

CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE ALGODÃO HERBÁCEO

J. G. DA SILVA¹, L. R. P. DE ANDRADE LIMA² e E. A. TORRES³

¹ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Bahia, Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

³ Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lelo@ufba.br

RESUMO – O óleo extraído das sementes de algodão, embora impróprio para o consumo humano, tem antioxidantes naturais que retardam a sua oxidação. Neste estudo a análise da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão foi realizada segundo um planejamento experimental fatorial completo com dois níveis e três variáveis (razão molar, temperatura e concentração de catalisador). A conversão do óleo em ésteres etílicos foi estimada a partir dos resultados das análises cromatográficas do óleo e do produto reacional. A variável que tem maior influencia sobre a conversão é a razão molar etanol-óleo, enquanto a temperatura pouco influenciou na conversão. Os resultados indicam que não há limitação da transferência de massa e que o processo de etanólise a 30°C é controlado pela reação e pelo equilíbrio químico. A energia de ativação estimada foi de 16,1 kJ/mol e a reação global foi identificada como sendo de terceira ordem.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um importante produtor de algodão e o óleo extraído das sementes, embora impróprio para o consumo humano, tem antioxidantes naturais que além de retardar a oxidação do óleo confere estabilidade oxidativa ao biodiesel produzido pela transesterificação dos triglicerídeos que o compõem (O'Brien, 2008; Fan *et al.*, 2008). O óleo de algodão comercial possui uma acidez favorável para a reação de transesterificação alcalina já que seu valor é inferior a 2,0 mg KOH/g óleo (Vicente *et al.*, 2005). A viscosidade do óleo de algodão, como para a maioria dos óleos, é em torno de 40 mm²/s. O óleo de algodão comercial possui um conteúdo de triglicerídeos superior a 95% e o perfil cromatográfico indica a predominância de ácido linoléico (C18:2) e ácido palmítico (C16:0). A presença de compostos insaturados confere ao óleo e ao combustível uma menor estabilidade oxidativa (Noureddini e Zhu, 1997), mas no caso do óleo de algodão a menor estabilidade oxidativa devido a predominância de ácido linoléico é compensada pela existência de antioxidantes naturais como o caroteno e gossipol (O'Brien, 2008; Fan *et al.*, 2008).

A reação de transesterificação de óleos e gorduras requer três moles de álcool para cada mol do triglicerídeo. Na prática um apreciável excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio e aumentar o rendimento dos ésteres alquílicos, cerca de 40:1 m/m (etanol:óleo). Esta reação pode ser catalisada por bases, ácidos ou por catalisadores heterogêneos (Sharma *et al.*, 2008).

A transesterificação de triglicerídeos é um processo que envolve uma fase apolar (oleosa) e uma fase polar (alcoólica-aquosa). A análise dos processos envolvidos na reação de transesterificação de triglicerídeos revela que há três etapas principais: a primeira é controlada pela transferência de massa e pode ser lenta ou rápida, dependendo dos reagentes, a segunda é controlada pela cinética da reação e geralmente é rápida e a terceira envolve o equilíbrio químico e geralmente é lenta (Lotero *et al.*, 2005; Sharma *et al.*, 2008).

Os triglicerídeos estão sujeitos a hidrólise que é responsável pela acidificação das gorduras (rancificação) e ocorre na presença de pequenas quantidades de água. Os produtos desta reação são a glicerina e ácidos graxos livres. A transesterificação alcalina com o uso de NaOH ou KOH requer um óleo com baixa acidez e pequeno teor de água, para evitar o grande consumo do catalisador para a neutralização e para evitar a indesejável reação de saponificação, respectivamente. A água, que também é formada durante a reação, favorece a saponificação dos triglicerídeos diminuindo o rendimento e dificultando as etapas de purificação devido à formação de emulsões (Vicente *et al.*, 2005).

A cinética da reação de transesterificação de triglicerídeos por metanol recebeu atenção nos últimos anos devido a abundância deste álcool na maior parte dos países industrializados. Estes estudos indicaram não ser necessário incluir a etapa inicial (transferência de massa) na descrição da cinética, pois o uso de uma agitação vigorosa e temperaturas relativamente altas reduziu este efeito, com a redução do tamanho das partículas da fase polar e ao aumento da sua solubilização da fase apolar (Sharma *et al.*, 2008).

A taxa da reação de transesterificação dos triglicerídeos utilizando Catalisadores homogêneos pode ser expressa por (Knothe *et al.*, 2000):

$$-r_{TG} = k_1 [TG]^{\alpha} [MOH]^{\beta} + k_2 [ME]^{\omega} [GL]^{\gamma} \quad (1)$$

onde [TG] refere-se a concentração dos triglicerídeos, [MOH] refere-se a concentração do álcool, [ME] refere-se a concentração dos ésteres metílicos (biodiesel), [GL] refere-se a concentração de glicerina, α , β , ω e γ são as ordens da reação e k_1 e k_2 são as constantes cinéticas.

Um dos poucos relatos sobre a produção de ésteres etílicos do óleo de algodão indica que a cinética a uma temperatura de 78°C, usando etanol com 99,4, 98, 95,6 e 87,5%, 1% de hidróxido de potássio e razões molares de etanol:óleo de 4, 6 e 9 tem ordem (três) para os glicerídeos e ordem (um) para o biodiesel e para o glicerol (Al-Widyan e Al-Shyoukh, 2002).

Devido a relativa escassez de trabalhos referentes à avaliação sistemática da cinética da transesterificação de óleos vegetais usando etanol, o presente trabalho teve como objetivo avaliar na reação de transesterificação do óleo de algodão com etanol. Neste caso foi estudado o efeito da razão molar óleo:álcool, da temperatura e da concentração de catalisador [NaOH] sobre a conversão do óleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado neste estudo um óleo comercial de algodão produzido na região de Juazeiro (Bahia) com aproximadamente 98% de triglicerídeos. Foi usado também álcool etílico 99,9% e hidróxido de sódio grau analítico (P.A.) da Vetec, nas análises cromatográficas usou tricaprina, padrões de trioleína, dioleína e monoleína da Fluka e n-Heptano (P.A.) da Riedel de Haen. As análises de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian modelo 3800 com detector de ionização de chama, injetor on-column e uma coluna capilar de 30 metros de comprimento, com 5% fenil, 95% dimetilpolisiloxane.

O reator utilizado nos testes cinéticos é feito de vidro com capacidade para 1000 mL. Ele possui controle de temperatura realizado por um controlador PID, Novus modelo 1100, um agitador mecânico RW IKA 20 com ajuste de velocidade e equipado com um tacômetro. A velocidade de rotação nos testes foi ajustada para 600 RPM, velocidade suficiente para manter uma agitação vigorosa dos reagentes.

A análise da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão foi realizado usando um planejamento fatorial completo com dois níveis e três variáveis (razão molar, temperatura e concentração de catalisador). Os níveis das variáveis foram: a) razão molar etanol:óleo 6:1 e 12:1, b) temperatura 30 e 70°C e c) concentração de NaOH 0.5 e 1,5%, que foram definidas levando em consideração as condições operacionais de sistemas análogos encontrados na literatura. Nestes testes os tempos de reação foram fixados em uma hora.

A conversão do óleo em ésteres etílicos foi estimada a partir dos resultados das análises cromatográficas do óleo e do produto reacional. Foram encontradas as concentrações dos glicerídeos, a conversão foi calculada da seguinte forma:

$$Convers\tilde{a}o\ Global = \frac{([TG] + [DG] + [MG])_{Inicial} - ([TG] + [DG] + [MG])_{Final}}{([TG] + [DG] + [MG])_{Inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Onde [TG] é a concentração dos triglicerídeos, [DG] é a concentração dos diglicerídeos e [MG] é a concentração dos monoglicerídeos.

No presente estudo os ensaios cinéticos foram realizados e a concentração de triglicerídeos foi encontrada para intervalos regulares de tempo para um tempo total de reação de 60 minutos. Considerando a reação de transesterificação como praticamente irreversível e na presença de um grande excesso de álcool, a equação 1 pode ser simplificada para (Knothe *et al.*, 2000):

$$-r_{TG} \approx k_1 [TG]^\alpha \quad (3)$$

Os parâmetros cinéticos (k e α) da equação 3 foram estimados usando o método dos mínimos quadrados e o método de otimização não-linear de gradiente reduzido genérico. A energia de ativação aparente foi estimada utilizando a clássica expressão de Arrhenius e os parâmetros estimados

através da linearização e ajuste dos parâmetros usando o método dos mínimos quadrados. Os valores que estão referenciados na literatura para a metanólise para o óleo de soja situa-se entre 33,5 a 83,74 kJ/mol (Noureddini e Zhu, 1997). Nas reações múltiplas as altas temperaturas normalmente favorecem as reações de alta energia de ativação e a baixa temperatura favorece a reação de baixa energia de ativação (Loterio *et al.*, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1a é mostrada a influência da razão molar (E/O) na conversão global do óleo, nela verifica-se que para uma concentração de catalisador de 1,5% a reação atinge uma conversão máxima em torno de 96% para uma E/O entre 6 e 12, não havendo praticamente variação na conversão para 30 e 70°C. O mesmo não acontece quando a concentração do catalisador é de 0,5%, pois neste caso, ocorre uma forte influência da razão molar na conversão, no presente caso ela variava de 75 até 94%. Nota-se também uma pequena influência da temperatura nestas curvas, sendo que neste caso 30°C favorece mais a conversão.

Na Figura 1b foi avaliada a influência do catalisador na conversão global, nela nota-se mais uma vez a forte influência da quantidade de álcool adicionada na reação. Para uma E/O de 12 acontece pouca alteração na conversão para uma variação de catalisador entre 0,5 e 1,5%. No entanto, quando a razão molar é de 6 a variação na conversão é de 75 para 92%, na mesma variação da concentração do catalisador.

A Figura 1c mostra o efeito da temperatura sobre conversão global. Nota-se uma influência maior para a condição de razão molar de 6 e concentração de 0,5%, sendo que o aumento da temperatura diminuiu a conversão global de 80 para 75%. O aumento de temperatura não favoreceu a reação para a razão molar 12. Para uma [NaOH] de 1,5% a variação de temperatura não influenciou na conversão.

A temperatura é um dos fatores considerados na maioria das reações de transesterificação, no caso específico da reação de transesterificação pela rota etílica, para o óleo de algodão, a temperatura teve pouca influência para a medida da conversão devido a elevada concentração de catalisador. Houve uma diferença de conversão nos dez primeiros minutos da reação e nota-se que para uma diferença de 40°C o aumento da conversão foi insignificante, com 60 minutos de reação praticamente não existe diferença na conversão global para os ensaios nos quais a razão molar é 12, a [NaOH] é 1,5% e temperatura são 30 e 70°C.

A presença de quantidade suficiente de etanol durante a reação de transesterificação é essencial para quebrar a ligação entre os ácidos graxos e a glicerina na molécula dos triglicerídeos (Caldin e Long, 1953), porém um excesso deve ser evitado, pois isto dificulta a separação do biodiesel da glicerina. A tendência do aumento da [NaOH] é aumentar a conversão da reação, porém um excesso de catalisador deve ser evitado, pois poderá haver favorecimento de reações de saponificação. No presente caso em alguns ensaios houve aumento da viscosidade do meio reacional chegando a formar um resíduo gelatinoso no reator. A reação do etanol com o hidróxido de sódio produz o etóxido de sódio e água (Bikou *et al.*, 1999).

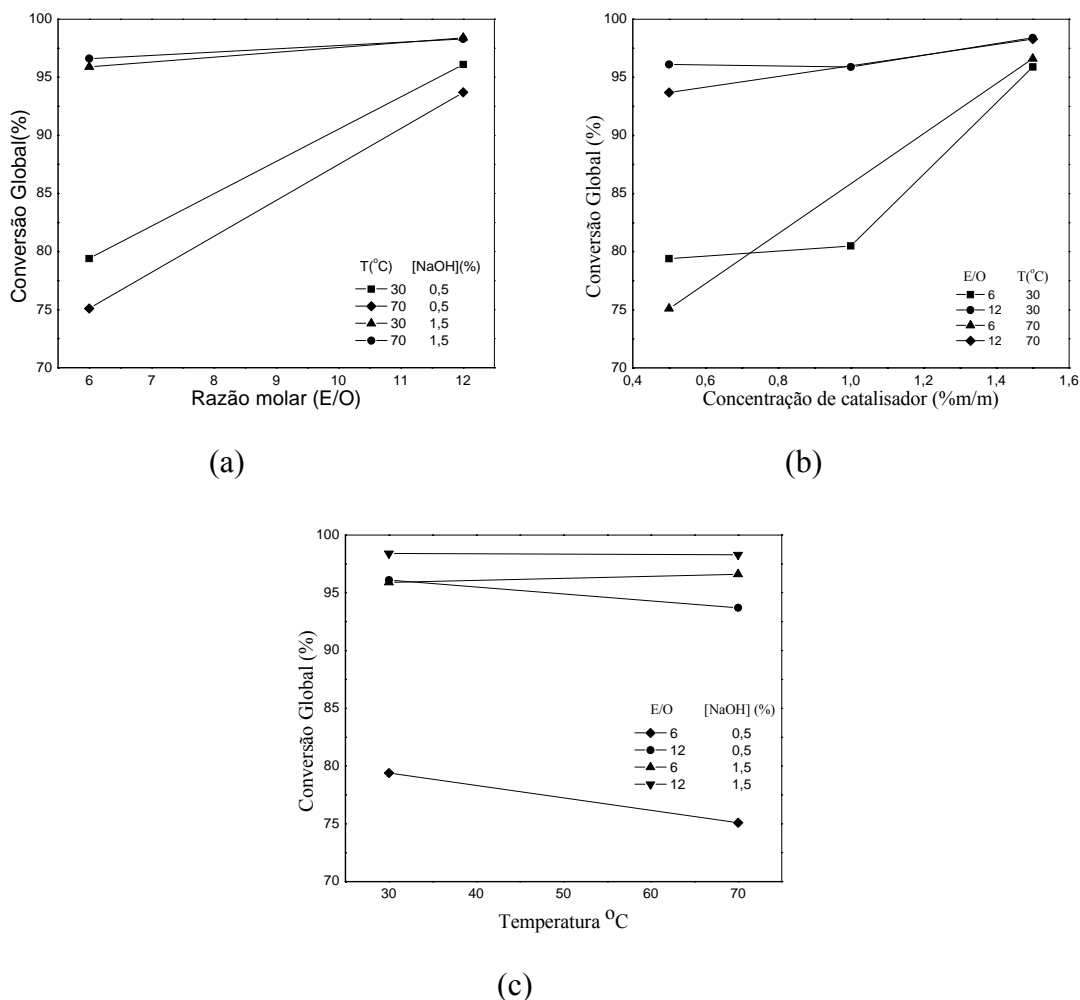


Figura 1 - Efeito de variáveis na conversão global da reação de transesterificação etílica: a) Temperatura, concentração de catalisador e razão molar b) Razão molar, temperatura e concentração de catalisador, c) Razão molar, concentração de catalisador e temperatura.

O álcool utilizado nos experimentos era 99,9%, com isso a formação de emulsão foi favorecida pela água gerada na formação do etóxido de sódio. O sabão formado quando se utilizou metanol teve a coloração clara e foi pouco denso, enquanto com o uso do etanol existiu a formação de um resíduo gelatinoso.

Os efeitos dos fatores mais importantes para a reação de transesterificação etílica do óleo de algodão foram da razão molar e a concentração de catalisador. A Tabela 1 sumariza o efeito na conversão das variáveis e das interações entre elas. Os efeitos principais foram devido à alteração da [NaOH] de 0,5 para 1,5% que aumentou a conversão em média de 11,23%, enquanto que a alteração da razão molar de 6 para 12 elevou a conversão em média de 10%. Os outros efeitos não foram significativos. Com relação à interação dos fatores, nota-se que a interação entre a E/O e a [NaOH] teve um efeito negativo na conversão de -7,78%.

Os efeitos relacionados com a temperatura foram muito baixos, podendo ser desconsiderados, desde que a temperatura de trabalho não seja tão alta a ponto de afetar significativamente o resultado da equação.

$$-r_{TG} = 0,45[TG]^{2,6} \quad \text{para } T = 30^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

$$-r_{TG} = 0,56[TG]^{2,6} \quad \text{para } T = 70^{\circ}\text{C} \quad (5)$$

Tabela 1 - Efeitos principais e interações das variáveis em relação a conversão

	Efeitos
Razão molar etanol-óleo	10,84
Temperatura	-0,11
Concentração de catalisador	11,23
Interação razão molar etanol-óleo e temperatura	-0,69
Interação razão molar etanol-óleo e concentração de catalisador	- 7,78
Interação temperatura e concentração de catalisador	1,83

No presente estudo foi encontrado uma ordem global de 2,6 para razão molar de 6 e 12. A energia de ativação encontrada foi de 16,1 kJ/mol, o que indica que as temperaturas elevadas não há favorecimento da transesterificação do óleo de algodão.

Para as equações 4 e 5 foram encontrados valores para a constante de velocidade foram encontrados para condição de razão molar de 6 e 12, [NaOH] de 0,5 e 1,5% e temperatura de 70 e 30°C respectivamente. O aumento da temperatura, neste caso, diminuiu a constante de velocidade da reação, ou seja, a temperatura mais baixa favorece a reação.

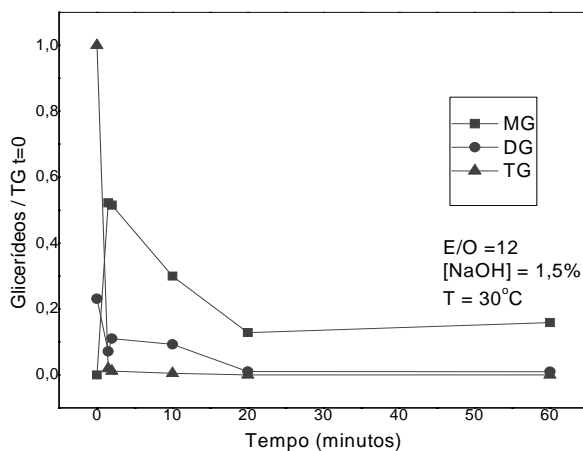


Figura 2 - Comportamento cinético para reação de transesterificação em 60 minutos de reação.

A Figura 2 mostra a concentração de mono, di e triglicerídeos em função do tempo. Nota-se que o comportamento da reação apresenta a maior concentração de monoglicerídeo para um mesmo tempo de reação do diglicerídeo e triglicerídeo demonstrando que na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão a terceira etapa na qual ocorre a conversão do monoglicerídeo para a formação da glicerina e do éster, é a etapa mais lenta, esta situação é diferente do que ocorre com o óleo de soja com etanol, no qual a etapa mais lenta é a segunda etapa onde ocorre a reação do diglicerídeo para a formação de éster e monoglicerídeo (Freedman *et al.*, 1984).

A reação de etanólise do óleo de algodão catalisada pelo hidróxido de sódio é muito rápida no início e mais lenta num segundo período até atingir o equilíbrio. Verificando a Figura 2 nota-se que a variação da concentração decresce rapidamente com o tempo tendendo a zero logo nos dez primeiros minutos de reação, nesta primeira etapa da reação é formado diglicerídeo que reagirá paralelamente com o álcool. O diglicerídeo formado na reação é consumido logo nos primeiros dois minutos de reação, levando cerca de vinte minutos para que a sua concentração tenda a zero. A formação do monoglicerídeo é rápida, no entanto o decaimento se dá de forma mais gradual ficando ainda um valor residual.

A Figura 3 mostra a variação da composição do éster etílico obtido para razão molar de 12, temperatura de 30°C e [NaOH] de 1,5%. Não houve ondulações na curva, o que caracterizaria uma limitação na transferência de massa no início da reação. A cinética da reação no período inicial e no decorrer do processo parece ser controlada pela reação química sem a limitação de transferência de massa e ao se aproximar do período final atinge o equilíbrio (lenta) gerando assim uma curva assintótica. Na metanólise, geralmente ocorre limitações na transferência de massa (Knothe *et al.*, 2000), logo, apesar do álcool não ser totalmente solúvel no óleo, a reação foi considerada como pseudo-homogênea. O fator que contribuiu para que os reagentes estivessem com um contato mais vigoroso foi a agitação de 600 RPM.

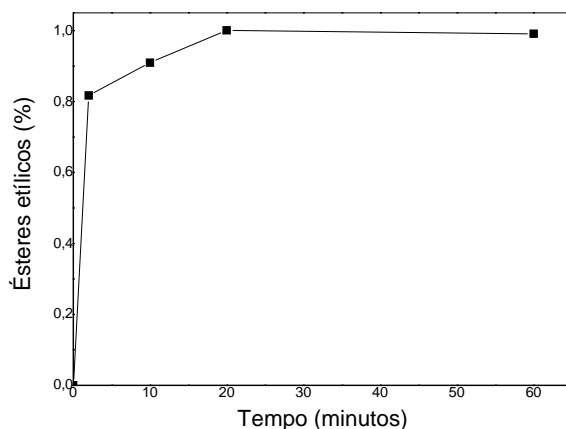


Figura 3 - Variação da composição do éster etílico obtido para razão molar 12:1, temperatura de 30°C e concentração de catalisador de 1,5%.

4. CONCLUSÕES

Na reação de transesterificação etílica do óleo de algodão a variável que tem maior influencia sobre a conversão é a razão molar etanol-óleo. A temperatura pouco influenciou na conversão. A reação de etanólise é considerada pseudo-homogênea devido à baixa miscibilidade entre o etanol e o óleo, no entanto a curva assintótica encontrada para a produção dos ésteres etílicos indicam que não há limitação da transferência de massa e que o processo de etanólise a 30°C é controlado pela reação e pelo equilíbrio químico. A energia de ativação estimada é 16,1 kJ/mol e a reação global é de terceira ordem.

5. REFERÊNCIAS

- AL-WIDYAN, M.I.; AL-SHYOUKH, A.O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, v.85, p.253–256, 2002.
- BIKOU, E.; LOILOUDI, A. ; PAPAYANNAKOS, N. The effect of water on the transesterification kinetics of cotton seed oil with ethanol. *Chemical Engineering & Technology*, v.22, p.70-75, 1999.
- CALDIN, F.; LONG G., The equilibrium between ethoxide and hydroxide ions in ethanol, *Nature*, v.172, p.583-584, 1953.
- FAN, X.; WANG, X.; CHEN, F.; GELLER, D.P.; WAN, P.J. Engine performance test of cottonseed oil biodiesel. *The Open Energy and Fuels Journal*, v.1, p.40-45, 2008.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal American Oil Chemistry Society*, v.61, p.1638-1643, 1984.
- KNOTHE, G.; DUNN, R.O.; SHOCKLEY, M.W.; BAGBY, M.O. Synthesis and characterization of some long chain diesters with branched or bulky moieties. *Journal American Oil Chemistry Society*, v.77, p.865-871, 2000.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN, Jr., J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.5353-5363, 2005.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, p.1457–1463, 1997.
- O'BRIEN, R.D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Boca Raton: CRC Press, 3 edition, 2008.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B., UPADHYAY, S.N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, v.87, p.2355-2373, 2008.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; ESTEBAN, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. *Industry. Eng. Chem. Res.*, v.44, p.5447-5454, 2005.