

## OBTENÇÃO DE BIODIESEL DERIVADO DOS ÓLEOS DE MILHO E CANOLA POR MEIO DE ULTRASSOM

CRISTIANO VOZER DE PAULA<sup>1</sup>; CAROLINE T. ROCKEMBACH<sup>2</sup>; BRUNA S. PACHECO<sup>3</sup>; CLAUDIO M. P. PEREIRA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas – cristianovozer@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – tuch\_rock@yahoo.com.br

<sup>3</sup> Universidade Federal de Pelotas – bruna.spacheco@hotmail.com

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pelotas – claudiochemistry@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

O milho é um grão da família *Gramineae*, cujo cultivo no Brasil vem crescendo fazendo com que o país seja considerado hoje o terceiro maior produtor mundial deste grão. Dele é gerada uma gama de produtos tais como, amido, cereais, rações animais, e o óleo, que é extraído do germe do milho. A porcentagem de óleo contida no grão de milho é baixa, em torno de 3,5 a 7%, mas devido a sua grande produção no país ele tem um grande mercado a ser explorado (BOSQUETTE et al., 2012).

A canola é uma oleaginosa da família *Crucífera* obtida através do melhoramento genético da colza uma ótima opção no campo da agricultura, sendo útil para o esquema de rotação de culturas, esta rotação acontece principalmente com o trigo, onde ajuda a minimizar as doenças que atacam este cereal. Além desta característica, ela possui um grande mercado de exportação (TOMM et al., 2009).

Nos últimos anos há um crescente interesse em estudos sobre o biodiesel por se tratar de um biocombustível obtido a partir de fontes renováveis, uma vez que é menos tóxico se comparado aos combustíveis fósseis utilizados hoje em diversos meios de locomoção, diminuindo assim a emissão de gases tóxicos causadores do efeito estufa, sendo também biodegradável. Além das características citadas anteriormente, o biodiesel pode ser um substituto dos combustíveis derivados do petróleo por possuir uma boa compatibilidade em suas características físico-químicas, podendo ser usado nos motores com ignição por compressão sem que necessite alterações. Estudos sobre a obtenção deste biocombustível, o qual é composto por ésteres de ácidos graxos, indicam que o mesmo pode ser proveniente de diversas matrizes, sendo que as fontes mais utilizadas são as oleaginosas, tais como, soja, girassol, mamona, milho e canola (OLIVEIRA et al., 2010). O biodiesel é resultado da reação de um álcool de cadeia curta com um grupo alquila ou um triacilglicerol, na presença de um catalisador ácido ou alcalino, tal reação é denominada de transesterificação (SUAREZ et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2010).

Ao fim do processo de transesterificação o produto obtido é o biodiesel, tendo como subproduto o glicerol que corresponde aproximadamente a 10% da massa do óleo utilizado. Os ésteres de ácidos graxos obtidos são submetidos a análises para verificação da conversão da matriz inicial em produto, bem como sua composição, tais como, cromatografia em camada delgada, líquida, gasosa e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13 (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C) (URIESTE et al., 2008).

A comunidade científica cada vez mais empenhada na procura de meios para diminuir custos, energia e tempo, vem buscando metodologias para o

aperfeiçoamento na obtenção de biodiesel. Uma metodologia que está ganhando espaço e atenção é a sonoquímica, a qual causa modificações de pressão no meio reacional, o que conseqüentemente leva ao fenômeno da cavitação. A cavitação é caracterizada por ciclos de compressão e expansão onde são geradas cavidades, na etapa inicial o interior da partícula recebe a compressão vinda de gases e/ou vapores que estão na parte interna da cavidade, e na etapa final as substâncias são expandidas para fora da partícula onde são liberados o calor e a pressão do sistema, ocorrendo à reação química, todo este processo acontece em um curto espaço de tempo (BARBOZA e SERRA, 1992; MARTINES et al., 1999). Sendo assim, o processo se torna ágil e bem satisfatório em ganho de tempo comparado com outros procedimentos como o processo convencional utilizado por OLIVEIRA (2013), nas transesterificações por catálises homogêneas e heterogêneas realizadas por GAMA (2010), e em termos de conversão para com o método de utilização de microondas descrito por MOURA (2010), mostrando assim o benefício da utilização desta metodologia.

Recentemente, o nosso grupo de pesquisa reforçou o uso do ultrassom na conversão de ácidos graxos em ésteres (HOBUSS et al., 2012), o objetivo do nosso trabalho é a síntese do biodiesel derivado dos triacilglicerídeos (TGA) derivados de canola e milho por ultrassom, almejando a obtenção do biodiesel com bons rendimentos e alta conversão.

## 2. METODOLOGIA

Para a preparação do biodiesel foram utilizados os óleos de milho e canola da marca Liza. Foram pesados 0,17g de hidróxido de potássio (KOH) em um béquer de 50 ml, adicionou-se posteriormente 13 ml de metanol (CH<sub>3</sub>OH). Em um frasco reacional, colocou-se 25 mL de óleo ao qual adicionou-se a solução preparada anteriormente. Esta mistura foi sonicada em um ultrassom da marca Sonics Vibracell, modelo 500 W com amplitude de 24%, com tempo reacional de 10, 15, 20 e 25 minutos.

Após o processo de transesterificação o glicerol foi separado e o produto de interesse foi neutralizado com 15 ml de ácido clorídrico (HCl) 0,5%. Logo após, adicionou-se 15 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) e 15 mL de água deionizada, obtendo assim, o biodiesel.

Para a análise do biodiesel gerado pelos óleos de milho e canola, foi utilizado um cromatógrafo a gás GC/FID da marca Shimadzu modelo 2010, seguindo a norma EN14103 para determinação de metil ésteres em biodiesel. A coluna utilizada foi uma RTx-Wax (30m x 0,32 mm x 0,25 µm), gás carreador H<sub>2</sub> à 1,2 mL/min, injetor/detector em 250°C, split 1:50 e temperatura constante da coluna em 210°C por 20 min. Utilizando heptadecanoato de metila na concentração de 10 mg/mL como padrão interno.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece na Resolução 14/2012 só são considerados biodieseis os produtos que atinjam níveis acima de 96,5% de conversão de ésteres. Baseando-se nesta norma pode-se afirmar que os objetivos foram atingidos e o método via ultrassom foi comprovado como de grande utilidade na obtenção do biocombustível.

**Tabela 1:** Rendimento do biodiesel obtido a partir dos óleos de canola e milho por ultrassom.

Tempo em minutos	Canola	Milho
10	88,3%	91,8%
15	97%	94%
20	93,4%	98,4%
25	95,7%	96%

Observando os dados da Tabela 1 e comparando-os com os resultados obtidos nos processos de transesterificações convencionais utilizados por DANTAS (2006) que obteve rendimento de 93% para o óleo de milho, e REZENDE (2008) que atingiu 87% para o de canola, ambos efetuando o procedimento de transesterificação com duração de 40 minutos, pode-se inferir que os resultados de conversão obtidos foram satisfatórios, pois com menor tempo de reação obteve-se maior conversão de ésteres. Obtendo-se 98% de conversão em 20 minutos para a matriz milho, havendo assim um ganho de tempo de 50% em comparação com a literatura. Com relação à canola foi alcançado 97% de conversão em 15 minutos, com um ganho de tempo reacional de 62,5% quando comparado a literatura citada. Comprovando assim ser propícia a metodologia utilizada para obtenção do biodiesel, pois para as matrizes citadas os resultados expressaram maiores conversões em menores tempos de reação.

#### 4. CONCLUSÕES

Nosso grupo de pesquisa vem buscando formas alternativas a busca de padrões para serem utilizados na cromatografia gasosa, pois estes possuem custos elevados. Ao fim do trabalho, comprova-se que a metodologia via ultrassom se mostrou eficiente, apresentando vantagens como agilidade na reação, facilidade de formação do produto e reação à temperatura ambiente. O presente trabalho se mostrou relevante, pois conforme os resultados apresentados foram obtidos níveis de conversão maiores aos que estabelecidos pela Resolução 14/2012 da ANP, mostrando-se também uma pesquisa importante na busca por diferentes matrizes de ácidos graxos.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química. **Química Nova**, Vol. 15, n.4, 302-316, 1992.

BOSQUETTE, W.; DUARTE JUNIOR, J. B.; FACHIN, G. M.; ARRUA, A. M.; COSTA, A. C. T. Características aronômicas de cinco cultivares de milho submetidos à aplicação foliar de fungicida em diferentes estádios fenológicos. In: **XXIX CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO**. Águas de Lindóia, 2012. Acessado em 04 de out. 2013. Disponível em: [http://www.abms.org.br/29cn\\_milho/03185.pdf](http://www.abms.org.br/29cn_milho/03185.pdf).

DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho. 2006.** Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S.; San, LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, 1859-1862, 2010.

HOBUSS, C. B.; Venzke, D.; PACHECO, B. S.; SOUZA, A. ; Santos, M. A. Z.; MOURA, S.; QUINA, F. H.; FIAMETTI, K. G.; OLIVEIRA, J. V.; PEREIRA, C. M. P. . Ultrasound-assisted synthesis of aliphatic acid esters at room temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, 387-389, 2012.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JUNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, Vol. 23, No. 2, 251-256, 2000.

MOURA, B. S.; MENDES, M. F.; MACHADO JUNIOR, H. F. Irradiação de microondas na transesterificação alcalina homogênea de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) In: **Congresso brasileiro de mamona, 4 & simpósio internacional de oleaginosas energéticas**, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão social e energia: anais... Campina Grande: Embrapa algodão, 2010. p. 133-142.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B. S.; KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUZA, A. O.; PEREIRA, C. M. P.; SAMIOS, D. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Química Nova**, Vol. 36, No. 5, 734-737, 2013.

REZENDE, H. P.; DELUOMIMI, M. A.; BUIATTE, J. E. ; LIMA, A. L. ; BATISTA, A. C. F.; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G. Transesterificação do óleo de canola usando metanol e etanol a temperatura ambiente. In: **Congresso Brasileiro de Química**, 48. Rio de Janeiro, 2008. Acessado em 04 de out. 2013. Online. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/13/13-457-4746.htm>.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, F. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Vol. 30, No. 3, 667-676, 2007.

TOMM, G. O.; FERREIRA, P. E. P.; AGUIAR, J. L. P. de.; CASTRO, A.; M. G. de; LIMA, S. M. V.; DE MORI, C. **Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil.** Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2009.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, Vol. 31, No. 2, 407-412, 2008.