

RESUMO

Suzana Pedroza da Silva: Estudo Cinético da Transesterificação de Oleaginosas na Produção de Biodiesel. Doutorado em Engenharia Química. Orientador: Dsc. César Augusto Moraes de Abreu. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Outubro de 2009.

MOTIVAÇÃO

O biodiesel tem sido considerado uma alternativa importante para modificação da matriz energética, tanto para veículos automotivos que utilizam motores do ciclo Diesel quanto para motores estacionários. O grande volume de publicações demonstra bem esse interesse. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as variáveis do processo na produção do biodiesel, incluindo a influência da temperatura, relação mássica óleo:álcool, catalisador, velocidade de agitação e as naturezas da matéria prima; bem como estudar a cinética das condições ótimas de reação para cada matéria prima. A operação do processo de fabricação do biodiesel será feito por transesterificação alcalina, empregando catálise homogênea, quantificando-se o efeito de cada variável sobre os rendimentos em biocombustível. Os processos serão executados segundo as rotas metílica e etílica, recorrendo-se às transformações dos óleos de soja, girassol, algodão, pinhão manso e de óleo residual de soja. As reações serão realizadas em reator de vidro com isolamento térmico, procedendo-se aquecimento com auxílio de sistema de circulação de água aquecida através da camisa de isolamento do reator. A temperatura da água será controlada com auxílio de um controlador digital de temperatura e para a circulação do líquido. Manter-se-á a agitação dos meios de reação via sistema provido de um tacômetro. Um planejamento fatorial vem sendo elaborado para otimização do número de experimentos, operando-se com as temperaturas de 30 °C, 60 °C e 80 °C; hidróxido de sódio como catalisador, três relações mássicas e três velocidades de agitação para as diferentes oleaginosas. Os produtos finais dos processamentos serão analisados por cromatografia gasosa, com separação em coluna capilar de polietilenoglicol (comprimento 30 m, diâmetro 0,53 mm, espessura do filme 0,1 µm) e detector de ionização de chama. O estudo cinético será feito por perfis temporais nas condições ótimas de operação para cada oleaginosa e então proposto um modelo cinético. Em experimentos prévios, realizou-se a produção do biodiesel por transesterificação alcalina, empregando o hidróxido de sódio como catalisador. Seguiu-se a rota metílica, recorrendo-se às transformações dos óleos de soja. As reações foram realizadas em balão de vidro com fundo chato e, com isolamento térmico sob agitação magnética e controle de temperatura via termopar. A partir do óleo de soja, pela rota metílica, os rendimentos dos ésteres formados foram quantificados, significando, a 30 °C: rendimento de 98,3 % em 57,8 % de pureza apresentando um rendimento real de 57,7 %; a 60 °C: rendimento de 98,0 % em 57,4 % de pureza apresentando um rendimento real de 56,3 %; a 80 °C: rendimento de 98,0 % em 61,3 % de pureza apresentando um rendimento real de 59,6 %. Os resultados desse primeiro grupo de experimentos conduziram à conclusão de que a influência da temperatura, na faixa de 30 a 80 °C, é desprezível, posto que as diferenças entre os rendimentos encontrados nas três temperaturas foram estatisticamente insignificantes, considerando-se o nível de significância de 5 %. Os experimentos com as outras oleaginosas,

adicionando-se a rota etílica, estão sendo realizados a fim de se obter uma comparação, considerando a influência da temperatura para os sistemas propostos.

OBJETIVO

O mercado do petróleo já foi marcado por várias crises, logo a necessidade de diminuir a dependência do petróleo e investir no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia que contribuam para o desenvolvimento sustentável.

As matérias-primas do biodiesel são os óleos vegetais e gorduras, também chamados de triglicerídeos ou triacilgliceróis, que ao reagir com um álcool (em geral o metanol) é levado a éster alquílico (o biodiesel) e glicerol.

O uso do biodiesel traz uma série de benefícios associados à redução dos gases de efeito estufa, e de outros poluentes atmosféricos, tais como o enxofre, além da redução do consumo de combustíveis fósseis. Porém, no processo de fabricação, resíduos e subprodutos são gerados, mas quando adequadamente geridos, podem contribuir para própria da produção de biodiesel.

A utilização de combustíveis fósseis influencia negativamente a qualidade e o equilíbrio do meio-ambiente. Dois exemplos corriqueiros desse problema são os altos índices de poluição dos grandes centros urbanos e o derramamento de petróleo no mar. Ambos causam um grande impacto negativo no eco-sistema regional. As altas emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOX) e dióxido de enxofre (SO₂) são apontadas como principais causadoras das chuvas ácidas, extremamente prejudiciais às florestas, lavouras e animais. Além disso, esses combustíveis fósseis possuem uma taxa de emissão de CO₂ muito alta, fator diretamente relacionado com o problema do efeito estufa e suas conseqüências (aumento da temperatura global, derretimento das calotas polares, desequilíbrio ecológico, entre outros).

No entanto, é necessário investimento para o desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos que forneçam informações qualitativas e quantitativas confiáveis, tanto do processo de obtenção quanto do biodiesel, inclusive para que atenda às normas da ANP. Um exemplo é o uso do metanol, um produto tóxico derivado do gás natural, que eleva o custo de produção e não faz do biodiesel um combustível tão “biorenovável” assim. Há estudos que ao invés do metanol usaram etanol da cana-de-açúcar, um ingrediente renovável, mais a lipase (enzima na função do catalisador), porém com a lipase não baixou os custos já que não é produzida no Brasil. Além disso, estudos relacionados à cinética das reações e aos fatores que afetam o processo ainda não foram bem esclarecidos.

É neste sentido que a essa pesquisa se torna imprescindível. O Brasil ter disponível grandes áreas para plantio de diversas oleaginosas, ser um grande produtor de álcool etílico e a necessidade de se conhecer a cinética da reação de transesterificação do processo de obtenção do biodiesel, a partir de uma rota economicamente mais viável.

A presente pesquisa visa avaliar a importância das diversas variáveis que controlam o processo de produção de biodiesel e selecionar as condições ótimas, para em seguida realizar o estudo cinético da reação de transesterificação, aplicando a diferentes oleaginosas. E, mais especificamente, realização da produção do biodiesel a partir de várias matérias primas disponíveis por rota metílica e etílica; alteração de cada uma das variáveis durante a reação de esterificação, para avaliação do rendimento; estudo cinético para cada experimento que caracterize uma variável estudada e; seleção de uma metodologia, com avaliação dos custos associados, para produção de biodiesel como rotina.

APLICAÇÃO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é inviável por apresentar, principalmente alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado, alta acidez e altos índices de ácidos graxos livres que acarretam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta com uma formação de goma devido à oxidação do óleo; polimerização durante combustão e estoque (Dorado et al., 2003). Uma combustão incompleta do óleo vegetal pode ocasionar depósitos de carbono nos pistões e aquecimento do motor. Sua alta viscosidade pode entupir as vias de acesso do combustível no motor e ocasionar problemas na partida.

Uma das alternativas para esses problemas é a transformação de óleos e gorduras em ésteres de cadeia mais curta, reduzindo significativamente a viscosidade dos óleos vegetais, ou ainda diluição, microemulsificação com metanol ou etanol (Nascimento, 2001). Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples e promove a obtenção do biodiesel (mono-alquil éster de ácidos graxos), cujas propriedades são similares às do óleo diesel (ZHANG et al., 2003).

Soranso (2006) realizou testes com diferentes proporções da mistura diesel e biodiesel em tratores, e concluiu que essa mistura influencia no consumo horário volumétrico, consumo horário ponderal, consumo específico e consumo de combustível por área trabalhada; mas que a mistura biodiesel metílico e etílico 50 % não limita o funcionamento do motor. Para o B100, apresentou um aumento de 15,5 % do consumo horário volumétrico, 18,1 % no consumo horário ponderal, 18 % no consumo específico e 16 % no consumo de combustível por área trabalhada, em relação ao B0. Outras variáveis de desempenho do motor não foram influenciadas.

A tabela 1 resume uma pesquisa realizada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA) junto ao Banco de Cooperação Internacional do Japão (JBIC), em 2006, problemas causados pelo uso do biodiesel em motores diesel no Brasil (Tabela 1).

Tabela 1 - problemas causados pelo uso do biodiesel em motores diesel no Brasil.

Problemas no Processo de Produção e Uso de Biodiesel		
Característica	Efeito	Problema
Metanol livre	Corrosão do alumínio e zinco	Danificação da peça
H ₂ O livre e dissolvido	Transformação do biodiesel em gordura, corrosão, contaminação por microrganismos	Entupimento do filtro, danificação/travamento da peça
Glicerina livre	Corrosão de metais não ferrosos, adesão de sedimento nas partes das fibras da celulose	Entupimento do filtro, danificação da peça e adesão de sedimento
Características Físicas e Químicas do Combustível		
Característica	Efeito	Problema
Constituição química do éster	Efeitos sobre borrachas e plásticos	Vazamento de Combustível
Alta viscosidade	Elevação da pressão de injeção	Redução da longevidade da peça
Alta viscosidade em baixas temperaturas	Elevação parcial da temperatura, aumento da carga sobre a peça e necessário aquecimento no inverno	Travamento da bomba de injeção e insuficiente pulverização
Poder de combustão	Redução de potência	Não apresenta defeito, mas ocorre mau funcionamento
Instável à Deterioração e Oxidação		
Característica	Efeito	Problema
Elementos ácidos, corrosivos como ácido fórmico e ácido acético	Corrosão de metais	Corrosão e deterioração
Polímeros	Sedimentação de matéria	Entupimento de filtro

Fonte: MAPA; JBIC. 2006.

O biodiesel é um combustível menos poluente que o petrodiesel (diesel tradicional). Apesar de também haver emissão de CO₂, estudos apontam índices de emissão de CO₂ até 80 % menores em relação ao diesel de petróleo, praticamente todo o CO₂ emitido da queima, no motor, consegue ser capturado pelas plantas e utilizado por estas durante o seu crescimento e existência, o que o torna uma opção não agressiva ao meio-ambiente. Logo, devem assumir papel crescente na matriz energética mundial como estratégia de alta prioridade para o país, principalmente com rota ética considerando que o Brasil é o maior produtor de álcool de cana (etanol) do mundo, além de ser o segundo maior consumidor e produtor de óleo de soja (DABDOUB, 2003).

O biodiesel é um combustível de queima limpa obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, o qual possui como principais vantagens ambientais o fato de ser renovável,

biodegradável e de baixa toxicidade. O que não quer dizer que não se deve preocupar com as principais formas de contaminação dos ecossistemas, já que se espera um aumento da comercialização do biodiesel. (GOMES, 2008)

RESULTADOS OBTIDOS

1. Procedimento experimental

Foram pesados aproximadamente 100 g do óleo de soja em balão de fundo chato e boca esmerilhada de 250 mL. O óleo foi previamente aquecido sob agitação magnética. Conectou-se à boca esmerilhada um condensador de bolas. Envolveu-se um termopar no balão de fundo chato. Isolou-se o reator com fibra de vidro (nos experimentos que necessitavam de calor) para que não houvesse dissipação de calor e ligou-se o aquecimento. Após a estabilização da temperatura desejada para reação, adicionou-se a solução de metóxido de sódio pela parte superior do condensador, mantendo por uma hora em refluxo, nos experimentos que necessitavam de calor e somente sob agitação nos experimentos realizados a temperatura de 30 °C. Foram estabelecidas as temperaturas de 30 °C, 60 °C e 80 °C. Os experimentos foram realizados com cinco repetições para cada temperatura.

Ao término do tempo da reação, deixou-se esfriar a amostra e transferiu-se a mesma para um funil de separação. Após 24 horas em repouso ocorreu a formação de duas fases. Removeu-se a parte inferior que contém o co-produto da reação (glicerol), além do óleo que não reagiu ou reagiu parcialmente (mono e di e triacilgliceróis). Ajustou-se o pH da camada superior (Biodiesel impuro) com ácido sulfúrico, até ficar neutro ao tornassol. Realizou-se uma única lavagem da fase superior com a solução saturada de cloreto de sódio para remoção de resíduos de glicerol, metanol e hidróxido de sódio. Filtrou-se o Biodiesel produzido e o mesmo foi armazenado em recipiente de vidro âmbar.

Após a conclusão de todas as reações, as amostras foram diluídas em hexano (40 mg em 5 mL), adicionando-se em seguida 1 mL desta solução a 1 mL da solução de heptadecanoato de metila em hexano (1 mg/mL). Esta mistura foi analisada por cromatografia a gás. O volume injetado no cromatógrafo foi de 2 µL para todas as amostras. As demais condições analíticas estão resumidas a seguir.



Figura 1 – (a) Etapa de decantação e de (b) filtração do processo de fabricação de biodiesel.

2. Condições cromatográficas

Foi utilizado para as análises cromatográficas um cromatógrafo a gás marca CG, modelo CG-MASTER, dotado de detector de ionização de chama; coluna capilar (megabore) de sílica fundida contendo um filme com 0,25 μm de polietilenoglicol (Carbowax 20 m), com 30 m de comprimento e 0,54 mm de espessura. A temperatura do detector foi ajustada para 200 °C e a do vaporizador para 150 °C. O forno da coluna recebeu a seguinte programação: 80 °C durante 3 minutos; subindo 10 °C/min até 175 °C, permanecendo nesta por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 200 °C, permanecendo por 5 minutos. A fase móvel foi o hidrogênio (5 mL/min), com uma razão de divisão (split) de 1/20.

3. Cálculo do rendimento

O cálculo do rendimento foi efetuado a partir da massa inicial do óleo (uma vez que o álcool foi adicionado em excesso), da massa de biodiesel obtida após a etapa de purificação e da pureza do produto. A pureza, por sua vez, foi determinada de acordo com a norma EN14103:2001, que utiliza o heptadecanoato de metila como padrão interno. A Figura 2 mostra o cromatograma do biodiesel produzido a partir do óleo de soja a 30 °C.

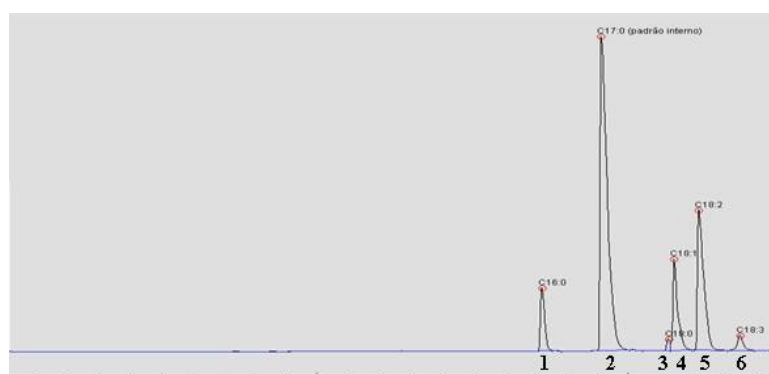


Figura 2 - Cromatograma do biodiesel produzido a partir do óleo de soja a uma temperatura de 30 °C, adicionado do padrão interno, C17:0. Condições: detector de ionização de chama; coluna capilar (megabore) de sílica fundida (Carbowax 20 m, 30 m, 0,54). Picos dos ésteres: 1- C16:0, 2- C17:0 (padrão interno), 3- C18:0, 4- C18:1, 5- C18:2, 6 - C18:3.

Para o cálculo estequiométrico, foi considerado o peso molecular médio do óleo de soja, baseado na sua composição centesimal, determinada por cromatografia, a partir da sua transesterificação pelo método analítico (Hartman e Lago, 1973). A amostra de óleo de soja empregada neste trabalho apresentou a composição centesimal mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido graxo	Teor (%)
Palmítico (C16:0)	14,38
Esteárico (C18:0)	2,43
Oléico (C18:1)	25,31
Linoleico (C18:2)	52,66
Linolênico (C18:3)	5,21

A partir desses teores foram encontrados os pesos moleculares médios do óleo de soja (881,11) e do correspondente biodiesel (279,04). A partir dos valores de pureza (determinada de acordo com a norma EN14103:2001), do peso molecular médio do óleo e do peso molecular médio do biodiesel foram então calculados o rendimento bruto e o rendimento real, de acordo com as relações apresentadas a seguir.

$$\text{Rendimento bruto: } R_{\text{bruto}} = 100 \times \frac{m_{\text{óleo}}}{PM_{\text{óleo}}} \div \left[3 \times \frac{m_{\text{biodiesel}}}{PM_{\text{biodiesel}}} \right] \quad \text{Rendimento real: } R_{\text{bruto}} \times \text{Pureza}$$

Resultados Prévios

Os rendimentos dos processamentos do óleo de soja via transesterificação alcalina, nas temperaturas pré-determinadas na proposta deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimentos e pureza em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Rendimento Bruto Média (%)	Pureza Média (%)	Rendimento Real Média (%)
30	98,3	58,7	57,7
60	98,0	57,4	56,3
80	98,0	61,3	59,6

A aplicação do teste F mostrou que os três conjuntos de experimentos foram igualmente precisos. Portanto, é correto aplicar o teste t para comparar as respectivas médias. O valor de F tabelado foi 6,4 (correspondente ao nível de significância de 5 %). Este valor foi muito superior aos valores encontrados para F calculado ao se comparar aos pares os três grupos de experimentos entre temperaturas (0,34 para 30 °C × 60 °C, 0,43 para 30 °C × 80 °C e 1,28 para 60 °C × 80 °C). Os valores de t calculado para a comparação entre as diferentes temperaturas foram então determinados (0,938 para 30 °C × 60 °C, 0,842 para 30 °C × 80 °C e 0,088 para 60 °C × 80 °C), encontrando-se também valores inferiores ao t tabelado, ao nível de significância de 5 % (2,776).

No presente trabalho foi considerado que o rendimento pode também receber influência de outros parâmetros, como a relação molar óleo/álcool, a velocidade de agitação, o tipo de catalisador, o tempo de reação. Mas, considerando que foram mantidas constantes tais variáveis, foi possível admitir que o teste t indicou que as diferenças entre os rendimentos médios dos experimentos realizados nas três temperaturas não são estatisticamente significativas. Consequentemente, não há necessidade de aquecimento para a reação de transesterificação do óleo de soja.

A montagem do reator encontra-se na fase final, está locado no Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) do Me. Alexandre Ricardo Pereira Schuler e, já foi testada a parte elétrica, hidráulica e o controle de aquecimento. Restando, de suma importância, o agitador com controle de rotação, além de algumas outras peças que já foram feitos os pedidos restando poucos dias para serem concluídas e entregues.

Primeiras Conclusões

Os resultados dos experimentos, avaliados via testes estatísticos, mostram que as diferenças entre os rendimentos encontrados em várias temperaturas no intervalo de 30 °C a 80 °C são desprezíveis. Portanto, o aumento da temperatura não apresenta melhoria significativa no rendimento real da reação, não se justificando o uso de aquecimento para a transesterificação do óleo de soja.

Referência Bibliográfica

DABDOUB, M. J. (2003). **Uso de novos combustíveis permitirá a redução das importações de diesel em no mínimo 33%**. Available: <<http://dabdoub-labs.com.br>>. Acessado em 02/02/2009.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIMÉNEZ, F. J. L. **Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine**. Energy Fuels, v.17, p.1560-1565, 2003.

GOMES, A. P. N., **Biodegradação de biodiesel soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos**. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2008.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids**. Laboratory Practice, vol. 22. Londres, p. 475-477, 1973.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; JBIC – Banco de Cooperação Internacional do Japão; **Estudo Prospectivo para Fomento de Biocombustíveis no Brasil**. 2006. Disponível em:<http://www.cogensp.com.br/publica.asp?id_tipo_doc=1>. Acesso em: 21/05/09.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P. R.; MAZZUCO, L. M. **Biotransformação de óleos e gorduras: utilização de lipases para obtenção de biocombustível**. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v.19, p.28-31, 2001.

SORANSO, A. M., **Desempenho dinâmico de um trator agrícola utilizando biodiesel destilado etílico e metílico**. Cascavel – PR, 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – PR. 2006.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES M. **Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technology Assessment**. Bioresource Technology, vol. 89, p. 1-16, 2003.