

PARÂMETROS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA COM ÓLEO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A. L. Lima¹, A. P. Lima¹, F. M. Portela¹, D. Q. Santos¹, W. B. Neto¹ e
M. G. Hernández-Terrones^{1*}, J. D. Fabris²

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, 38400-902 Uberlândia, Minas Gerais

²Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais,
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais

Resumo: Foram avaliados, a partir de um delineamento estatístico de um conjunto de ensaios experimentais, os efeitos (i) do tempo; (ii) da velocidade de rotação; (iii) da razão etanol:triglicerídeos; (iv) do tipo e (v) da quantidade do catalisador e (vi) da temperatura da reação de transesterificação de triglicerídeos do óleo de milho com etanol. A magnitude do efeito devido a cada fator, individualmente, afetou o rendimento, em biodiesel, da reação, na seguinte ordem decrescente de efeito (desconsiderando-se o sinal algébrico): quantidade de catalisador > razão molar > tipo de catalisador > velocidade de rotação > tempo > temperatura. Avaliaram-se, também, as interações estatísticas entre as variáveis e suas correlações com os fatores principais da reação.

Palavras-chave: quimiometria; bioenergia; biocombustível; biodiesel.

Introdução

A intensa busca, sobretudo nos tempos mais recentes, por combustíveis alternativos de fontes renováveis, a partir da biomassa, tem suscitado o planejamento de pesquisas científicas de inspiração tecnológica, mais dirigidas à identificação de novas oleaginosas, da flora nativa, ou à melhoria do aproveitamento de culturas agrícolas tradicionalmente cultivadas, com potencial econômico, como fonte de óleo, para a produção industrial de biodiesel [1],[2]. O programa governamental brasileiro, em amplas escalas de planejamento, tanto geográfico quanto em metas, recomenda e suporta os esforços, por investimentos material, financeiro e de especialistas, na geração de inovações, para uso em processos industriais de produção de biocombustíveis [3]-[6].

Entre outras características favoráveis, o biodiesel é um combustível com biotoxicidade

razoavelmente tolerável, de resíduos de combustão com impacto ambiental menor do que o diesel de petróleo e de fonte renovável, no sentido de que pode ser produzido a partir da biomassa, especificamente de resíduos de óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas [7]-[9]. Quimicamente, biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeias longas, que incluem, por exemplo, ácidos láurico, esteárico, oléico, palmítico (Tabela 1). O processo químico da conversão de óleos vegetais em biodiesel envolve reações de transesterificação, metílica ou etílica, de triacilglicerídeos, para se obterem ésteres metílicos ou etílicos, como produtos, e glicerol, como co-produto [10]-[13]. Óleos de diferentes fontes oleaginosas têm composições características em ácidos graxos, se considerados o tamanho das cadeias alifáticas, o número de ligações insaturadas, ou ramificações com outros grupos químicos funcionais, no arcabouço molecular.

Tabela 1. Estrutura e composição química dos ácidos graxos para óleo de milho [11], [14].

Ácido Graxo	Nomenclatura Química	Estrutura	Valor de Referência (massa%)
		C<14	< 0,3
Ácido araquídico	Eicosanóico	C20:0	< 1,0
Ácido behênico	Docosanóico	C22:0	< 0,5
Ácido eicosenóico	Cis-13-Eicosenóico	C20:1	< 0,5
Ácido esteárico	Octadecanóico (C18:0)	C18:0	0,5 - 4,0
Ácido lignocérico	Tetracosanóico	C24:0	< 0,5
Ácido linoléico (ômega 6)	cis-9, cis-12 octadecadienóico	C18:2	34,0 - 62,0
Ácido linolênico (ômega 3)	cis-9, cis-12, cis- 15 Octadecatrienóico	C18:3	< 2,0
Ácido mirístico	Tetradecanóico	C14:0	< 0,1
Ácido oléico (ômega 9)	Cis-9 octadecenóico	C18:1	24,0 - 42,0
Ácido palmítico	Hexadecanóico	C16:0	9,0 - 14,0
Ácido palmitoléico	Cis-9-Hexadecenóico	C16:1	< 0,5

As propriedades estruturais e químico-funcionais determinam diretamente a reatividade e as principais variáveis, que governam o processo químico-industrial de obtenção e a qualidade final do biodiesel. As estruturas dos ácidos graxos mais comuns estão simplificadamente listadas na Tabela 1.

O presente trabalho foi dedicado à avaliação da reação de transesterificação, em escala de bancada, sob condições controladas de algumas variáveis críticas de processo: (i) tempo; (ii) velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório; (iii) razão molar etanol:triglicerídeo; (iv) tipo de catalisador; (v) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo e (vi) temperatura, para obtenção de biodiesel etílico, a partir do óleo de milho, cuja composição média em ácidos graxos, da ref [14], é apresentada na Tabela 1.

Materiais e Métodos

Caracterização do óleo e do biodiesel

As propriedades índice de peróxido, índice de refração (25 °C e 40 °C), índice de saponificação, índice de acidez foram determinadas de acordo com as normas da American Oil Chemists Society [15]. O índice de umidade foi determinado segundo norma ASTM D-6304, utilizando-se titulador coulométrico de Karl Fischer modelo 831 KF. A massa específica foi determinada de acordo com a norma ASTM D-

4052, correspondente à norma ABNT NBR 14065, com densímetro DA-500-Kyoto. A viscosidade cinemática a 40°C foi determinada conforme normas ASTM D-445 e ASTM 446 e o ponto de fulgor conforme ASTM D-56. A estabilidade oxidativa foi analisada pelo método EN 14112, utilizando-se um equipamento Rancimat 743. O índice cetano foi calculado de acordo com a norma ASTM D-976.

Transesterificação etílica

Foi utilizado óleo comercial de milho, refinado, marca Liza, para uso doméstico, de embalagem de 900 mL, industrialmente processado pela Cargill Agrícola SA (Brasil). A composição em ácidos graxos do óleo é reportada na Tabela 1. Como objetivos centrais deste trabalho avaliaram-se os diversos parâmetros do processo de transesterificação, para os seguintes valores de variáveis: (i) tempo, 30 e 60 minutos; (ii) velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório, 100 e 200 rpm; (iii) razão molar etanol:triglicerídeo, 9:1 e 12:1; (iv) tipo de catalisador, hidróxido de sódio ou de potássio; (v) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo, 0,5 % e 1,5 % e (vi) temperatura, 35 °C e 55 °C. O catalisador foi adicionado ao etanol e a mistura foi agitada durante 5 minutos, antes de ser adicionado ao óleo de milho no meio reacional. Após a reação de transesterificação alcalina o sistema resultou em duas fases sendo a parte superior formada pelo biodiesel impuro e na parte inferior glicerina. O biodiesel foi removido da mistura

e em seguida foi lavado 2-3 vezes com água a 80 °C para remover impurezas presentes.

Planejamento Experimental

Para determinação das condições experimentais que possibilitem o aumento do rendimento na síntese de ésteres resultantes da reação de transesterificação, foi realizado um planejamento experimental fatorial fracionário, em duplicata. A opção utilizada no experimento foi 26-2, que é muito interessante para uma investigação, reduzindo o número de ensaios. Este planejamento não é completamente saturado, não misturando efeitos principais com 1°

Tabela 2. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do óleo de milho no planejamento experimental.

	Níveis	
	-1	+1
Tempo (minutos)	30	60
Velocidade de rotação (rpm)	100	200
Razão molar	9:1	12:1
Porcentagem de Catalisador	0,5 %	1,5 %
Tipo de Catalisador	KOH	NaOH
Temperatura (°C)	35	55

ordem, o que garante a confiança nos cálculos dos efeitos das variáveis na resposta analisada, sem perda na qualidade estatística das informações. A Tabela 2 apresenta os valores usados em cada nível das variáveis estudadas.

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química do óleo:

A qualidade do óleo de milho é descrita em termos da suas propriedades físico-químicas. Os valores correspondentes são mostrados na tabela 3.

Parâmetros da Transesterificação

Na Tabela 4, são mostrados os valores de rendimento obtidos a partir dos ensaios em duas repetições, conforme a matriz do planejamento 26-2, onde os valores +1 e -1 correspondem, respectivamente, aos níveis alto e baixo.

Na Figura 1, é mostrado o gráfico de Pareto para as variáveis operacionais, em que se pode observar os efeitos principais, negativos, no sentido de que diminuem o rendimento da reação, para tipo de catalisador, concentração do catalisador e razão molar álcool:triglicerídeo, na amplitude de valores em estudo. De outro lado, observa-se o efeito positivo para velocidade de rotação, tempo e temperatura.

Tabela 3. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de milho.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	Desvio Padrão	ASTM	ABNT	EN/ISO
Índice de Peróxido	meq kg ⁻¹	1,2	0,3	-	-	-
Índice de Refração (25)		1,4720	0,0006	-	-	-
Índice de Refração (40)		1,4670	0,0006	-	-	-
Índice de Saponificação	KOH, mgg ⁻¹	190	3	-	-	-
Índice de Acidez	mg de KOH/ g	0,118	0,003	NBR 14448	D-664	EN 14104 (10)
Umidade	mg/Kg	733	15	-	D-6304	EN ISO 12937
Massa específica	Kg/m ³	918,5	0	NBR 7148 NBR 14065	D-1298 D-4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	34,0	0,2	NBR 10441	D-445	EN ISO 3104
Estabilidade Oxidativa	Horas	10,23	0,06	-	-	EN 14112 (10)

Tabela 4. Matriz de códigos (significados: -1 = nível baixo; 1 = nível alto) de delineamento experimental para testes de condições da reação de transesterificação etílico do óleo de milho, no planejamento 2^{6-2} , com a resposta em rendimento em massa do processo. Para os valores atribuídos a cada nível das variáveis estudadas na transesterificação, referir-se à tabela 4. (Rendimento dado pela massa do produto da transesterificação, na razão estequiométrica).

Ensaio	Tempo	Rotação	Razão molar	Tipo de Catalisador	Concentração catalisador	Temperatura	Rendimento, % Média
1	-1	-1	-1	1	1	1	27,27
2	-1	-1	-1	1	-1	-1	92,88
3	-1	-1	1	-1	-1	1	96,18
4	-1	-1	1	-1	1	-1	3,14
5	-1	1	-1	-1	-1	1	96,13
6	-1	1	-1	-1	1	-1	85,47
7	-1	1	1	1	-1	-1	95,83
8	-1	1	1	1	1	1	~0
9	1	-1	-1	-1	1	1	87,14
10	1	-1	-1	-1	-1	-1	94,40
11	1	-1	1	1	1	-1	0,00
12	1	-1	1	1	-1	1	91,37
13	1	1	-1	1	1	-1	49,64
14	1	1	-1	1	-1	1	91,53
15	1	1	1	-1	-1	-1	82,00
16	1	1	1	-1	1	1	55,88

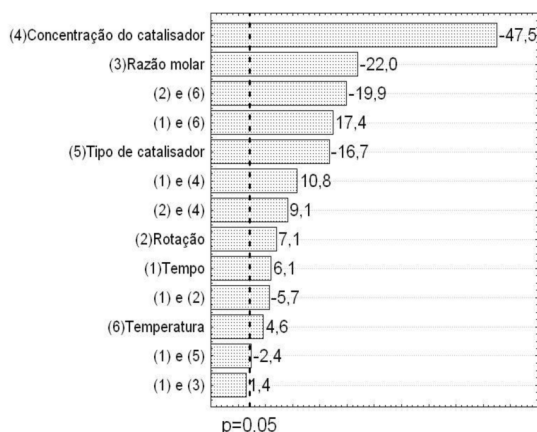


Figura 1. Gráfico de Pareto resultante do tratamento estatístico-experimental fatorial fracionado, referente aos efeitos de cada fator, no rendimento da reação de transesterificação.

A ordem de significância encontrada para os efeitos dos fatores de processo, para a reação de transesterificação do óleo de milho, independentemente do sinal algébrico, é a seguinte: concentração do catalisador > razão molar > tipo de catalisador > velocidade de rotação > tempo > temperatura. Na figura 2, é mostrado o gráfico de dispersão, do que se pode notar uma boa aproximação dos dados a um comportamento de distribuição normal dos resíduos.

O modelo químico-reacional capaz de explicar os comportamentos observados, para os fatores estudados, requer pressupor que: a produção do alcóxido no meio reacional da transesterificação tende a aumentar a proporção de ácidos graxos livres, por reversão do processo e hidrólise do éster formado [16], pela presença de água.

(i) os catalisadores homogêneos alcalinos, nas concentrações de 0,5 massa% e 1,5 massa%, em relação à massa do óleo, ativam, competitivamente, as

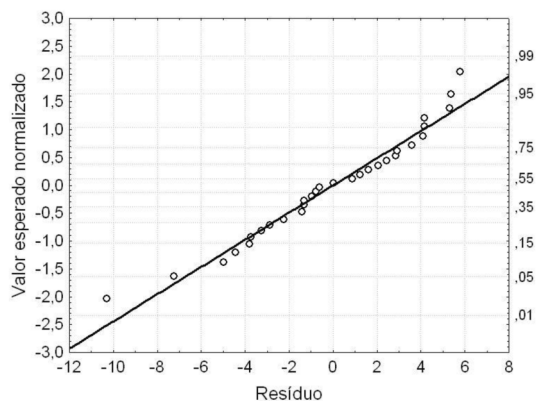


Figura 2. Gráficos de resíduo resultantes do tratamento estatístico-experimental fatorial fracionado, referente aos efeitos de cada fator, no rendimento da reação de transesterificação.

reações de saponificação, que é relativamente mais rápida, em razão da disponibilidade de ácido graxo livre, no meio, e de transesterificação. Além disso, registra-se que a mudança da concentração de 0,5 massa% para 1,5 massa% resultou em decréscimo do rendimento da transesterificação;

(ii) o aumento do rendimento, em produção do éster, com o tempo revela que o patamar de equilíbrio começa depois de 60 min de reação;

(iii) o aumento da eficiência na produção de éster com o aumento da velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório, em que se dá o processo, de 100 rpm para 200 rpm, apenas confirma o efeito mecânico sobre a dinâmica de difusão e de colisões entre as espécies reativas, no meio líquido;

(iv) a estequiometria da reação de transesterificação requer 3 moles de álcool por 1 mol de triglicerídeo, para se obterem 3 moles de éster e 1 mol de glicerina. Neste trabalho, foram usadas duas razões molares e verificou-se que ao se incrementar a razão álcool:triglicerídeo, de 9:1 para 12:1, ocorreu diminuição do rendimento em éster, certamente devido à formação de emulsão no meio;

(v) os catalisadores alcalinos homogêneos, mais comuns, são hidróxido de sódio (para gerar o alcóxido de sódio, pela mistura com o álcool) ou hidróxido de potássio (para gerar o alcóxido de potássio, pela mistura com o álcool). No processo de transesterificação, deste trabalho, foram usados ora NaOH ora KOH, para produção do etóxido *in situ*. O catalisador que propiciou o maior rendimento foi o KOH, observando-se que, quando comparado com o NaOH a diferença de rendimento foi estatisticamente

significativa ao nível de 95% de confiança;

(vi) o fato de o aumento da temperatura de 35 para 55 °C aumentar o rendimento da reação implica, termodinamicamente, que a transesterificação seja endotérmica, no sentido da formação do éster.

Os efeitos por interação dos fatores (1) e (2), (1) e (5) e (1) e (3) foram menores do que os de suas variáveis principais, no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

A interação (2) e (6) é significativa e negativa, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz à diminuição do rendimento da reação. Já as interações (1) e (6), (1) e (4) e (2) e (4) são significativas e positivas; causam, pois, aumento do rendimento da reação, se obedecidas as tendências de cada um dos efeitos principais.

Da comparação dos sinais e das magnitudes dos efeitos das interações (1) e (6) e (2) e (6), o aumento do rendimento da reação de transesterificação acompanha as condições de mais alta temperatura e menor velocidade de rotação do balão, das duas testadas, para minimizar o efeito destrutivo da interação (2) e (6) e favorecer o da interação (1) e (6). Fixar-se a velocidade de rotação em nível mais baixo aponta também à economia de consumo de energia, para o processo, que pode, em alguma extensão, compensar aumento de insumo correspondente ao aumento do tempo de reação.

Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico de milho

Considerando o bom rendimento da transesterificação alcalina etílica do óleo de milho, foi escolhida a amostra obtida através do ensaio 10 (Tabela 4), com as seguintes variáveis de processo: tempo, 60 minutos; velocidade de rotação, 100 rpm; razão molar, 9 etanol:1 triglicerídeo; tipo de catalisador, hidróxido de potássio, concentração do catalisador, 0,5 % e 35 °C para a temperatura da reação. A Tabela 5 resume as propriedades físico-químicas do produto. Como pode ser observado,

as propriedades deste biocombustível são próximas às das comumente obtidas para biodiesel de matéria primas convencionais, como pinhão-manso, soja, canola e girassol [[17]-[20]].

Conclusões

As variáveis (i) tempo; (ii) velocidade de rotação do balão do evaporador rotatório; (iii) razão

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo de milho e normas equivalentes para determinação.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	Limite	ABNT	ASTM	EN/ISO
Índice de Saponificação	mg KOH/ g	58	-	-	-	-
Índice de Acidez	mg de KOH/ g	0,60	0,50	NBR 14448	D-664	EN 14104 (10)
Índice de Cetano		51,5	anotar	D-613	D-613, D-6890	EN 5165
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	6,0	3,0-6,0	NBR 10441	D-445	EN ISO 3104
Estabilidade Oxidativa	h	7,75	6			EN 14112 (10)
Ponto de Fulgor	°C	180	100,0	NBR 7974	D-56	EN ISO 3679

molar etanol:triglicerídeo; (iv) tipo de catalisador; (v) proporção do catalisador, em relação à massa do óleo e (vi) temperatura, para obtenção de biodiesel etílico, são significativamente relacionadas ao rendimento da reação, medido em produtos da transesterificação etílica, a partir do óleo de milho. As variáveis operacionais, para as quais se observaram efeitos principais, negativos, no sentido de que diminuem o rendimento da reação, foram (i) tipo de catalisador; (ii) concentração do catalisador e (iii) razão molar álcool:triglicerídeo. De outro lado, observa-se o efeito positivo para (i) velocidade de rotação; (ii) tempo e (iii) temperatura.

A ordem decrescente da magnitude do efeito observado, na faixa de valores de investigação, para cada um desses fatores, é diferente, em termos do rendimento, na transesterificação: concentração do catalisador > razão molar > tipo de catalisador > velocidade de rotação > tempo > temperatura.

É interessante destacar que tendência de efeito das variáveis principais é, em alguns casos, alterada, ou mesmo invertida, quando se consideram interações de duplas de fatores, sobre o rendimento da reação de transesterificação.

Como 80% do custo de produção do biodiesel estão relacionados à fonte de oleaginosa e o restante aos demais componentes de custo, incluindo insumos de energia, catalisador, mão de obra e outros, o domínio da ponderação da contribuição de cada fator intrínseco do processo, contribui para se programar estratégias de minimização de custos e de maximização do rendimento industrial.

Agradecimentos

Trabalho financeiramente apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG; projetos APQ-6925-3.08/07, APQ-02356/08 e PPM-00217-08) e pelo CNPq.

Referências

- [1] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; J. Biosci. Bioeng. 2001, 92, 405.
- [2] Demirbas, A.; Progress in Energy and Combustion Science 2007, 33, 1.
- [3] Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; Energy Policy 2007, 35, 5393.
- [4] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. M.; Wolf, C. R.; Quím. Nova 2007, 30, 667.
- [5] Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Lião, L. M.; Ferreira, A. G.; Talanta 2008, 77, 593.
- [6] Patil, P. D.; Deng, S.; Fuel 2009, 88, 1302.
- [7] Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; Renewable and Sustainable Energy Rev. 2007, 11, 1300.
- [8] Fangrui, M.; Hanna, M. A.; Bioresour. Technol. 1999, 70, 1.
- [9] Singh, S. P.; Singh, D.; Renewable and Sustainable Energy Rev. (2009), doi:10.1016/j.rser.2009.07.017.
- [10] Dadboud, M. J.; Bronzel, J. L.; Quim. Nova 2009, 32, 776.
- [11] Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Renewable and Sustainable Energy Rev. 2006, 10, 248.
- [12] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Quim. Nova 2005, 28, 19.
- [13] Quintella, C. M.; Teixeira, L. S. G.; Korn, M. G. A.; Neto, P. R. C.; Torres, E. A.; Castro, M. P.; Jesus, C. A. C.; Quim. Nova 2009, 32, 793.
- [14] http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm, acessada em Outubro 2009
- [15] Firestone, D.E., et. al., Official Methods and Recommended Practices of The American Oil Chemists' Society, 6th ed., AOCS Press, Illinois. 1997.
- [16] Demirbas, A.; Energy Conversion and Management 2009, 50, 14.
- [17] Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N.; Fuel 2008, 87, 2355.
- [18] Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; Oliveira, L. G.; Energy Fuels 2006, 20, 2262.
- [19] Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z.; Biomass and Bioenergy 2009, 33, 449.
- [20] Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; Bioresour. Technol. 2001, 80, 53.