

# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização das condições reacionais para síntese de ésteres metílicos a partir de blends do óleo de mamona e algodão via catálise heterogênea

## AUTORES:

Rômulo Batista Vieira, Regina Cláudia Rodrigues dos Santos, Antoninho Valentini

**INSTITUIÇÃO:** Universidade Federal do Ceará – Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Langmuir: Laboratório de Adsorção e Catálise

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.*

# Otimização das condições reacionais para síntese de ésteres metílicos a partir de blends do óleo de mamona e algodão via catálise heterogênea

## Abstract

The synthesis of methyl esters from blends of castor and cotton oil via heterogeneous catalysis was optimized. Variables such as temperature, molar ratio methanol/oil, amount of catalyst and time were studied using experimental design methodology. The proposed model proved to be effective to analyze the influences of the variables. The linear regression model evaluated the variation of the data indicates that 92,05% conversion to methyl esters can be explained by the proposed method.

## Introdução

O biodiesel ganha importância cada vez maior, devido a não renovabilidade dos combustíveis fósseis que de maneira crescente, acarretam em maior poluição do ar e problemas de aquecimento global, causados pela emissão de  $\text{CO}_2$  [1]. A principal rota de obtenção do biodiesel é através da transesterificação com metanol ou etanol, usando catalisadores homogêneos como NaOH e  $\text{NaOCH}_3$  [3]. A produção de biodiesel a partir do óleo de mamona se torna atrativa devido à cultura apresentar boa tolerância climática, além de promover a inclusão social para pequenos produtores, apesar de sua elevada viscosidade [2]. O óleo de algodão é a segunda melhor fonte potencial de proteínas vegetais, e pode ser uma fonte alternativa de biodiesel no nordeste do Brasil e, por apresentar baixa viscosidade possibilita a elaboração de blends com óleo de mamona [3]. O emprego de catalisadores heterogêneos são econômica e ecologicamente importantes na reação de transesterificação, podem ser sintetizados para dar maior atividade, seletividade e vida útil, por isso, diversos catalisadores já foram testados na reação de transesterificação [4], inclusive a dolomita, que é um mineral que consiste majoritariamente de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ , que quando calcinado em altas temperaturas, geram óxidos com interessantes propriedades básicas [5]. Assim como o catalisador, as condições empregadas na reação afetam seu rendimento, portanto, a partir da metodologia de superfície de resposta, é possível otimizar reações químicas e compreender como as variáveis da reação afetam a resposta, além de considerar o efeito combinado de todas as variáveis estudadas.

Objetivando-se obter dados relacionados à utilização de blends dos óleos de mamona e algodão na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, foram realizados testes catalíticos. Estes testes foram conduzidos com o intuito de otimizar a produção de biodiesel.

## Metodologia

### *Pré-tratamento e caracterização da dolomita*

A dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] utilizada, foi adquirida da mineradora ITAMIL - Itaóca Mineração Ltda., localizada em Fortaleza-CE. Previamente, esse material foi calcinado a  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$  sob fluxo de ar em forno tubular para decomposição dos carbonatos e formação de óxidos CaO e MgO. A temperatura de calcinação ideal foi determinada, de acordo com estudo prévio [6]. A análise química elementar foi determinada usando espectrômetro de energia dispersiva com fluorescência de raios-X (FRX), e a análise termogravimétrica foi realizada em aparelho Netzsch TG 209 F1 Thermo-Microbalance, conduzida sob fluxo de ar, e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ , respectivamente.

### *Preparação dos blends e produção do biodiesel*

O óleo de mamona bruto com acidez (2,78 mg KOH/g) e óleo de algodão comercial (RBD) com acidez (0,16 mg KOH/g) foi utilizado para preparação dos blends. Os blends dos óleos

mamona/algodão (M/A) foram preparados com base na massa no alcance de 20 a 80 (%p/p) a 25°C. A reação de transesterificação para produção do biodiesel puro e blends foi conduzida usando razão molar metanol/óleo de 6:1, com 0,6% (p/p) da dolomita calcinada a 800°C, como catalisador. A temperatura e o tempo reacional foram de 60±1°C e 4 horas, respectivamente. No final de cada reação, separou-se o catalisador (centrifugação), e a mistura reacional foi deixada em funil para separação das fases (éster e glicerina). A fase éster foi levada ao evaporador para remover o excesso de metanol, seguido de análise do conteúdo de metil éster por cromatografia gasosa. A quantificação dos metil ésteres obtidos foi calculada baseado no método padrão EN 14103, entretanto utilizando o dodecanoato de metila como padrão interno.

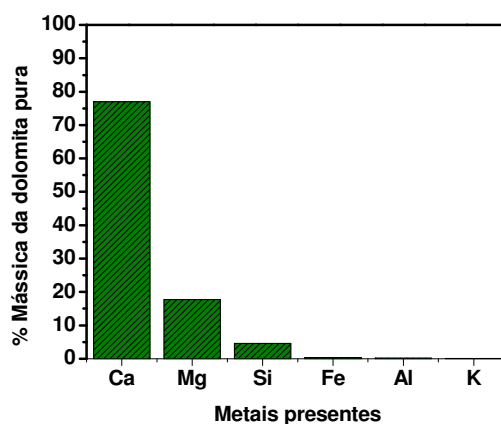
#### *Planejamento experimental fatorial 2<sup>4</sup> completo*

O planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta empregado na síntese do biodiesel, realizado a partir de um único blend e usando dolomita como catalisador heterogêneo básico, foi um fatorial 2<sup>4</sup> completo com quatro fatores cada, dois níveis e dois pontos centrais (para avaliar o erro experimental). Através do mesmo, foi possível estudar os efeitos das variáveis no processo e suas interações na produção dos ésteres metílicos (biodiesel). Temperatura, razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador e tempo de reação foram escolhidos como variáveis e a resposta selecionada foi a conversão a metil éster.

## **Resultados e Discussão**

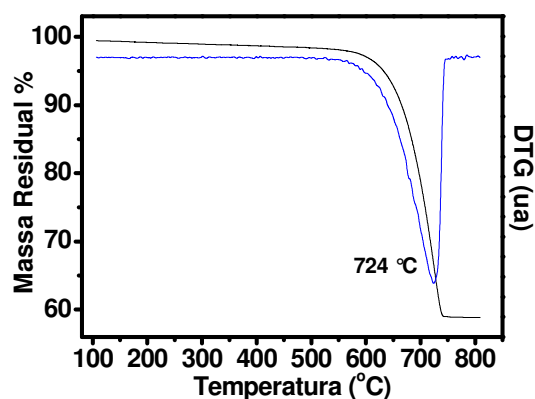
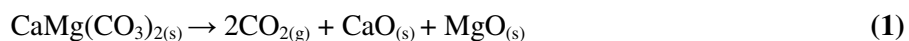
#### *Caracterização do catalisador*

A dolomita é composta majoritariamente pelos metais cálcio (Ca) e magnésio (Mg), como mostra a Figura 1, contendo ainda pequenas quantidades de impurezas. Os teores de Ca e Mg presentes na dolomita apontam para a possibilidade de bons resultados na reação de transesterificação.



**Figura 1.** Fluorescência de raios-X da dolomita não calcinada.

Os resultados das análises de difração de raios-X e TPD-CO<sub>2</sub> são apresentados em trabalho prévio [6], o qual mostra presença de sítios básicos moderados, principalmente dos pares Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> e sítios básicos fortes associados aos pares Ca<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>. Portanto, concluiu-se que a temperatura de calcinação em 800°C foi suficiente para promover a formação de CaO e MgO. Objetivando-se confirmar se a temperatura de 800°C é suficiente para promover a decomposição total dos carbonatos presentes na dolomita, e deste modo formar os óxidos básicos que são os sítios ativos da dolomita, foi realizada análise termogravimétrica (TG). De acordo com a Figura 2, há um único evento de eliminação de massa, em torno de 36,0%, que corresponde à eliminação de CO<sub>2</sub> na faixa de temperatura de 560°C até 724°C. Pela decomposição térmica do CaCO<sub>3</sub> (Equação 1), há a geração do CaO que ocorre em temperaturas no intervalo de 700-750°C [7]. Os resultados apresentados sugerem que a temperatura de 800°C é suficiente para a ativação do catalisador.



**Figura 2.** Análise termogravimétrica (TG/DTG) para a dolomita não calcinada.

#### *Propriedades físico-químicas do biodiesel puro e dos blends*

Após a reação de transesterificação, o biodiesel dos óleos puros e dos blends foram avaliados conforme normas da ANP para o teor de ésteres metílicos, índice de acidez, viscosidade cinemática e massa específica conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades do biodiesel obtido a partir dos óleos de mamona e de sementes de algodão, puros e de seus blends.

Óleos/Blends	Ésteres Metílicos (%)	Índice de Acidez (mgKOH/g)	Visc. Cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Massa Específica (Kg/m <sup>3</sup> )
100/0	65,7	1,03	19,03	934
80/20	70,3	0,86	13,26	924
60/40	76,9	0,62	9,23	913
50/50	83,2	0,54	8,02	908
40/60	85,2	0,49	6,63	902
20/80	85,9	0,42	5,07	892
0/100	88,9	0,12	4,09	882

Os resultados expostos na Tabela 1 apontam para o efeito significativo do teor de óleo de mamona nas propriedades do biodiesel obtido. Possivelmente, a menor influencia catalítica observada com o acréscimo do teor de óleo de semente de algodão está relacionada a sua acidez (2,78 mg KOH/g), a qual compromete os sítios básicos da dolomita.

Conforme observado na Tabela 1, o biodiesel produzido a partir do blend (20/80) (M/A) encontrou-se dentro das especificações dos parâmetros de acidez, viscosidade e massa específica avaliados. Por essa razão, essa composição foi selecionada nesse trabalho para o estudo dos efeitos dos parâmetros reacionais da produção de biodiesel.

#### *Planejamento experimental e otimização dos parâmetros do processo*

Os resultados experimentais obtidos para o planejamento 2<sup>4</sup> completo realizado para avaliar a obtenção de ésteres metílicos produzidos a partir do blend mamona/algodão são mostrado na Tabela 2.

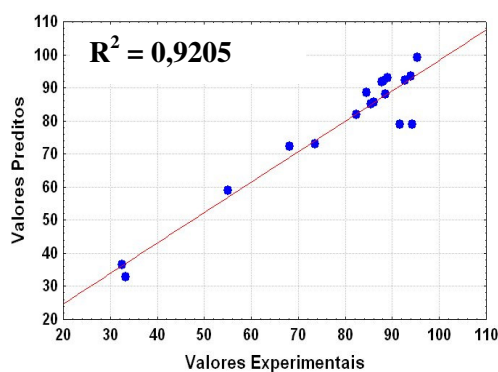
**Tabela 2.** Matriz experimental e resultado de conversão a metil éster do biodiesel produzido a partir do blend 20/80 (M/A) usando dolomita calcinada a 800°C como catalisador.

Ensaio	Variáveis Dependentes				Resposta
	Temperatura (°C)	Razão molar (metanol/óleo)	Catalisador (% p/p)	Tempo (h)	Conversão metil éster (%p/p)
1	25,0	6,0	0,6	2,0	32,5
2	60,0	6,0	0,6	2,0	88,6
3	25,0	12,0	0,6	2,0	33,3
4	60,0	12,0	0,6	2,0	89,0
5	25,0	6,0	1,8	2,0	73,6
6	60,0	6,0	1,8	2,0	88,0
7	25,0	12,0	1,8	2,0	68,2
8	60,0	12,0	1,8	2,0	82,4
9	25,0	6,0	0,6	6,0	86,0
10	60,0	6,0	0,6	6,0	84,5
11	25,0	12,0	0,6	6,0	55,0
12	60,0	12,0	0,6	6,0	85,5
13	25,0	6,0	1,8	6,0	95,3
14	60,0	6,0	1,8	6,0	92,7
15	25,0	12,0	1,8	6,0	93,9
16	60,0	12,0	1,8	6,0	87,7
17	42,5	9,0	1,2	4,0	94,2
18	42,5	9,0	1,2	4,0	91,6

A partir da análise de regressão linear dos resultados obtidos (Tabela 2) foi possível a formulação de um modelo polinomial para descrever a variável resposta. A Equação 2 mostra o modelo de primeira ordem para a variáveis, considerando todos os coeficientes de regressão para 95% de confiança. Essa equação é válida dentro do alcance experimental estudado.

$$\text{Conversão a éster} = -85,66 + 2,51T + 0,60R + 36,37t + 60,92C + 0,05TR - 0,53Tt - 0,63TC - 1,76Rt + 0,89RC - 11,87Ct + 0,02TRt - 0,07TRC + 0,14TCt + 0,62RCt \quad (2)$$

A Figura 3 mostra uma comparação entre os valores observados experimentalmente e aqueles preditos pelo modelo ajustado. Observa-se pela análise da Figura 3 um bom Ajuste do modelo, justificado pelo apreciável aglomeração de pontos próximos da reta representativa e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) obtido pela regressão é de 0,9205. Indicando que 92,05% da conversão a ésteres metílicos poderão ser explicados pelo modelo proposto em função das variáveis estudadas.



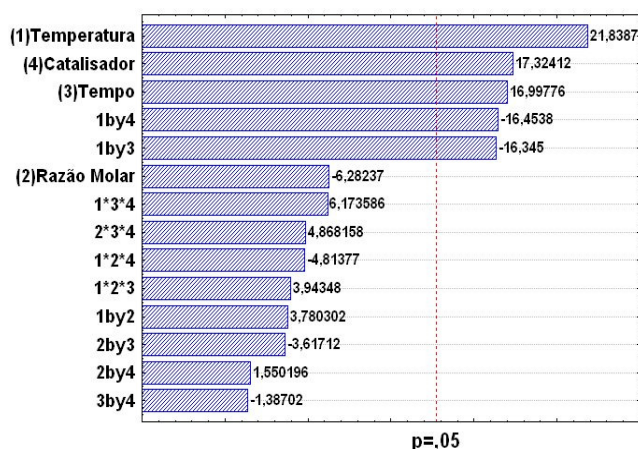
**Figura 3.** Valores preditos pelo modelo polinomial de ordem 1 versus valores observados experimentalmente para resposta para a conversão dos ésteres metílicos obtidos a partir do blend M/A.

Para confirmação da significância dos parâmetros do modelo análise de variância (ANOVA), juntamente com teste de Fisher (teste F) e valor de  $p \leq 0,05$  (probabilidade de erro), foi realizado. São significativos estatisticamente para o modelo os termos ou fatores que apresentam valor de  $F_{\text{calculado}}$  a partir da regressão maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  ( $F_{\text{tabelado}} = 19,43$ ), mostrados na Tabela 3. Verifica-se uma regressão altamente significativa para as variáveis: temperatura e tempo de reação, quantidade de catalisador, e suas interações (temperatura-tempo e temperatura-catalisador). Ao fazer uma análise com 90% de confiança, observa-se na Tabela 3 que a variável razão molar metanol/óleo passa a ser significativa ( $p \leq 0,10$ ), portanto devendo ser representada na equação. Com isso, o modelo obtido para as variáveis pode ser utilizado para os fins preditivos dentro do domínio de fatores estudados.

**Tabela 3.** Análise de variância (ANOVA) para conversão a metil éster na reação de transesterificação do blend mamona/algodão.  $R^2$  (coeficiente de determinação) = 0,9205  $T_{\text{tabelado}} (95\%) = 19,43$ .

Conversão metil éster. (%)			
Fatores	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	p
(1) Temperatura	1612,02	476,92	0,0291
(2) Razão molar metanol/óleo	133,40	39,46	0,1004
(3) Tempo	976,56	288,92	0,0374
(4) Qtd. Catalisador	1014,42	300,12	0,0367
1 e 2	48,30	14,29	0,1646
1 e 3	903,00	267,16	0,0389
1 e 4	915,06	270,72	0,0386
2 e 3	44,22	13,08	0,1717
2 e 4	8,12	2,40	0,3647
3 e 4	6,50	1,92	0,3976
Erro	3,380		

Analisando os efeitos das variáveis através do gráfico de Pareto (Figura 4) para a conversão a metil éster, observa-se que as variáveis: temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador foram as que apresentaram efeito significativo sobre a resposta para um intervalo de confiança de 95%. No entanto, a temperatura da reação foi o parâmetro que mais influenciou o processo de produção dos ésteres metílicos, com um efeito positivo, ou seja, o aumento da temperatura favorece a conversão da reação estudada.

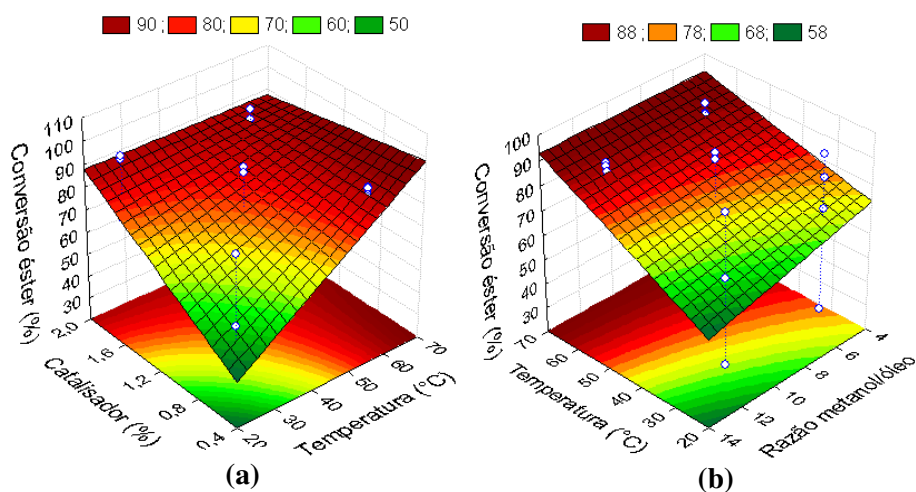


**Figura 4.** Diagrama de Pareto ilustrando a influência das variáveis na conversão a metil éster.

Isso pode ser devido a presença de 20% do óleo de mamona no blend M/A, o qual apresenta alta viscosidade, sendo necessária uma maior temperatura para diminuir a viscosidade do blend a valores tais que o fenômeno de difusão da molécula de triglicerídeo com os alcóxidos oriundos do metanol e do catalisador D-800.

O segundo fator mais importante é a quantidade de catalisador. O óleo de mamona também proporciona um aumento na acidez do óleo, essa alta acidez contribui para a neutralização dos sítios básicos da reação ( $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ), dessa forma, uma maior quantidade de catalisador é necessária para compensar os sítios que foram neutralizados, com isso, a conversão em ésteres metílicos aumentará. Com relação ao tempo de reação, este é um fator interessante quando se utiliza catalisadores heterogêneos. Há a necessidade de um maior tempo de reação para que ocorra a adsorção das moléculas de triglicerídeo nos sítios do catalisador.

Para obter as superfícies de resposta para o estudo de duas variáveis contra a conversão dos ésteres metílicos, foram utilizadas as equações de regressão. Dessa forma, é possível adequar às condições reacionais para se obter conversões mais altas. A Figura 5(a-b) mostra as relações entre quantidade de catalisador com temperatura e razão molar e temperatura. Para a Figura 5a, verifica-se que a influência da temperatura é ligeiramente maior que a da quantidade de catalisador, com isso, pode-se sugerir que uma diminuição da temperatura não irá mudar consideravelmente a conversão. Para a Figura 5b, já há uma diferença considerável entre as variáveis, percebe-se que a razão molar tem menos influencia, e que tanto quantidades muito menores ou muito maiores acabam influenciando negativamente na conversão. Isso pode ser devido ao fato de que para razões molares menores, não haverá quantidade suficiente de metanol para a formação dos alcóxidos, e razões molares maiores dificultam na separação de fases [8].



**Figura 5.** Superfície de resposta para temperatura versus catalisador (a); razão metanol/óleo versus temperatura (b).

A Figura 6(c-d) apresenta as relações entre temperatura com tempo de reação e quantidade de catalisador com tempo de reação. A Figura 5c tem perfil similar ao da Figura 5a, percebe-se novamente uma pequena diferença entre as variáveis estudadas. Pode-se então sugerir uma diminuição no tempo reacional e na temperatura levando para o ponto de vista da viabilidade econômica. Para a Figura 6c, há a necessidade de se utilizar maiores quantidades de catalisador em tempos reacionais maiores pelo fato de a reação utilizando catálise heterogênea necessitar de um maior período para que todas as etapas da reação de transesterificação sejam atingidas e como o blend utilizado possuir cerca

de 20% de óleo de mamona, o aumento da acidez do blend provoca a neutralização dos sítios ativos da reação, fazendo com que uma maior quantidade de catalisador seja necessária.

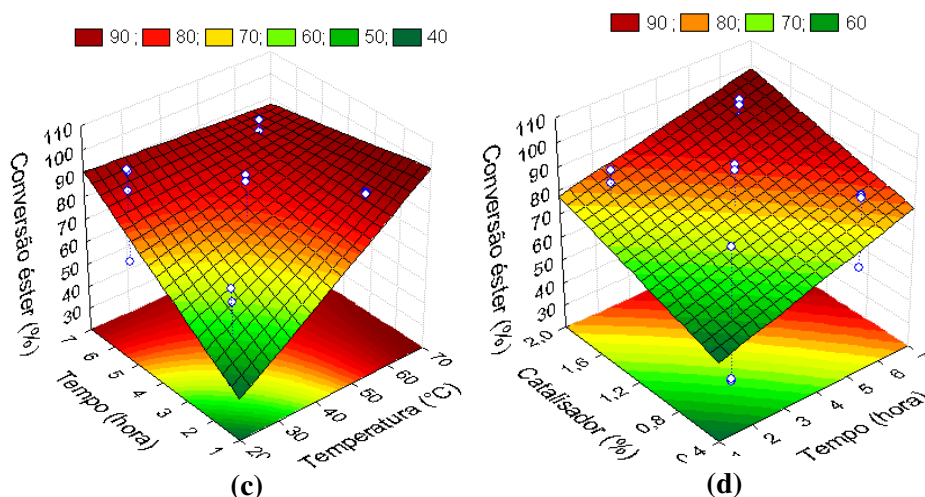


Figura 6. Superfície de resposta para temperatura versus tempo (a); tempo versus catalisador (b).

## Conclusões

O catalisador D-800 por apresentar interessantes propriedades básicas, além de baixo custo, é um promissor catalisador heterogêneo para a reação de transesterificação de óleos vegetais puros e da mistura entre eles (blends). A utilização do planejamento experimental para a transesterificação de blends de óleo de mamona e algodão catalisador por dolomita mostrou ser eficaz para analisar a influências de variáveis como: temperatura, quantidade de catalisador, razão molar e tempo de reação. O modelo de regressão linear avaliou a variação dos dados indicando que 92,05% da conversão a ésteres metílicos poderão ser explicados pelo modelo proposto.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Ceará (UFC), Laboratório de raios-X (LRX), pelas análises de DRX e FRX, Laboratório Integrado de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pelas análises termogravimétricas (TG/DTG).

## Referências Bibliográficas

- [1] BASHA, S. A. **Renew. Sust. Energy Rev**, v. 13, p. 1628-1634, 2009.
- [2] MA, F.; HANNA, M. A. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- [3] RASHID, U.; ANWAR, F. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1157-1163, 2009.
- [4] LIU, Y.; LOTERO, E. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 138-148, 2007.
- [5] NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. et al. **F. Process. Tech**, v. 91, p. 1409-1415, 2010.
- [6] SANTOS, R. C. R. dos; VIEIRA, R. B.; VALENTINI, A. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 4. 2010, Belo Horizonte. **Anais do 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel** Belo Horizonte: Editora, 2010. p. 122-158.
- [7] NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. et al. **J. Mol. Cat. A: Chem.**, v. 276, p. 24-33, 2007.
- [8] CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C. **Fuel**, v. 89, p. 1172-1176, 2010.