

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO RAZÃO ÓLEO/ÁLCOOL COM CATALIZADOR ALCALINO HOMOGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

AUTORES:

Afrannia Rafaella da Costa Freitas Bezerra¹, Nádia Pereira Neves¹, Maria Rosiane de Almeida Andrade¹, Talita Kênya Oliveira Costa¹, Eduardo Lins de Barros Neto¹, Francisco Wendell Bezerra Lopes¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AVALIAÇÃO RAZÃO ÓLEO/ÁLCOOL COM CATALIZADOR ALCALINO HOMOGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL

Abstract

Biodiesel is one of the alternate sustainable energy sources having similar fuel properties as that of petroleum diesel, which is made from renewable source with lower pollutant emission. The Biodiesel production from waste oils is an attractive option to produce biodiesel economically. The objective of this study is to produce biodiesel from cheap raw material (waste cooking oil) and evaluated the influence of methanol/oil ratio. Transesterification was carried out at 50 °C in the presence of alkali catalyst (KOH) and four different methanol/oil ratio (1:4,4; 1:5,5; 1:7,4 and 1:8,8) were tested. Thermogravimetry (TG) was used in order to determine the conversion. The results shows that the increase the alcohol/oil ratio increase of the reaction yield.

Introdução

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Desse modo, a busca por fontes alternativas de energia, mais limpas e renováveis, tem aumentado nos últimos anos. Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transportes e geração de energia em todo o mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE *et al.*, 2006).

No viés ambiental, o biodiesel tem várias vantagens em relação ao diesel do petróleo, proporciona a redução de poluentes como materiais particulados, óxidos de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e tem melhores propriedades combustíveis como o número de cetano. A vantagem principal desse biocombustível é a redução de emissões dos principais gases do efeito estufa tornando uma alternativa limpa e de menor custo (RAMOS, 2011).

O biodiesel é obtido através da reação de transesterificação entre triglicerídeos provenientes de óleos vegetais, resíduos de óleos e gorduras animais, e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (SHAH *et al.*, 2015). Os catalisadores homogêneos são comumente utilizados na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, sejam eles ácidos ou básicos. A catalise homogênea alcalina reduz em um curto período de tempo a produção de biodiesel e um dos catalisadores mais utilizados é o hidróxido de potássio (KOH) pois tem alta atividade, baixo custo e fácil disponibilidade (AVHAD e MARCHETTI, 2015; GARCIA, 2006).

Visando a obtenção da redução dos custos da matéria prima, uma opção muito viável é o reciclo do óleo de fritura para produção de biocombustível. Este óleo quando descartado inadequadamente apresenta-se como um agente poluidor em potencial ao meio ambiente (BERTI *et al.*, 2009). Sua reciclagem não somente retiraria um composto indesejado da natureza, como também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação da razão óleo/álcool com catalisador alcalino homogêneo, KOH, na produção de biodiesel através da reação de transesterificação, utilizando o óleo de fritura residual como matéria-prima.

Metodologia

Reação de Transesterificação

As reações de transesterificação metílica do óleo de fritura residual na presença de um catalisador básico homogêneo, o KOH, com diferentes razões molares óleo/álcool foram realizadas de acordo com as condições operacionais apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais

Variáveis	Condições Operacionais
Razão óleo/álcool	1:4,4; 1:5,5; 1:7,4; 1:8,89
Catalisador KOH	1,35%
Tempo reacional	30 minutos
Temperatura de reação	50 °C

Inicialmente o óleo foi pré-aquecido a uma temperatura de 50 °C e em seguida foram adicionados o metanol e uma solução de KOH sob agitação constante. Após término do tempo reacional, a mistura foi colocada em um funil de decantação para que houvesse a separação das fases, sendo a mais leve composta do óleo e a mais pesada formada por glicerol, sobras de catalisador e sabões. A fase mais pesada foi removida, restando apenas o óleo que foi lavado com água destilada.

Os óleos obtidos foram nomeados como B1, B2, B3 e B4 em função da razão óleo/álcool utilizada, 1:4,4; 1:5,5; 1:7,4; 1:8,89, respectivamente.

Análise Termogravimétrica

A conversão de triglicerídeos em ésteres foi avaliada através de análises termogravimétricas, que foram realizadas em um equipamento Shimadzu de medidas simultâneas de termogravimetria e análise térmica diferencial DTG60/60H. Foram pesadas aproximadamente 10 mg da amostra e esta foi aquecida, em um cadinho de alumina, da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio.

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica consiste na variação de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura em um ambiente controlado. Essa variação de massa é diretamente relacionada à estabilidade térmica e à volatilidade dos compostos. O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos e o ponto de ebulição destes ésteres é inferior ao ponto de ebulição dos seus triglicerídeos correspondentes; consequentemente, o evento térmico de decomposição dos ésteres ocorre em temperatura mais baixa em comparação com a temperatura de decomposição dos triglicerídeos (Sousa *et al.*, 2013). Por isso a análise termogravimétrica tem se tornado uma técnica promissora na determinação da conversão de triglicerídeos em ésteres (Nakatani *et al.*, 2009; Sadrolhosseini *et al.*, 2011; Ouanji *et al.*, 2016).

A Figura 1 apresenta as curvas de termogravimetria dos óleos obtidos a partir da reação de transesterificação do óleo de fritura residual para as diferentes razões óleo álcool.

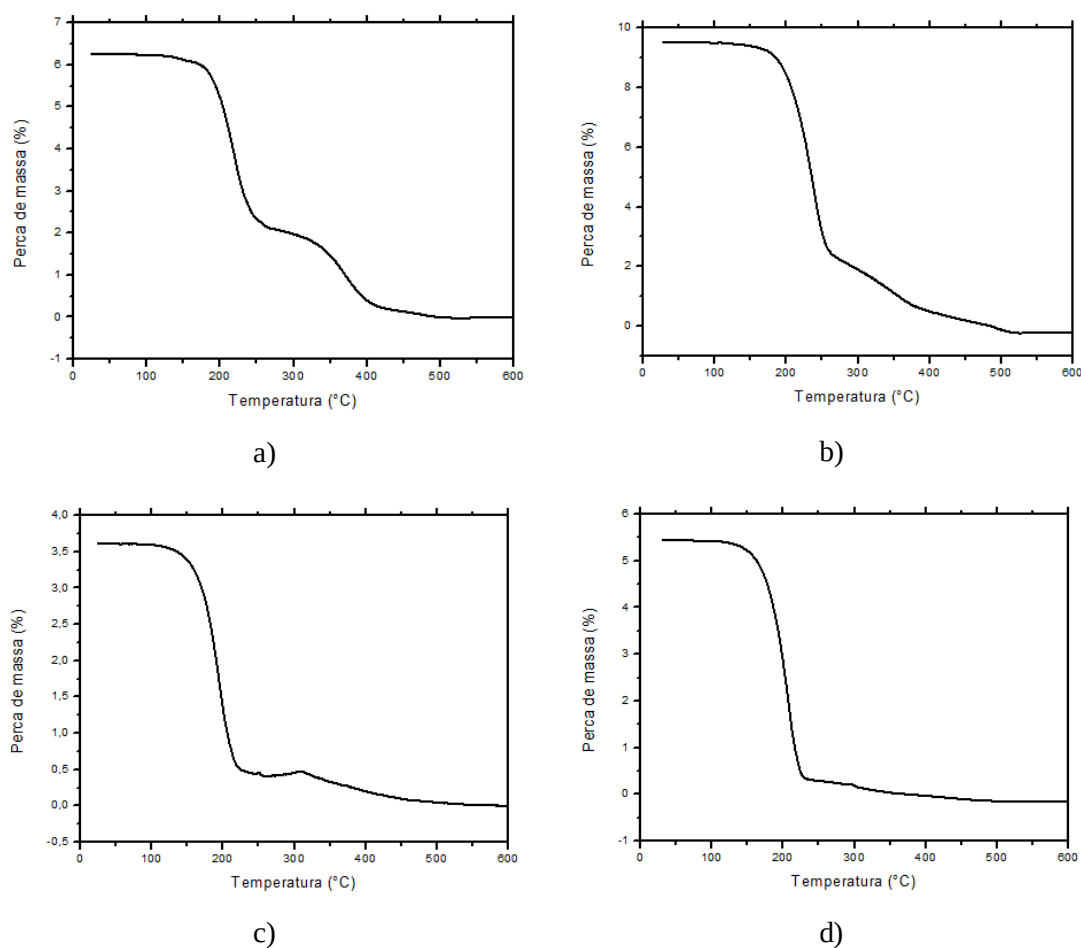


Figura 1. Curva de TG dos óleos a) B1, b) B2, c) B3 e d) B4

Observa-se nos termogramas um comportamento similar de decomposição térmica para os óleos, apresentando de três a quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre da temperatura ambiente até no máximo 150 °C, essa perda de massa corresponde a volatilização do metanol e evaporação da água. O segundo evento ocorre nas faixas de temperatura de 150 °C até 250 °C que refere-se a decomposição térmica dos ésteres metílicos. E o terceiro e quarto eventos que ocorrem nas faixas de temperatura entre 263 °C a 500 °C correspondem a decomposição do óleo não reagido, compostos intermediários formados como mono e diglicerídeos e a degradação de resquícios de minerais do catalisador.

Vega-Lizama *et al.* (2015) avaliaram o processo de decomposição térmica do biodiesel produzido com óleo de soja e constataram que a faixa de temperatura de decomposição dos ésteres metílicos é de 183 °C a 218 °C.

Almazrouei *et al.* (2019) avaliaram a termogravimetria do biodiesel produzido a partir dos resíduos de óleo de cozinha e determinaram quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento que ocorreu na faixa de 49 °C a 175 °C referente a volatilização do metanol. O segundo evento na faixa de temperatura de 170 °C a 325 °C que corresponde a decomposição dos ésteres metílicos. O terceiro evento na faixa de temperatura de 309 °C a 492 °C, corresponde à degradação térmica de impurezas na amostra de biodiesel e de triglicerídeos que não foram convertidos. E o quarto evento é a degradação dos minerais trazidos pelo próprio catalisador na temperatura de 474 °C a 667 °C.

A Tabela 2 apresenta os eventos que ocorrem em cada óleo produzido, respectivas faixas de temperatura em que acontecem, bem como o percentual de perda de massa.

Tabela 2. Faixa de temperatura e respectivas perdas de massa dos óleos B1, B2, B3 e B4.

Óleo	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
B1 (1:4,4)	I	27-142	1,93
	II	147-263	63,44
	III	263-421	30,82
	IV	421-500	3,66
B2 (1:5,5)	I	30-158	1,74
	II	178-263	72,75
	III	263-375	18,54
	IV	375-524	9,98
B3 (1:7,4)	I	29-150	6,31
	II	150-219	79,49
	III	219-401	10,60
	IV	401-500	4,29
B4 (1:8,89)	I	35-150	4,13
	II	150-234	89,69
	III	234-496	8,7

O segundo evento de perda de massa de todos os óleos refere-se à decomposição dos ésteres metílicos, dessa forma a partir dos dados apresentados na Tabela 2 pode-se considerar que a conversão em ésteres dos óleos B1, B2, B3 e B4 é de 63,44%, 72,75%, 79,49% e 89,69% respectivamente (evento II).

Pela estequiometria da reação de transesterificação a proporção de óleo/álcool é de 1:3, no entanto percebe-se que o aumento da razão óleo/metanol gerou um aumento do rendimento da reação de 26%. O excesso de metanol aumenta a solubilidade do óleo na mistura de reação e consequentemente, as interações entre as moléculas dos reagentes são facilitadas e favorece a mudança de equilíbrio em direção à produção de éster metílico (Puna *et al.*, 2013; MUSA, 2016).

O teor de éster mínimo que o óleo deve apresentar para ser caracterizado como biodiesel (B100) é de 96,5% de acordo com a Resolução N°51 da ANP (2015). A máxima conversão alcançada, no entanto, foi de 89,69%, o que pode ser atribuído a presença de ácidos graxos livres e de água no óleo residual o que favorece a formação de sabões, bem como o curto tempo reacional, que foi de 30 min.

Conclusões

A análise termogravimétrica mostrou-se uma técnica viável na determinação da conversão de triglicerídeos em ésteres, uma vez que foi possível visualizar com precisão os eventos referentes a decomposição dos ésteres e do óleo não reagido.

Os óleos obtidos a partir da transesterificação metílica do óleo de fritura residual apresentaram conversões elevadas em condições brandas de operação com um curto tempo reacional. E o aumento da razão óleo/álcool provoca um aumento na conversão de ésteres.

Apesar da presença de ácidos graxos livres, bem como de água no óleo de fritura residual, associado ao curto tempo reacional, foram obtidos teores de ésteres no biodiesel próximos a 90%, para a maior razão óleo/álcool estudada (1:8,89).

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq / UFRN / DEQ / NUPEG.

Referências Bibliográficas

- ALMAZROUEIA, M.; ELAGROUDYB, S.; JANAIREH, I. Transesterification of waste cooking oil: Quality assessment via thermogravimetric analysis. **Energy Procedia**, vol.158, p 2070–2076, 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 51, de 25 de Novembro de 2015. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>> Acesso em: 01/05/17.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 50, p. 696-718, 2015.
- BERTI, A. P.; DÜSMAN, E.; SOARES, L. C. Efeitos da Contaminação do Ambiente Aquático por Óleos e Agrotóxicos. SaBios: **Revista de Saúde e Biologia**, v. 4, p. 45-51, 2009.
- GARCIA, A. M.; Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2006.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.
- MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal of Petroleum**, vol. 25, Issue 1, p. 21–31, 2016.
- NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, vol. 100, p. 1510–1513, 2009.
- OUANJI, F.; KHACHANI, M.; BOUALAG, M.; KACIMI, M.; ZIYAD, M. Large-scale biodiesel production from Moroccan used frying oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol, 41, p. 21022-21029, 2016.
- PUNA, J. F.; NEIVA CORREIA, M. J.; SOARES DIAS, A. P.; GOMES, J.; BORDADO, J. Biodiesel production from waste frying oils over lime catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, vol. 109, p. 405–441, 2013
- RAMOS, L. P.; CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, nº 3, 477-486, 2011.
- SADROLHOSSEINI, A. R.; MOKSIN, M. M.; NANG, H. L. L.; NOROZI, M.; YUNUS, W. M. M.; ZAKARIA, A. Physical Properties of Normal Grade Biodiesel and Winter Grade Biodiesel. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 12, p. 2100-2111, 2011.
- SHAHA, M.; POUDEL, J.; KWAK, H.; OHD, S. C. Kinetic analysis of transesterification of waste pig fat in supercritical alcohols. **Process Safety and Environmental Protection** v. 98, p. 239–244, 2015.
- SOUSA, F.; LUCIANO, M.; PASA, V. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, vol. 109, p. 133-140, 2013
- VEGA-LIZAMA, T.; DÍAZ-BALLOTE, L.; HERNÁNDEZ-MÉZQUITA, E.; MAY-CRESPO, F.; CASTRO-BORGES, P.; CASTILLO-ATOCHÉ, A.; GONZÁLEZ-GARCÍA, G.; MALDONADO, L.

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, vol. 156, p. 158–162, 2015