

# SÍNTSE EM BATELADA E EM FLUXO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEO DE LINHAÇA: PURIFICAÇÃO E ANÁLISE VIA TLC

Mikael Vitor Rodrigues de Lima<sup>1</sup>

Paulo Victor Cuesta Calvo<sup>2</sup>

Gabriel Lima Bressan<sup>3</sup>

Mauri Sergio Alves Palma<sup>4</sup>

1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

2, 3, 4) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP

1)[Mikaell@usp.br](mailto:Mikaell@usp.br) 2)[pvcalvo@usp.br](mailto:pvcalvo@usp.br) 3)[gmaior.bressan@gmail.com](mailto:gmaior.bressan@gmail.com) 4) [msapalma@usp.br](mailto:msapalma@usp.br)

## Objetivos

Devido ao consumo desenfreado do petróleo e de seus derivados desde o século XX, e por ser um bem não renovável, suas reservas fatalmente chegarão a níveis críticos, desestabilizando o atual modelo de sociedade. Visando substituir o diesel, um dos derivados do petróleo, o biodiesel se mostra uma grande promessa, já que é um bem ecologicamente renovável, com baixa *pegada de carbono*, pois é proveniente de óleos vegetais e bioetanol. No entanto, devido ao alto custo das matérias primas e de sua produção em comparação ao diesel, torna o produto não competitivo no mercado e, assim, tal fator justifica esta pesquisa, onde se busca obter uma alternativa mais econômica para a produção do biodiesel. Este trabalho apresenta os resultados obtidos da síntese de biodiesel em batelada. Foi utilizado o planejamento experimental de Box-Behnken. Foram verificadas a influência da temperatura, relação mássica base/óleo e relação molar álcool/óleo na massa de biodiesel bruto sintetizado.

## Métodos e Procedimentos

Primeiramente foi realizado o planejamento experimental de Box-Behnken, com 13 ensaios, sendo verificada a influência da temperatura ( $T$ ) ( $X_1$ ), relação mássica de hidróxido de sódio e massa de óleo de linhaça (NaOH%) ( $X_2$ ) e razão molar de álcool e óleo de linhaça ( $RM_{A/O}$ ) ( $X_3$ ) (MATESU, BARBIN & CONAGIM, 2001; BARBOSA & HIRATA, 2021). Os valores das variáveis estão discriminados na Tabela 1 com suas respectivas variáveis codificadas.

**Tabela 1:** Valores das variáveis a serem testados na síntese de ésteres etílicos e metílicos no processo batelada segundo planejamento experimental de Box-Behnken.

Variáveis	Variáveis codificadas		
	-1	0	1
$T$ (°C)	25	50	75
NaOH% (m/m)	0,2	0,85	1,5
$RM_{A/O}$ (mol/mol)	5	9,5	14

As condições operacionais testadas foram adaptadas da literatura (SANTANA, SILVA JR. e TARANTO, 2015; SANTANA, 2016a; SANTANA, 2016b). O procedimento operacional consistiu em dissolver o NaOH (em micropérolas) em etanol (99,5%) em um bêquer, sob agitação e aquecimento, na temperatura do planejamento experimental. Simultaneamente, o óleo de linhaça foi aquecido, em um balão de 250mL de 1 boca, sob agitação (300 rpm) e aquecimento na temperatura do planejamento experimental. Após total diluição do NaOH em etanol, a solução etanólica foi adicionada ao balão contendo o óleo e iniciada a reação, sendo acionado um cronômetro. Com o término da reação, após 2h, a reação foi interrompida com a adição de 394µL HCl (36%). A seguir o meio reacional foi rotoevaporado para extração do etanol não reagido e determinação de sua massa. O conteúdo do balão foi então transferido para um bêquer e armazenado em geladeira a 5°C para solidificação do glicerol bruto e separação do biodiesel bruto sobrenadante. As massas de glicerol e de biodiesel brutos foram determinadas.

## Resultados

Com o planejamento experimental de Box-Behnken, mostrado na Tabela 1, foram realizados 13 ensaios em condições distintas. Os resultados de massa de biodiesel bruto obtidos (eixo Z) estão mostrados na Figura 1 em função de  $T$  e de uma nova variável, a concentração molar de NaOH em álcool. Esta nova variável foi obtida através da combinação das variáveis NaOH% ( $X_2$ ) e  $RM_{AO}$  ( $X_3$ ). Com esta combinação de variáveis foi possível gerar apenas uma figura para análise dos resultados experimentais.

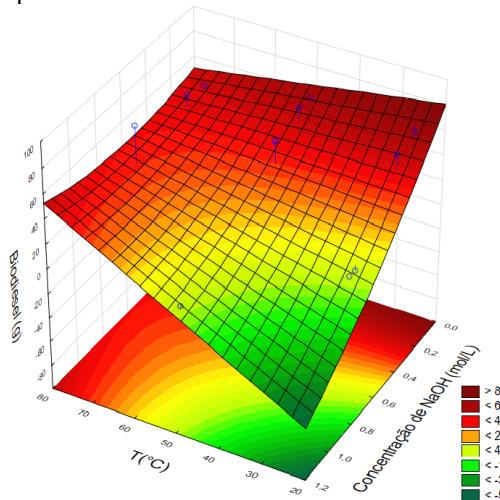


Figura 1: Superfície de resposta de síntese de biodiesel.

A Figura 1 mostra que os maiores valores de massa de biodiesel foram obtidos em duas condições operacionais: 1) baixas concentrações de NaOH e todas as temperaturas estudadas; 2) altas temperaturas e altas concentrações de NaOH. Devido à reação ser endotérmica e necessitar de considerável energia de ativação (SANTANA, 2016b), os ensaios em baixa temperatura e alta concentração de NaOH formaram sabão e desfavoreceram a formação de biodiesel, logo foi inviável a quantificação do biodiesel para estas condições, e consideramos como a massa de biodiesel igual a 0 g. Nas reações com menor massa de etanol o álcool agiu como reagente limitante da reação, e, possivelmente, impossibilitando a formação de glicerol e dos três ésteres, formando, como subproduto, di- e mono gliceróis, identificados por meio de TLC.

## Conclusões

Como observado na Figura 1, a síntese de biodiesel é favorecida com baixa concentração

de NaOH e alta temperatura. Houve dificuldades para a quantificação dos produtos e de separação do biodiesel, gerando resultados semi-quantitativos. Na continuidade deste trabalho, os ensaios serão refeitos e a quantificação dos ésteres será realizada por Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). Assim, espere-se obter resultados quantitativos de concentração dos ésteres formados.

Aproveito para agradecer ao Instituto Federal de São Paulo, a USP e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo FAPESP pela bolsa 2021/13993-4.

## Referências Bibliográficas

- BARBOSA, C. M.; HIRATA, G. A. M. Estudo da produção de biodiesel obtido a partir de Óleos vegetais utilizando catálise heterogênea, 2021. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial), Universidade Federal de São Paulo, Diadema. 2020.
- MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A..VIABILIDADE DE USO DO DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL. ACTA SCIENTIARUM. MARINGÁ, V. 23, N. 6, P. 1537-1546, 2001
- SANTANA, H. S.; SILVA JR., J. L.; TARANTO, O. P. Numerical simulations of biodiesel synthesis in microchannels with circular obstructions. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 98, p. 137-146, 2015.
- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.10.011>
- SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; SILVA JR., J. L.; TARANTO, O. P. Biodiesel synthesis in micromixer with static elements. Energy Conversion and Management, v. 141, p. 28-39, 2016a. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.089
- SANTANA, H. S.; TORTOLA, D. S.; REIS, É. M.; SILVA JR., J. L.; TARANTO, O. P. Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. Chemical Engineering Journal, v. 302, p. 752-762, 2016b. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.122