

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM DIVERSOS
CATALISADORES ALCALINOS**

**TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM DIVERSOS
CATALISADORES ALCALINOS**

Rosa Rabinovitci Szpiz

Fany Hechtman Jablonka

Regina Celi Araujo Lago

Leopold Hartman



Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

Vinculada ao Ministério da Agricultura

Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos – CTAA
Rio de Janeiro, RJ.

Exemplares desta publicação podem ser solicitados ao
CTAA

Av. das Américas, 29.501 — Guaratiba

Edn. Teleg.: EMBRAPATEC

Telef.: (021) 310-1353

Telex: (021) 33267-EBPA-BR

23000 — Rio de Janeiro — RJ

Tiragem: 1000 exemplares

Comitê de Publicações: José Gilberto Jardine
Ismênia Salignac de Souza Guimarães
Maria Ruth Martins Leão
Mauro Taveira Magalhães
Moacir Roberto Mazzari
Regina Celi Araujo Lago
Rejane Gontow Maron

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa
de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

Transesterificação de óleo de soja com diversos catalisadores alcalinos,
por Rosa Rabinovitci Szpiz e outros. Rio de Janeiro, EMBRAPA-CTAA,
1985.

11 p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 12).

1. Óleo de soja — Transesterificação. 2. Óleos vegetais — Tecnologia.
I. Szpiz, Rosa Rabinovitci, colab. II. Jablonka, Fany Hechtman, colab.
III. Lago, Regina Celi Araujo, colab. IV. Hartman, Leopold, colab. V. Tí-
tulo. VI. Série.

CDD 665.35

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	7
MATERIAL E MÉTODOS	8
RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
CONCLUSÃO	11
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM DIVERSOS CATALISADORES ALCALINOS

Rosa Rabinovitci Szpiz¹
Fany Hechtman Jablonka²
Regina Celi Araujo Lago³
Leopold Hartman⁴

RESUMO — Amostras de óleo de soja neutralizado e seco foram transesterificadas com etanol comercial a 99,5% na presença de quantidades equivalentes de hidróxido, metóxido, etóxido e gliceroxido de sódio como catalisadores. Com o uso dos três alcóxidos obteve-se a separação do glicerol formado durante a reação, o que não ocorreu com o uso de hidróxido de sódio. O rendimento de ésteres foi maior e a saponificação do óleo menor com o emprego de alcóxidos. O gliceroxido de sódio, como catalisador na transesterificação, apresenta vantagens econômicas e tecnológicas quando comparado com o hidróxido de sódio.

Termos de indexação: óleo de soja; alcóxidos de sódio; ésteres etílicos; transesterificação.

COMPARISON BETWEEN THE EFFICIENCY OF VARIOUS ALKALINE CATALYSTS FOR THE TRANSESTERIFICATION OF SOYA BEAN OIL WITH ETHANOL FOR USE AS FUEL

ABSTRACT — Samples of neutralized and dried soya bean oil were transesterified with commercial 99.5% ethanol in the presence of equivalent quantities of sodium hydroxide, methoxide, ethoxide and glyceroxide as catalysts. With the use of the three alkoxides there was separation of glycerol formed during the reaction, with no such separation in the case of sodium hydroxide. The use of the alkoxides produced a greater yield of esters and less saponification of the oil. Sodium glyceroxide as transesterification catalyst is from the economical and technological point of view more advantageous than sodium hydroxide.

Index terms: Soya bean oil; sodium alkoxide; ethyl esters; transesterification.

¹ Eng.^o Quím., M.Sc., EMBRAPA—Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agro-industrial de Alimentos (CTAA), Av. das Américas, 29.501, CEP 23000 Rio de Janeiro, RJ

² Quím., EMBRAPA—CTAA

³ Quím., M.Sc., EMBRAPA—CTAA

⁴ Eng.^o Quím., PhD, Consultor IICA, EMBRAPA—CTAA

INTRODUÇÃO

A transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol é comumente efetuada na presença de catalisadores alcalinos, dentre os quais o hidróxido de sódio é o mais usado devido ao seu preço (Formo 1954). O emprego deste catalisador na transesterificação é acompanhado pela separação do glicerol, se o meio for anidro. Na presença de pequenas quantidades de água a separação do glicerol não ocorre, ou seja, é incompleta.

Numa publicação recente, Kusy (1982) apresenta resultados de transesterificação de óleo de soja e girassol com etanol anidro, de acordo com os quais o metóxido e o etóxido de sódio produziram uma conversão de glicerídios em ésteres etílicos aproximadamente duas vezes maior do que uma quantidade equivalente de hidróxido de sódio.

Szpiz et al. (1984) desenvolveram no CTAA um método de transesterificação de óleos vegetais com etanol comercial a 99,5%, na presença de hidróxido de sódio, de acordo com o qual o glicerol formado, os sabões e o excesso de etanol são separados dos ésteres por adição de uma quantidade de glicerol.

O metóxido e o etóxido de sódio são reagentes relativamente caros, custando pelo menos três vezes mais do que o hidróxido ou do que o gliceróxido de sódio. Portanto, seu uso na transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis encarece o processo. Contudo, a produção de gliceróxido de sódio é simples, podendo ser preparado facilmente na fábrica, pelo aquecimento de NaOH e glicerol. Procurou-se comparar a atividade de hidróxido, metóxido, etóxido e gliceróxido de sódio na transesterificação de óleo de soja com etanol comercial a 99,5%, cujo preço é, aproximadamente, a metade do etanol absoluto, a fim de se verificar qual desses catalisadores é o mais eficiente em promover a reação na presença de pequena quantidade de água. Não se encontrou na literatura referência ao uso do gliceróxido de sódio como catalisador de transesterificação de óleos vegetais.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O óleo de soja bruto utilizado foi fornecido pela indústria e apresentou índice de acidez de 1,8. Foi neutralizado com solução aquosa de NaOH a 10%, lavado com água a 80°C e seco a vácuo à temperatura de 130°C.

Na transesterificação empregou-se hidróxido de sódio comercial.

O gliceróxido de sódio foi preparado segundo o método de Cross & Jacobs (1926), aquecendo-se quantidades equimoleculares de hidróxido de sódio pulverizado (20,0 g) e glicerol anidro (46,0 g) a 145°C até que a perda de água atingisse, aproximadamente, 9,0 g. O produto foi estocado em frasco hermeticamente fechado devido a sua higroscopicidade.

A solução de metóxido de sódio foi preparada dissolvendo-se 0,92 g de sódio em 8 mL de metanol anidro e diluindo-se com etanol a 99,5% para obter-se 80 mL de solução. Já a solução de etóxido de sódio foi obtida ao dissolver-se 0,92 g de sódio em 80 mL de etanol a 99,5%.

Métodos Analíticos

Os índices de acidez do óleo e dos ésteres etílicos foram determinados pelos métodos da American Oil Chemist's Society (1975). A presença de glicerídios parciais, triglicerídios e ácidos graxos foi detectada por cromatografia em camada delgada segundo Stahl (1969).

A dosagem do glicerol liberado durante a transesterificação foi efetuada com periodato de sódio, de acordo com o método descrito por Cocks & Rede (1966).

Transesterificação

Amostras de 100 g de óleo de soja neutralizado e seco foram colocadas em balões equipados com condensador e termômetro e transesterificadas adicionando-se:

- 40 mL de etanol a 99,5% (2 equivalentes) e 0,80g de NaOH pulverizado;
- 40 mL de etanol e 2,30 g de gliceróxido de sódio;
- 40 mL da mistura de etanol e metanol 9:1 contendo 1,08g de metóxido de sódio e
- 40 mL de etanol contendo 1,36g de etóxido de sódio.

Cada peso de catalisador correspondeu a uma quantidade de sódio igual a 0,46g.

As misturas foram aquecidas em banho-maria, com agitação magnética até 50°C e mantidas nesta temperatura durante 1h, sendo depois transferidas para funil de separação e deixadas em repouso durante 2h. Após acidificação com ácido sulfúrico a 10%, a fase inferior foi transferida para balão volumétrico de 500 mL e os ésteres etílicos (fase superior) foram lavados com água quente (80°C), a qual foi coletada no mesmo balão. Depois de completar o volume com água, a quantidade de glicerol liberado foi determinada numa alíquota de solução. O índice de acidez e a pureza dos ésteres etílicos foram determinados seguindo metodologia já mencionada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O uso de metóxido, etóxido e gliceróxido de sódio na transesterificação de óleo de soja resultou na separação de glicerol depois do resfriamento das amostras, o que não foi observado no caso do hidróxido de sódio. As quantidades de glicerol formadas durante a reação e os índices de acidez dos ésteres etílicos obtidos são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1 — Glicerol liberado e índice de acidez dos ésteres etílicos obtidos durante transesterificação de óleo de soja com diversos catalisadores.

Óleo	Catalisador	Etanol a 99,5%	Glicerol formado*	Índice de Acidez ésteres após acid. mgKOH/g	Separação de Glicerol
g	g	mL	%		
100	0,80 NaOH	40	85,0	10,6	—
100	1,08 NaOMe	40	93,3	7,3	+
100	1,36 NaOEt	40	95,8	8,5	+
100	2,30 NaOC ₃ H ₇ O ₂	40	93,6	8,7	+

* Calculado sobre o teórico

Assim, os três alcóxidos produziram uma transformação de glicerídios em ésteres mais completa do que o hidróxido de sódio, embora a diferença não fosse tão grande como relatado por Kusy (1982), que obteve 47% de conversão com o uso de hidróxido de sódio e de 78 a 96% de conversão com alcóxidos de sódio. A saponificação do óleo foi menor no caso dos alcóxidos, isto é, de 3,6 a 4,3%, enquanto no caso do NaOH foi de 5,3%. Tais resultados foram confirmados por cromatografia em camada delgada (Tabela 2).

TABELA 2 — Conteúdo de glicerídios e ácidos graxos nos ésteres etílicos.

Catalisador	Monoglic- erídios	Diglice- rídios	Triglice- rídios*	Ácidos graxos livres (18:1)**
NaOH	+++	++	1%	5,3
NaOMe	+	+	1%	3,7
NaOEt	+	+	1%	4,3
NaOC ₃ H ₇ O ₂	+	+	1%	4,4

* Estimado por comparação com padrão

** Calculado a partir do índice de acidez

Tendo-se em vista que a maior saponificação do óleo afetou o rendimento em ésteres, foi conduzida uma série de transesterificações com gliceróxido de sódio a temperaturas abaixo de 50°C. A Tabela 3 demonstra, porém, que isto resultou em menor rendimento de glicerol sem, no entanto, reduzir significativamente o grau de saponificação.

TABELA 3 — Influência da temperatura na transesterificação de óleo de soja com etanol a 99,5%, catalisada por gliceróxido de sódio.

Óleo de Soja g	Catalisador g	Temperatura C	Glicerol formado %	Índice de acidez dos ésteres	Separação de Glicerol
100	2,30	50	93,6	8,7	+
100	2,30	40	90,5	7,8	+
100	2,30	30	89,0	7,9	+
100	2,30	25	79,9	7,8	+ (lenta)

Observação: O volume de etanol usado foi constante e igual a 40 mL.

A temperatura de 50°C é, portanto, preferível. Por outro lado, o aquecimento gradual da amostra até atingir 50°C provou ser essencial, porque o aquecimento rápido da mistura reacionante inibe a separação de glicerol.

CONCLUSÕES

Com base nas experiências acima relatadas, do ponto de vista econômico, o uso de gliceroxido de sódio ao invés de hidróxido de sódio parece ser vantajoso para a produção de ésteres etílicos para fins combustíveis. O uso de gliceroxido de sódio permitiria a utilização de etanol comercial a 99,5% sem prejudicar a recuperação de glicerol, um valioso subproduto da reação. A conversão de glicerídeos em ésteres, com este catalisador e etanol a 99,5%, é igual ao que se obtém com hidróxido de sódio e etanol absoluto, como observado por Szpiz et al. (1984). O uso de gliceroxido de sódio como catalisador apresenta uma alternativa do método de Szpiz et al. (1984) ou ambos os procedimentos podem ser aplicados juntos.

É de prever-se, ainda, que o comportamento dos catalisadores na transesterificação de óleo de soja seja o mesmo para outros óleos vegetais, com base nos resultados obtidos na transesterificação de outros óleos (Szpiz et al. 1984).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. *Official and tentative methods*. Champaign, 1975.
- COKS, L.V. & REDE, C. Van. *Laboratory handbook for oil and fat analysts*. London, Academic Press, 1966. p. 404.
- CROSS, C.F. & JACOBS, J.M. New method for the preparation of alkali glyceroxides, *J. Soc. Chem. Ind.*, 45: 320T-1T, 1926.
- FORMO, M.W. Ester reactions of fatty materials, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31 (11):548-59, 1954.
- KUSY, P.F. Transesterification of vegetable oil for fuels. In: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLANT AND VEGETABLE OILS AS FUELS*, Fargo, North Dakota, 1982. *Proceedings*. St. Josep, Michigan, American Society of Agricultural Engineers, 1982. p. 127-37.
- STAHL, E. *Thin-layer chromatography*. New York, Springer Verlag, 1969.
- SZPIZ, R.R.; JABLONKA, F.H.; PEREIRA, D.A. & HARTMAN, L. Transesterificação de óleos vegetais para fins combustíveis. Rio de Janeiro, EMBRAPA-CTAA, 1984. 22 p. (EMBRAPA-CTAA. Boletim de Pesquisa, 8).