

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo do efeito da adição de tensoativo de sabão de côco na produção de biodiesel.

AUTORES:

Felipe de Jesus Nascimento¹, Raiane Pereira de Sá Borges², George Simonelli^{2,3}, Luiz Carlos Lobato dos Santos^{2,3}, Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato^{1,3}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Arquitetura e Tecnologia da Informação, Universidade Salvador, ²Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, ³Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE TENSOATIVO DE SABÃO DE CÔCO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

With the increasing energy demand and the probable exhaustion of the sources of fossil energy appeared the need to look for alternative sources of energy. With the perspective of reducing greenhouse gases, biodiesel emerged as a potential substitute for petroleum diesel. In order to improve the biodegradability of biodiesel, methanol/ethanol mixtures were used, since methanol comes from fossil sources and ethanol comes from biodegradable sources. However, the difficulty of interacting between polar and nonpolar phases in biodiesel production is an important barrier that several researchers have tried to overcome. It was evaluated the use of biodegradable surfactants in the process of transesterification of vegetable oils through homogeneous catalysis, in an attempt to reduce interfacial and surface tension between the reaction phases, improving the mass transfer between the phases, thus increasing the biodiesel yield. The assays were made with different proportions of methanol/ethanol (15% and 30% by mass of ethanol) and different amounts of coconut soap surfactant (0%, 0,5% and 1% by mass, relative to the mass of vegetable oil), the alcohol:oil molar ratio maintained at 3:1 and 1% catalyst relative to the mass of vegetable oil. The maximum yield was of 77% with the use of 15% of ethanol and presence of 1g of surfactant. In this study, it was possible to conclude that the coconut soap surfactant was effective for reactions with small amounts of alcohol (molar ratio of 3:1), confirming the importance of its use as a surfactant in the transesterification process of soybean oil.

Introdução

O consumo de energia mundial tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Atualmente, os recursos mais utilizados no suprimento mundial de energia são de origem fóssil e não renováveis. A grande demanda por combustíveis oriundos do petróleo tem enfrentado dois grandes desafios, a escassez de suas reservas e o negativo impacto ambiental causado pelo seu uso. Consequentemente, cresce a busca por combustíveis alternativos produzidos a partir de fontes renováveis, que apresentam diversas vantagens em relação aos de origem fóssil, como a redução da emissão de gases de efeito estufa que contribui no controle do aquecimento global e na preservação do meio ambiente (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

O biodiesel tem desempenhado um papel vital como combustível substituto nos setores industrial, de agricultura e transporte, que possuem alta demanda por diesel. O biodiesel é biodegradável, não inflamável e não tóxico, além de emitir menos gases nocivos, como o dióxido de enxofre, monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados em comparação com o diesel de petróleo (SINGH; YADAV; SHARMA, 2017). Segundo os dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a mistura de biodiesel ao óleo combustível de petróleo tornou-se obrigatória, partindo de 2% para 8%, em volume, entre os anos de 2008 e 2017 (ANP, 2019).

O processo mais comum de obtenção do biodiesel é através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais. A transesterificação consiste na reação entre triglicerídeos e álcool, normalmente na presença de catalisador ácido ou básico, para obter ésteres metílicos ou etílicos e glicerol como subproduto (PARIDA; SAHU; MISRA, 2017; SINGH; YADAV; SHARMA, 2017).

Uma das matérias-primas mais importantes para o processo produtivo de biodiesel é o álcool, e a sua seleção pode influenciar significativamente no rendimento da reação. Normalmente, são empregados álcoois de cadeia curta, sendo a rota metílica a mais comum. O metanol é particularmente preferido devido às suas vantagens físicas e químicas e sua maior velocidade de reação com triglicerídeos. Entretanto, o metanol é usualmente produzido a partir de materiais petroquímicos, não

conferindo ao biodiesel produzido uma total biodegradabilidade. O etanol apresenta diversas vantagens com relação ao metanol, e o biodiesel produzido a partir dele é totalmente baseado em biomassa. Sendo menos tóxico e ambientalmente favorável, o etanol torna-se o substituto mais adequado para o metanol. Por outro lado, é mais caro, menos reativo e a separação do produto final é mais difícil (MUSA, 2016).

Musa (2016) reporta que a remoção de álcoois como etanol ou isopropanol, se usados na produção de biodiesel, é difícil, devido a formação de um azeótropo entre os álcoois e a água. Outra desvantagem do uso de etanol é a sua menor miscibilidade com o óleo, se comparado com o metanol, devido ao impedimento estérico natural das moléculas de etanol. Em um sistema de transesterificação de óleos vegetais as fases óleo e álcool são imissíveis, com isso, a transferência de massa entre as duas fases influencia na reação e deve ser considerado como um fator de grande importância. Embora a miscibilidade entre as fases possa ser melhorada com o aumento de temperatura de reação, esse é um processo de gasto de energia e do ponto de vista energético deve ser evitado (GUAN; SAKURAI; KUSAKABE, 2009).

Com o intuito de melhorar a miscibilidade entre o álcool e o óleo vem sendo utilizadas diversas substâncias tensoativas. A adição de co-solvente durante a transesterificação de óleos com álcoois ganhou interesse, pois melhora o processo de transesterificação, aumentando a miscibilidade da mistura e a transferência de massa entre o álcool e o triglicerídeo, melhorando o rendimento. Muitos solventes já foram utilizados com esse objetivo, tais como hexano, tetra-hidrofurano, acetonitrilo, éteres e éteres de petróleo (FADHIL; AL-TIKRITY; ALBADREE, 2015).

Nesse contexto a utilização de etanol e tensoativos biodegradáveis na produção do biodiesel surgem como grande aliado na questão da biodegradabilidade desse combustível. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de sabão de côco como substância tensoativa na reação de transesterificação de óleo de soja com mistura de metanol/etanol.

Metodologia

Inicialmente caracterizou-se o óleo de soja utilizado na produção de biodiesel em índice de acidez e teor de umidade; produziu-se o biodiesel a partir do óleo de soja e da mistura metanol/etanol, variando as quantidades de metanol e etanol, sem e em diferentes quantidades de tensoativo de sabão de côco e para avaliar a eficiência do processo analisou-se o rendimento da produção de biodiesel sem e em diferentes quantidades de tensoativo de sabão de côco.

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Índice de acidez

O Índice de Acidez (IA) foi determinado de acordo com a norma NBR 11115 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) por meio de titulação simples. O ensaio consistiu-se em pesar 2g de óleo de soja em um Erlenmeyer, adicionar 50mL de álcool etílico com 95% de pureza, 5 gotas de indicador fenolftaleína e titular com solução padrão de KOH (0,1M) até o ponto de virada.

O cálculo de IA foi realizado de acordo com a Equação 1:

$$IA = \frac{(V - V_b) * N * 56,1}{m} \quad (\text{Eq 1})$$

Onde V é o volume em mililitros da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra, V_b é o volume em mililitros da solução de hidróxido de potássio gasto para titular o branco, N é a normalidade padrão para solução de hidróxido de potássio e m é a massa da amostra. O IA foi calculado através da média aritmética da triplicata.

Teor de umidade

O teor de umidade do óleo vegetal foi obtido através do método de perda de massa por dessecação baseado nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Inicialmente um vidro de relógio, previamente seco em uma estufa a 105°C por 1 hora, foi pesado e tarado. Logo após, pesou-se 5g da amostra de óleo vegetal no vidro de relógio e foi colocado para secar na estufa por 3 horas a 105°C. Após esse tempo o vidro de relógio foi retirado da estufa e colocado para resfriar em dessecador até a temperatura ambiente. O vidro de relógio foi pesado e o procedimento foi realizado até o peso se tornar constante.

O teor de umidade (IU) foi calculado de acordo com as Equações 2 e 3:

$$\%m_{seca} = \frac{m_{vidro\ de\ relógio} + m_{amostra\ seca}}{m_{vidro\ de\ relógio}} \times 100 \quad (\text{Eq 2})$$

$$IU\% = 100 - \%m_{seca} \quad (\text{Eq 3})$$

SÍNTESE DO BIODIESEL

O sistema experimental usado consistiu em um balão de fundo redondo, imerso em banho maria, acoplado a um condensador ligado ao equipamento de banho termostático à 15°C. A reação foi agitada através de uma placa de aquecimento com agitador magnético e a temperatura da reação foi monitorada e controlada com o uso de um termopar inserido no interior do balão.

A produção de biodiesel foi realizada via transesterificação e catálise alcalina homogênea. Os ensaios foram realizados, a temperatura de 40°C, com misturas de metanol/etanol contendo 15% e 30% de etanol, com tempo de reação de 40 minutos, razão molar álcool/óleo mantida em 3:1 (razão estequiométrica) e massa do catalisador KOH equivalente a 1% da massa de óleo vegetal. A quantidade de tensoativo de sabão de côco adotada nos experimentos foram de 0%, 0,5% e 1% com relação a massa de óleo. Os ensaios foram realizados em duplicata nas condições mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Ensaios realizados na síntese do biodiesel.

Ensaios	Etanol na mistura metanol/etanol (%)	Tensoativo de sabão de côco (g)
1	15	0,0
2	30	0,0
3	15	0,5
4	30	0,5
5	15	1,0
6	30	1,0

Os ensaios foram realizados seguindo as seguintes etapas: inicialmente, em uma balança analítica, foram pesados 100g do óleo de soja em um béquer que anteriormente foi pesado e tarado. O óleo foi transferido para o balão de fundo redondo no sistema montado para reação.

Em vidros de relógio (pesados e tarados), foram pesados 1g de hidróxido de potássio (KOH) em escamas que é utilizado como catalisador básico na reação e a massa de tensoativo de sabão de côco correspondente a cada ensaio, conforme mostrado na Tabela 1.

O tensoativo de sabão de côco e o catalisador foram adicionados a um béquer contendo à mistura metanol/etanol correspondente a cada ensaio (Tabela 1), e foi mantida sobre uma placa de agitação durante alguns minutos para solubilização do catalisador e do surfactante no álcool. A mistura foi transferida para o balão de fundo redondo onde reagiu com o óleo vegetal sob agitação de 150rpm à 40°C.

Após 40 minutos, a placa de aquecimento e o banho termostatizado foram desligados. O produto da reação foi transferido para um funil de separação, onde permaneceu em descanso por um período de 24 horas. Foram formadas 2 fases, uma superior contendo o biodiesel e uma inferior contendo o glicerol formado como subproduto da reação. A fase inferior foi devidamente descartada.

O biodiesel foi submetido a uma purificação através de 4 lavagens consecutivas com, aproximadamente, 150mL de água destilada previamente aquecida a 70°C, para retirada de álcool, catalisador remanescentes além de impurezas e sabão. A água foi inserida no funil e foi realizada agitação manual lentamente durante alguns minutos. As fases polares das lavagens (fases inferiores) foram descartadas.

O biodiesel do processo de lavagem foi transferido para um béquer (pesado e tarado), mantido em uma estufa na temperatura de 105°C por um período de 3 horas e posteriormente pesado novamente e armazenado.

A eficiência do processo foi avaliada através do cálculo do rendimento mássico (FADHIL; TIKRITY; ALBADREE, 2015), que foi realizado para cada ensaio, de acordo com a Equação 4.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa do biodiesel} - \text{massa do béquer}}{\text{massa de óleo vegetal}} * 100 \quad (\text{Eq 4})$$

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Wright *et al.* (1944) percebeu que o óleo de soja usado em transesterificação deveria atender a determinadas especificações e Zangonel (2000) utilizou seus valores como referência, sendo o valor máximo de índice de acidez o valor 1mgKOH/g óleo e de acordo com Nascimento, Vasconcelos e Azevedo (2009) o valor de 0,053 mgKOH/g óleo. Como mostrado na Tabela 2, os valores obtidos para o índice de acidez foi de 0,415mgKOH/g, não sendo necessário nenhum tipo de pré-tratamento com relação à acidez do óleo de soja. O teor de umidade, assim como o índice de acidez, deve ser baixo. Os valores de referência utilizados por Nascimento, Vasconcelos e Azevedo (2009) foi de 0,034%_m e Zagonel (2000) indica a utilização de matérias-primas substancialmente anidras, ou seja, como teor de umidade próximo a 0. O teor de umidade obtido para o óleo de soja utilizado foi de 0,052%_m, se mantendo bem próximo aos valores de referência.

Tabela 2. Caracterização do óleo de soja.

Propriedade	Resultado	Referência	Unidade
Índice de acidez	0,415	< ou = 1	mgKOH/g óleo
Teor de umidade	0,052	0,034	% _m

Ambas as propriedades se mantiveram dentro dos padrões indicados pela literatura para a produção de biodiesel e desfavoreceu a formação de sabão, facilitando a separação do biodiesel e glicerol.

SÍNTESE DO BIODIESEL

A partir da análise dos rendimentos mássicos teóricos, de acordo com o gráfico da Figura 1, é possível concluir que quando a proporção de 15% de etanol em metanol (ensaio 1, 3 e 5) foi utilizada o rendimento foi maior do que quando utilizou-se 30% de etanol na mistura (ensaio 2, 4 e 6). Isso está relacionado à maior quantidade de etanol que dificulta a separação entre as fases biodiesel e glicerol. Além dos resíduos de álcool e catalisador presentes na fase glicerol, são gerados mais resíduos durante o processo de lavagem, que comprometem o rendimento mássico do biodiesel.

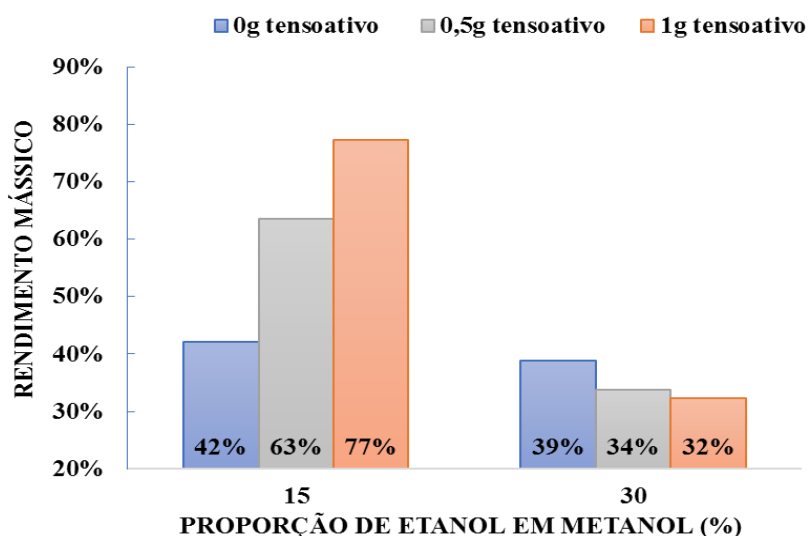


Figura 1. Rendimentos teóricos mássicos obtidos na síntese do biodiesel sem e com tensoativo de côco nas diferentes proporções de etanol em metanol.

O rendimento mássico teórico associado a uma menor quantidade de etanol condiz com os estudos de Ma *et al.* (2016) que obteve rendimento de 95,4% para a proporção de 30% de etanol em metanol. Silva *et al.* (2015) obteve rendimento ótimo de 89,6% e 94,5% para as proporções de 40% e 20% de etanol em metanol, respectivamente. Ambos os estudos constatarem que, para proporções maiores que 30% de etanol na mistura, os efeitos negativos como impedimento estérico e saponificação associados à presença de uma maior quantidade de etanol prevalecem sobre os efeitos positivos, causando essa redução no rendimento.

A partir do gráfico da Figura 1 ainda foi possível constatar que o uso do tensoativo de sabão de côco na síntese do biodiesel foi eficaz e aumentou substancialmente o rendimento dos ensaios com menor proporção de etanol na mistura. O aumento entre os ensaios 1 e 3 (15% etanol em metanol e 0,5g de tensoativo) foi de 21% enquanto que entre os ensaios 1 e 5 (15% etanol em metanol e 1g de tensoativo) o aumento atingiu percentual de 35%. Por outro lado houve um efeito contrario entre os ensaios 2, 4 e 6 que utilizaram a maior proporção de etanol (30%), esse efeito pode ser associado ao tensoativo de sabão de côco ter atingido o limite em que favorece o rendimento de biodiesel para essa proporção de etanol na mistura. A partir dessas análises foi possível concluir também que o aumento na concentração de tensoativo utilizado nos ensaios aumenta o seu efeito, seja ele positivo ou negativo com relação ao rendimento.

Os efeitos do sabão de côco como agente tensoativo condiz com os estudos de Luu *et al.* (2014) que obteve rendimento de aproximadamente 97% e 94% para reações utilizando acetona como cossolvente. Seus estudos apontam um decréscimo no rendimento quando a quantidade de acetona no sistema atinge o limite em que seus efeitos são positivos para a transesterificação.

Ma *et al.* (2016) afirma que, em geral, a taxa de transesterificação pode ser melhorada com o aumento das quantidades de álcool, portanto, a alta razão molar entre álcool e óleo favorece o aumento nos rendimentos das reações. Diversos autores como Ma *et al.* (2016), Verma e Sharma (2016), Silva *et al.* (2015) e Luu *et al.* (2014) trabalham com razões molares próximos ou acima de 6:1, ou seja, com álcool em excesso para que haja deslocamento do equilíbrio na direção da formação dos produtos. Com esse estudo foi possível constatar que o tensoativo de sabão de côco se mostrou eficaz para reações com menores quantidades de álcool (razões molares de 3:1), ratificando a importância do seu uso como substância tensoativa no processo de transesterificação de óleo de soja.

Conclusões

O presente estudo mostrou o efeito do uso de surfactante de sabão de côco como substância tensoativa na produção de biodiesel, a partir da transesterificação do óleo de soja, utilizando como catalisador básico o KOH e misturas de metanol e etanol, com proporções de 15% e 30% de etanol na mistura, e razão molar álcool:óleo de 3:1 (razão estequiométrica). O rendimento mássico teórico, nos ensaios utilizando 15% de etanol na mistura de álcool, aumentou em 21% com a utilização de 0,5g de tensoativo e 35% com a utilização de 1g de tensoativo. Por outro lado, o tensoativo de sabão de côco não se mostrou eficaz nos ensaios utilizando 30% de etanol na mistura de álcool, os rendimentos para 0,5g e 1,0g de tensoativo diminuíram em 5% e 7% respectivamente, uma provável causa para essa redução é a quantidade de etanol no meio reacional, que ultrapassa o limite em que favorece a transferência de massa. Com esse estudo também foi possível concluir que o tensoativo de sabão de côco se mostrou eficaz para reações com baixas quantidades de álcool (razões molares de 3:1), ratificando a importância do seu uso como substância tensoativa no processo de transesterificação de óleo de soja.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Referências Bibliográficas

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> . Acessado em: 30 de março de 2019.

FADHIL, A.; AL-TIKRITY, E.; ALBADREE, M. Transesterification of a novel feedstock, *Cyprinus carpio* fish oil: Influence of co-solvent and characterization of biodiesel. **Fuel**, v. 162, p. 215-223, 2015.

GEBREMARIAM, S.N.; MARCHETTI, J.M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GUAN, G; SAKURAI, N; KUSAKABE, K. Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 302-306, 2009.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 21-22.

MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, L.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. **Energy**, v. 107, p. 523-531, 2016.

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**, v. 25, p. 21-31, 2016.

MAO, J.; WANG, D.; YANG, X.; ZHANG, Z.; YANG, B.; ZHANG, C. Adsorption of surfactant on stratum rocks: Exploration of low adsorption surfactants for reservoir stimulation. **Jornal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 424-431, 2019.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, v. 34, n 4, p. 37-48, 2009.

PARIDA, S.; SAHU, D. K.; MISRA, P. K. Optimization of transesterification process by the application of ultrasound energy couple with diesel as cosolvent. **Jornal of the Energy Institute**, v. 90, p. 556-562, 2017.

SILVA, J.F.R.; SILVA, L. S. A.; SILVA, D. D.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, E. G. Otimização da síntese do biodiesel de girassol utilizando misturas de metanol e etanol. **I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – CONEPETRO, III Workshop de Engenharia de Petróleo**, Campina Grande – PB, 2015.

SINGH, V.; YADAV, M.; SHARMA Y.C. Effect of co-solvent on biodiesel production using calcium aluminium oxide as a reusable catalyst and waste vegetable oil. **Fuel**, v. 203, p. 360-369, 2017.

VERMA, P.; SHARMA, MP. Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimization. **Fuel**, v. 180, p. 164-173, 2016.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K; LANGDON, E. E.; DUPUIS, R. N. A Report on ester interchange. **Oil and Soap**, v. 21, p. 145- 148,1944.

ZAGONEL, G. F. **Obtenção e caracterização de biocombustíveis a partir da transesterificação etílica em meio alcalino**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.