



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA: ESTUDO COMPARATIVO, ENTRE DIFERENTES CATALISADORES, NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EMPREGANDO-SE METANOL E ETANOL*

Simoni M. Plentz Meneghetti^{1,*}, Mario Roberto Meneghetti¹, Sandra Helena Vieira de Carvalho², João Inácio Soletti², Gilvan Epifânio Silva Lima¹, Eid Cavalcante da Silva¹, Daniel Ribeiro de Mendonça¹, Amanda Medeiros Costa¹, Caio César Silva Macedo³, Frederique Rosa e Abreu¹. (1) Departamento de Química - Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Rua Lourival de Melo Mota, s/n, Maceió, AL – smpm@qui.ufal.br; (2) Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Alagoas (UFAL) Rua Lourival de Melo Mota, s/n, Maceió, AL; (3) Departamento de Química - Universidade de Brasília (UnB), Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos os resultados preliminares, obtidos de experimentos de transesterificação do óleo de mamona em presença de metanol ou etanol, utilizando-se como catalisadores alcalinos homogêneos o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), e como catalisador alcalino heterogêneo, o carbonato de sódio (Na₂CO₃).

A análise destes resultados permite prever algumas tendências: o metanol mostrou-se um agente de alcóolise mais eficiente que o etanol e, em termos de conversão em biodiesel, os catalisadores mostraram a seguinte ordem de eficiência: NaOH > Na₂CO₃ > KOH.

INTRODUÇÃO

Visando a diversificação da matriz energética brasileira, o governo federal pretende concretizar a entrada do biodiesel no mercado nacional de combustíveis ainda em 2004. O objetivo é autorizar a utilização do biodiesel, em mistura ao diesel mineral (inicialmente B2), minimizando com isto as importações deste último, que representam hoje cerca de 9% do total consumido. Além desta diminuição de importações, o Programa Nacional do Biodiesel se reveste de um caráter de inclusão social, pois se prevê que a produção regionalizada de oleíferas incentive a agricultura familiar com geração de emprego e renda em regiões pouco desenvolvidas (como o semi-árido nordestino, por exemplo).

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais, por transesterificação ou por craqueamento térmico. Quando obtido por transesterificação, em presença de monoálcoois (normalmente metanol ou etanol), ele é constituído de ésteres (metílicos ou etílicos, respectivamente) de ácidos graxos [MA (1999)]. Por craqueamento térmico obtém-se, principalmente, uma mistura de hidrocarbonetos [SUAREZ (2004)].



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies que atuam como base de Brønsted, tais como metóxidos e hidróxido de sódio ou potássio e carbonatos de bário, cálcio ou estrôncio [BONDIOLI (2004); FREEDMAN (1984) e MA (1999)]. Trabalhos utilizando catalisadores que atuam como ácidos de Arrhenius também foram realizados [FREEDMAN (1984), MA (1999)]. Recentemente, estudos envolvendo catalisadores a base de metais, que apresentam sítios ácidos de Lewis, foram desenvolvidos e resultados bastante promissores foram obtidos [ABREU (2003), ABREU (2004) e MENEGHETTI (2003)].

Neste trabalho apresentamos os resultados preliminares, obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de mamona, empregando-se o metanol ou o etanol (como agentes de alcólise) na presença dos catalisadores alcalinos homogêneos (hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH)) ou heterogêneo (carbonato de sódio (Na₂CO₃)). Estes resultados mostram apenas uma tendência de comportamento e estudos detalhados estão sendo realizados em nosso grupo para, além de obter dados de repetibilidade dos testes, ampliarmos a gama de catalisadores empregada e otimizar as condições reacionais.

O interesse central de nosso trabalho é, afora obter o desempenho comparativo dos sistemas estudados, apresentar estes resultados na literatura científica, que disponibiliza poucos dados sistematizados envolvendo o sistema aqui estudado.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais: os catalisadores hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e carbonato de sódio (Na₂CO₃), foram adquiridos comercialmente no grau P.A. (Para Análise) e empregados como recebidos. O óleo de mamona (*ricinus communis*) utilizado foi exportação tipo 1 obtido da Bioleo-Bariri Comercial de Óleos Ltda. O etanol anidro e o metanol foram adquiridos da marca VETEC, com grau P.A..

Reação de transesterificação: todas as reações foram conduzidas em reator de vidro com agitação magnética, considerando-se a proporção molar óleo / álcool / catalisador de 1 / 6,35 / 0,16, nos tempos de reação pré-determinados. Numa reação típica em presença de NaOH, 0,356 g deste catalisador foi dissolvida em 20 mL de álcool e então adicionada a 50g do óleo de mamona. A reação foi conduzida na temperatura de refluxo do álcool. Quando se utilizou o catalisador carbonato de sódio, insolúvel no meio reacional, o mesmo foi colocado em suspensão no álcool e então adicionado ao óleo. Após o término da reação, não se obteve separação de fases. A mistura foi neutralizada com ácido fosfórico 5% e posteriormente lavada três vezes com salmoura e/ou água. As reações foram realizadas em uma via (estudos de repetibilidade dos testes estão em andamento).



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

Quantificação do biodiesel obtido: os ésteres obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa empregando um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com detector FID e uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042) de 30m, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 μm , operando entre 80 e 180°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando acetato de *n*-butila como padrão interno. Todas as amostras foram analisadas em três vias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de transesterificação, do óleo de mamona, foram conduzidas conforme os procedimentos experimentais apresentados. É importante salientar que o etanol e o metanol são completamente miscíveis no óleo de mamona, em qualquer proporção. Este comportamento é justificado pela estrutura química das espécies envolvidas. O óleo de mamona, que contém entre 85 a 90% de ácido ricinolêico (Figura 1), apresenta o comportamento de um álcool devido à presença de um grupamento hidroxila no carbono 12. Após a reação de transesterificação, independente do catalisador empregado, não se obteve separação de fase (entre biodiesel e glicerol), mesmo após 12 horas de repouso. Cabe ressaltar que problemas relacionados à separação de fases, durante a produção de biodiesel, já foram observados quando da utilização de catalisadores alcalinos homogêneos, por LIU (1994), BASU (1996), MA (1998) e KEIM (1945).

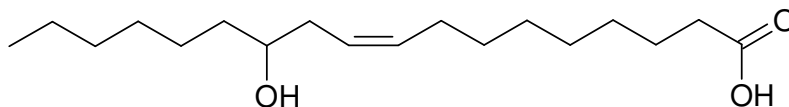


Figura 1: Estrutura do ácido ricinolêico

Outro aspecto importante é a necessidade de comparação, entre sistemas catalíticos, considerando relações mássicas molares entre os diversos componentes da reação, procedimento este que adotamos em nossos estudos.

Na Tabela 1 estão apresentados os experimentos realizados, as respectivas condições experimentais e conversão % em biodiesel.

Tabela 1: Resultados das reações de transesterificação

Experimento	Óleo	Álcool	Catalisador	Tempo de Reação (horas)	% Conversão em Biodiesel (a)
1	Mamona	MeOH	KOH	2	7,0
2	Mamona	EtOH	KOH	2	1,5
3	Mamona	EtOH	KOH	6	7,6



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

4	Mamona	EtOH	NaOH	6	19,0
5	Mamona	EtOH	Na ₂ CO ₃	6	15,5

EtOH = etanol; MeOH = metanol; KOH = hidróxido de potássio; NaOH = hidróxido de potássio; Na₂CO₃ = carbonato de sódio; (a) percentual em massa determinado por CG (cromatografia gasosa), utilizando acetato de *n*-butila como padrão interno.

Nas condições empregadas, o incremento do tempo de reação leva a um aumento de rendimento em biodiesel (testes 2 e 3) e é provável que, aumentando-se ainda mais o tempo de reação, consiga-se otimizar a eficiência reacional.

Como já observado em trabalhos anteriores, de FUKUDA (2001), empregando outros sistemas catalíticos e/ou outras condições reacionais, devido ao comportamento físico-químico das espécies envolvidas, a reação ocorre de maneira mais eficiente quando se utiliza o metanol como agente de alcóólise. Este efeito pode ser visualizado analisando-se os experimentos 1 e 2.

No gráfico da Figura 2, podemos observar a influência do tipo de catalisador na eficácia da reação de transesterificação do óleo de mamona com o etanol.

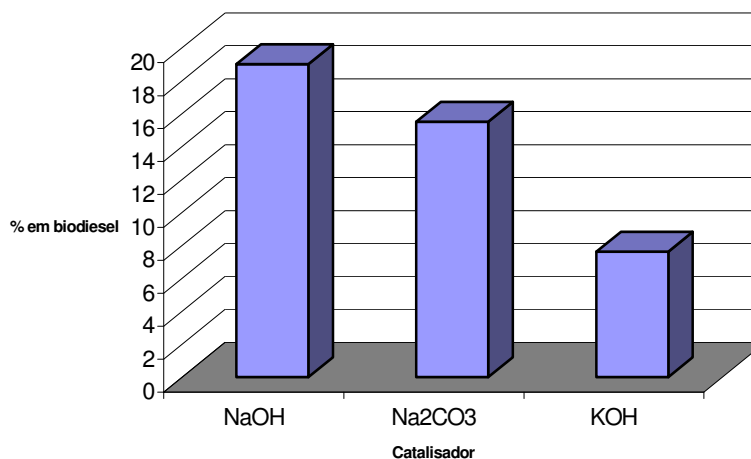


Figura 2: Transesterificação do óleo de mamona em presença de etanol (6 horas de reação).

Nas condições de reação estudadas, o NaOH mostra-se mais eficiente que o KOH (experimentos 3 e 4).

Quando a reação se processa em presença de carbonato de sódio, observa-se uma atividade importante. Este resultado é bastante promissor, pois o fato do carbonato ser um catalisador heterogêneo, traz vantagens em nível de manipulação em maior escala.

O mecanismo de atuação dos catalisadores NaOH e KOH é conhecido [ECKEY, (1956)], porém o comportamento mecanístico do carbonato de sódio, em reações de transesterificação, ainda não está completamente esclarecido. Segundo SUPPES (2001), existe a possibilidade que ele atue como uma forte base de Brønsted ou, numa segunda hipótese, que traços de óxido de cálcio,



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB

presentes neste reagente, se depositem na superfície do carbonato, gerando espécies que catalisariam a reação.

Trabalhos estão em curso, em nosso grupo, com o objetivo de utilizar outros catalisadores homogêneos e heterogêneos, bem como realizar os testes em tempos mais longos de reação, visando a otimização da reação em termos de conversão em biodiesel.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados preliminares aqui apresentados, obtidos da reação de transesterificação do óleo de mamona, permite prever algumas tendências. Como esperado, o metanol mostrou-se um agente de alcólise mais eficiente que o etanol. Em termos de conversão em biodiesel, os catalisadores mostraram a seguinte ordem de eficiência: $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{KOH}$.

* os autores agradecem ao Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez (Dept. de Química - UnB) pelo apoio nas discussões e na realização das análises cromatográficas. S.M.P.M agradece ao CTEnergy-PROSET pela bolsa e auxílio à pesquisa concedidos (projeto nº 504071). Os estudantes G.E.S.L., E.C.S. e D.R.M agradecem as bolsas de ITI e AT concedidas no escopo do projeto CTEnergy-PROSET nº 504071.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.R.; Lima, D. G.; Hamú, E.H.; Einloft, S.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z, J. Am. Oil Chem. Soc., 2003, 80, p. 601.
- ABREU, F.R.; Lima, D.G.; Hamú, E.H.; Wolf, C.; Suarez, P.A.Z, J. Mol. Catal. A Chem., 2004, 209 p. 29.
- BASU, H.N.; Norris, M.E., US Patent 5525126, 1996.
- BONDIOLI, P., Topics in Catalysis, 2004, 27 (1-4), p. 77-82
- ECKEY, E.W., J. Am. Oil Chem. Soc., 1956, 33, p. 575.
- FREEDMAN, B.; Butterfield, R.O.; Frankel, E.N., J. Am. Oil Chem. Soc., 1984, 61, p.1638.
- FUKUDA, H.; Kondo, A.; Noda, H. J., Biosci. Bioeng., 2001, 92, p. 405
- KEIM, G.I., US Patent 2, 383, 1945
- LIU, K.S., J. Am. Oil Chem. Soc., 1994, 71, p.1179.
- MA, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A., Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, p.3768.
- MA, F.; Hanna, M. A., Bioresource Technology, 1999, 70, p.1.
- MENEGHETTI, S. M. P., Suarez, P. A. Z., Meneghetti, M. R., Abreu, F. S., A Challenge in the Transesterification of Vegetable Oils: New Catalysts and Remarks In: 95th AOCS Annual Meeting & Expo, 2004, Cincinnati.
- SUAREZ, P.A.Z. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71, p. 987-996



I CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA

Energia e Sustentabilidade

23 a 26 de novembro de 2004 - Campina Grande - PB