o sal hidratado e por fim o hexano foi retirado usando um rotaevaporador que destila o solvente a temperatura de 70°C.

Cromatografia em camada delgada

O produto da reação foi analisado qualitativamente através de cromatográfica em camada delgada – CCD (FERRARI et al., 2005), para se verificar a conversão em ésteres etílicos. Para análise por Cromatografia em Camada delgada (CCD), com auxílio de capilar de vidro, foram aplicados os *spots* dos extratos previamente secados com sulfato de sódio, sobre cromatoplasas de sílica gel 60, com indicador de fluorescência a UV₂₅₄. Comparativamente, foram empregados padrões de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e triglicerídeos (óleo de soja comercial), também dissolvidos em éter de petróleo. A fase móvel utilizada na cuba cromatográfica foi uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1, respectivamente. A placa cromatográfica após eluição foi revelada com vapor de iodo e o R_f das manchas dos padrões e dos componentes das amostras foi determinado.

Densidade

Testes de densidade foram realizados utilizando um densímetro digital portátil Modelo DMA 35, marca ANTON PAAR sobre o produto da reação elaborado e sobre o óleo de soja comercial usado como matéria-prima.

Resultados e Discussão

Diagrama de fases pseudo-ternário

As titulações aquosas efetuadas sobre diferentes pontos de mistura com SDS, etanol e hexano conduziram a formação do diagrama de fases abaixo. Nele a região de interesse é a de microemulsão óleo em água com excesso de óleo que está hachurada, ou seja, o sistema é bifásico por haver uma

fase de microemulsão e uma fase de excesso de óleo. A região superior do diagrama que se aproxima do vértice etanol:SDS se refere a uma região onde se tem o tensoativo SDS não solubilizado, e portanto, em fase sólida. E a região inferior que se aproxima do vértice da água se refere à formação de emulsões.

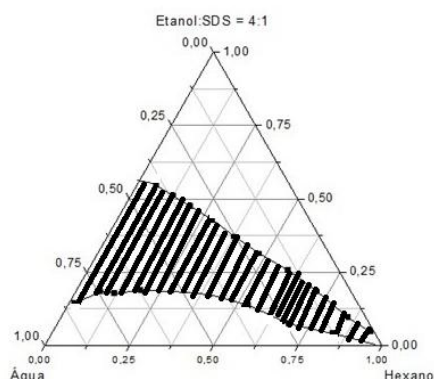


Figura 2. Diagrama de fases pseudo-ternário do sistema microemulsionado contendo água, SDS, etanol e hexano. Sendo a região hachurada de microemulsão.

Para a promoção da transesterificação, foi utilizado um ponto intermediário, e arbitrário, na região de microemulsão cuja composição corresponde a 42,5% de hexano, 32,5% de água, 20 % de etanol e 5% de SDS.

Cromatografia em camada delgada

A CCD se mostrou como uma técnica qualitativa eficiente para verificar a formação de ésteres etílicos. Com o produto da reação elaborado, foi feita uma comparação com os padrões de triglicerídeos (óleo de soja) e de ésteres etílicos (biodiesel).

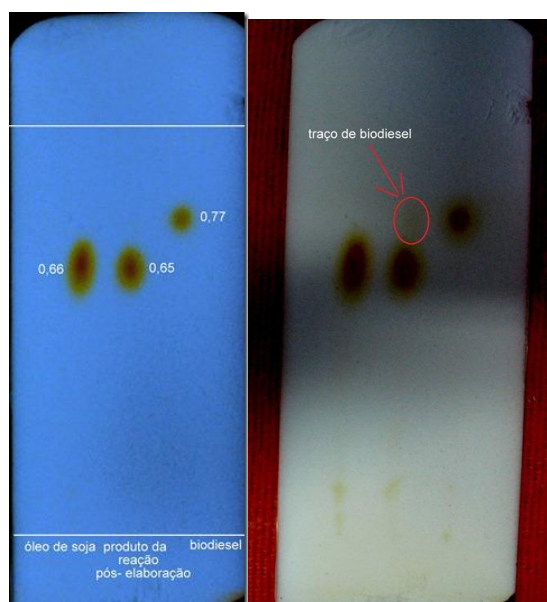


Figura 3. Cromatoplaquetas de CCD obtida com o produto da reação pós-elaborado, usando como fase móvel éter de petróleo:éter etílico:acetato de etila na proporção de 80:20:1.

Embora a CCD forneça informações limitadas, isto é, possibilita apenas o acompanhamento da reação, pode-se observar que, nas condições empregadas, ainda resta material de partida e o *spot*, para o biodiesel, é fraco sugerindo que esse foi formado em pequena extensão.

Densidade

Os testes de densidade apresentaram os seguintes resultados:

Tabela 1. Densidade do produto elaborado

	Densidade
Óleo de soja	0,9189 g/cm ³
Produto elaborado	0,9153 g/cm ³
Biodiesel pela norma EN - 14214	0,86 a 0,90 g/cm ³

Pode-se observar que a densidade do produto elaborado está muito próxima da densidade do óleo de soja, estando ainda fora dos limites de tolerância impostos para o Biodiesel através da norma europeia EN-14214, que determina um teor de éster mínimo de 96,5%. Têm-se, portanto, mais um indicativo que a quantidade do biodiesel (ou o teor de éster) obtido no produto da reação foi baixa.

Aksoy et al (1990) realizou estudos avaliando a influência da quantidade de água sobre o teor de éster em sistemas homogêneos convencionais, na transesterificação de óleo da semente de uva usando etanol a 96% (isto é, com 4% de água no álcool), temperatura de 78°C, na presença de NaOH a 2% em massa de óleo e com razão molar etanol/óleo de 6:1. Após 2 horas de reação, se observou uma diminuição na taxa de conversão de ésteres etílicos para 60%, quando se emprega etanol hidratado. Observa-se que Aksoy et al utilizou um teor de umidade muito baixo (inferior a 4%), e sobre sistema homogêneo, houve um forte decréscimo do rendimento obtido (Conversão de até 98% é alcançada com etanol anidro). O sistema heterogêneo aqui aplicado utilizou um teor de umidade substancialmente alto de 32,5%, no qual a microemulsão não foi suficiente para evitar, de modo significativo, a hidrólise dos ésteres.

Estudos têm sido realizados com teor de umidade inferior a 1% e se verificou que se obtiveram melhores rendimentos. Porém precisa-se de testes utilizando técnicas quantitativas mais eficazes como CG e CLAE para verificar a extensão da melhoria do sistema bifásico sobre a conversão a ésteres etílicos.

Conclusões

A cromatografia em camada delgada mostrou-se uma técnica versátil para acompanhamento da reação. Observou-se a formação de um constituinte de menor polaridade, com índice de retenção próximo ao do padrão de ésteres etílicos, o que é indicativo da formação de biodiesel. Devido a pouca intensidade do *spot*, visualizado com vapor de iodo, pode-se deduzir que o processo não ocorreu em grande extensão. Esse resultado é consistente com os valores de densidade medidos (próxima ao óleo de partida).

O elevado teor de umidade do sistema (32,5%) pode ter sido crítico, provocando a hidrólise dos triglicerídeos e reduzindo, portanto, a quantidade de biodiesel formada. Estudos complementares estão sendo realizados para teores de umidade mais baixos, na ordem de até 5%, e utilizando técnicas mais eficazes de quantificação com o uso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia gasosa (CG).

Agradecimentos

Agradecimentos ao PRH, pela concessão da bolsa financiada pela a ANP e Universidade Petróbras.



Referências Bibliográficas

- 1) AKSOY, H.A; BECERIK, I.; KARAOSMANOGLU, F.; **Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel.** *Fuel*. 1990, vol. 69, pp. 600-603.
- 2) FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. **Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Quím. Nova*. 2005, vol.28, pp. 19-23.
- 3) GEORGOGIANNI, K.G.; KONTOMINAS, M.G.; POMONIS, P.J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. **Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel.** *Fuel Processing Technology*. 2008, vol. 89, pp. 503-509.
- 4) GERIS, Regina, SANTOS; Nádia Alessandra Carmo dos, AMARAL, Bruno Andradade; MAIA, Isabelle de Souza; CASTRO, Vinícius Dourado; CARVALHO, José Roque Mota. **Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** *Quím. Nova*. 2007, vol.30, pp. -1369-1373.
- 5) HAAS, Michael J.; SCOTT, Karen M.; MARMER, Wiliiam N.; FOGLIA, Thomas A. **In situ alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils.** *JAOCS*. 2004, vol. 81, pp. 83-89
- 6) JING, Lu; LI, Xue Jie; HAN, Yu Chun; CHU, Ying. **The esterification in cyclohexane/DBSA/water microemulsion system.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, vol. 386, pp. 37-41.
- 7) LOBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** *Quím. Nova*. 2009, vol.32, pp. 1596-1608.
- 8) MA, Fangrui; HANNA, Milford A. **Biodiesel production: a review.** *Bioresource Technology*. 1999, vol. 70, pp. 1-15.
- 9) MANABE, Kei; LIMURA, Shinya; SUN, Xiang-Min; KOBAYASHI, Shuj. **Dehydration Reactions in Water. Brønsted Acid-Surfactant-Combined Catalyst for Ester, Ether, Thioether, and Dithioacetal Formation in Water.** *JACS*. 2002, vol. 124, pp. 11971-11978
- 10) OLIVEIRA, Anselmo Gomes de; et al. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos.** *Quím. Nova*. 2004, vol.27, pp. 131-138.
- 11) OLIVEIRA, A.C; ROSA, M.F. **Enzymatic Transesterification of Sunflower Oil in an Aqueous-Oil Biphasic System.** *JAOCS*. 2006, vol.83, pp. 21-25.