

## Introdução

Nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente vem crescendo e com isso, o interesse no estudo e aplicação de combustíveis ambientalmente corretos, os biocombustíveis. O biodiesel metílico já é usado e apresenta grandes vantagens em relação ao diesel derivado de petróleo. No caso do biodiesel etílico, ele ainda apresenta maiores vantagens do que o biodiesel metílico, pois pode ser produzido de fontes totalmente renováveis (etanol e óleo vegetal).

Este trabalho introduz uma adaptação da metodologia TDSP<sup>1</sup> (Transesterification Double Step Process) para a produção de biodiesel etílico a partir do óleo de girassol.

É conhecido que a catálise básica<sup>2</sup> apresenta dificuldade em alcançar altas conversões em ésteres etílicos e gera sabão, porém é de fato a mais rápida. A catálise ácida<sup>3</sup> apresenta uma alta conversão, porém, seu tempo reacional é elevado. Em virtude desses fatores optou-se por utilizar a metodologia TDSP a qual combina o processo básico seguido de um processo ácido. No entanto, o catalisador ácido é utilizado na reação de transesterificação e não na de esterificação dos ácidos graxos livres, como normalmente é feito. A metodologia baseia-se em duas catálises homogêneas consecutivas, uma básica e outra ácida com excesso de etanol e com temperatura controlada na temperatura de ebulição do álcool. O produto biodiesel do girassol foi analisado e sua estrutura química e pureza foram determinadas através de <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e FTIR.

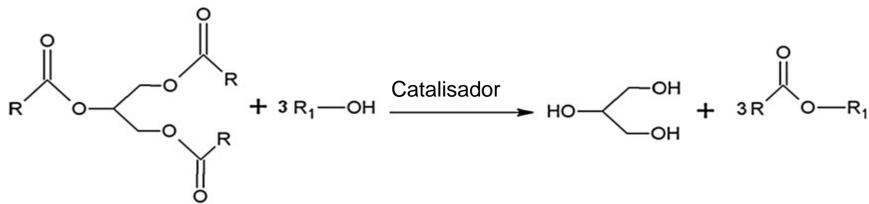


Figura 1: Uma reação de transesterificação.

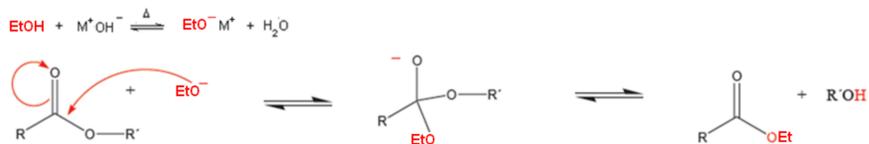


Figura 2: Mecanismo da catálise básica

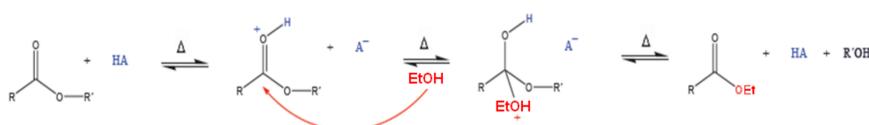


Figura 3: Mecanismo da catálise ácida.

## Procedimento Experimental

Inicialmente, 190 mL (3,25 mol) de etanol foram introduzidos em um balão de reação bitubular equipado com um condensador de refluxo e com temperatura controlada (80 °C), 2,4 g (0,045 mol) de hidróxido de potássio foi adicionado ao álcool e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa e constante para a completa dissolução do hidróxido, permitindo a formação da espécie ativa. A agitação foi mantida e 100 ml de óleo vegetal foram introduzidos na reação. O sistema permanece nessas condições por 30 minutos.

A segunda principal etapa consistiu na adição vagarosa de 5 ml (0,186 mol) de ácido sulfúrico concentrado à reação, que permaneceu sob agitação e refluxo por 2 horas e 30 minutos. Após este período o sistema foi retirado do sistema de refluxo e alocado em um evaporador rotativo para remover o excesso de álcool. A formação de duas fases ocorreu no final desta etapa. Os ésteres etílicos (biodiesel) estão localizados na fase superior, com alguns traços de óleo não reagido, monoglicerídeos, diglicerídeos e uma pequena quantidade de etanol e glicerina. Esta fase foi lavada com água fria até pH neutro e secada sob sulfato de sódio anidro.

## Resultados e Discussões

Através da análise da conversão dos ésteres etílicos dos produtos obtidos das reações de transesterificação, otimizou-se a proporção molar das espécies químicas do processo.

A elevada concentração de ácido pode ser explicada devido ao fato de que o mesmo age como catalisador, neutralizador do KOH e possui a função de desidratante, retirando a água oriunda do álcool e do processo de neutralização.

As figuras 4 e 5 mostram os espectro de <sup>1</sup>H-RMN e <sup>13</sup>C-RMN, respectivamente. A análise qualitativa mostra o desaparecimento dos picos relativos aos reagentes e o aparecimento de picos referentes aos ésteres formados.

A figura 6 mostra o espectro de infravermelho do produto, o qual apresenta todas as bandas de absorção compatíveis com a função éster.

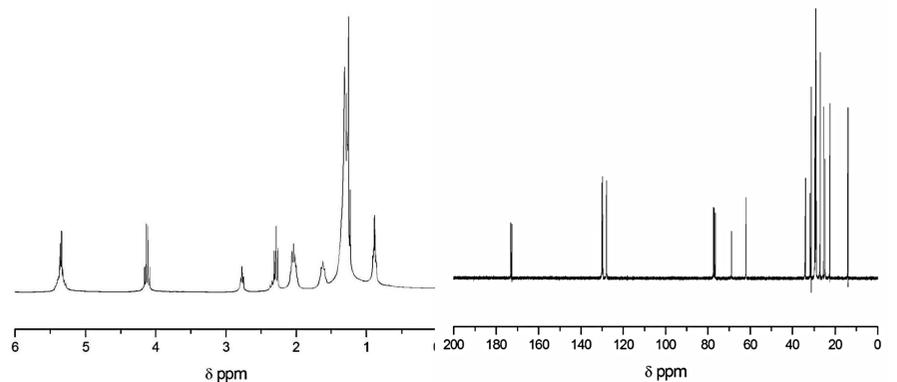


Figura 4

Figura 5

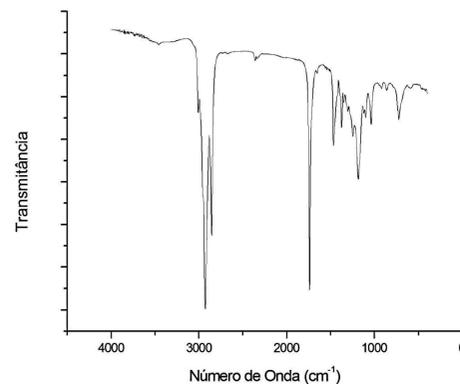


Figura 6

Figura 4: Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do biodiesel etílico.

Figura 5: Espectro de <sup>13</sup>C-RMN do biodiesel etílico.

Figura 6: Espectro de Infravermelho do biodiesel etílico.

## Conclusões

Esse estudo demonstrou que a utilização da metodologia TDSP com alterações para a rota etílica de produção de biodiesel é extremamente eficiente, pois se obteve conversão quase completa dos produtos em ésteres etílicos.

A metodologia supera outras existentes, pois resolve problemas como a neutralização dos catalisadores, não necessita de reagentes anidros, elimina a formação de sabão e diminui o tempo exigido para grandes conversões.

## Referências

- Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q. B.; Martini, D.D. e Dalcin, F.M. *Fuel Process. Tech.* **2009**, *90*, 599.
- Encinar, J.M.; González, J.F. e Rodríguez-Reinares, A. *Fuel Process. Tech.* **2007**, *88*, 513.
- Goodwin, J.G.; Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K. e Bruce, D.A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353.
- Knothe, G. e Kenar, J.A. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, **2004**, *106*, 88.

## Agradecimentos