

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Transesterificação do Óleo de Gergelim em um processo batelada usando etanol supercrítico

AUTORES:

Kelvin Gama Guimarães, Janiele Alves Eugênio Ribeiro Galvão, Saulo Henrique Gomes de Azevêdo, Paulo César Messias da Silva, Osvaldo Chiavone Filho, Humberto Neves Maia de Oliveira,

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE GERGELIM EM UM PROCESSO BATELADA USANDO ETANOL SUPERCRÍTICO

Abstract: With the increase in the environmental problems generated using fossil fuels, the search for more renewable and less harmful fuels alternatives have increased, thereby biodiesel rise as a biodegradable option originated from natural sources. In Brazil, the sesame oil appears as a likely raw material. Sesame seeds have a high oil content and it is suitable for a warmer and drier climate. The main way to produce biodiesel is the catalytic transesterification, nevertheless, with the use of alcohol under supercritical conditions it is not necessary to use catalysts making the method simpler. In this work it was proposed the use of sesame oil as feedstock for the transesterification reaction with ethyl alcohol under supercritical conditions. The experiments were conducted in a batch-type reactor with a total volume of 300 mL, varying the temperature from 260-290 °C, reaction time from 7.5-30 minutes and the oil to ethanol molar ratio from 1:36-1:48. Physical properties of the sesame oil like acidity index, free fatty acid content, kinematic viscosity, density and water content were also analyzed. In the end, analysis of oil properties showed that sesame oil has great potential as feedstock for biodiesel production. The highest esters yield found was 56.62% at the temperature of 290 °C, at reaction time of 30 minutes and oil to ethanol molar ratio of 1:48. It was observed that increasing temperature has increased yield without thermal degradation of the esters.

1. Introdução

O aumento dos problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis levou a diversos estudos na área de energias renováveis nos últimos anos. Nesse contexto, o biodiesel tem se desenvolvido como um combustível alternativo oriundo de fontes renováveis.

O principal processo de produção do biodiesel é a transesterificação que consiste na reação de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador produzindo o éster alquílico, que é o biodiesel, em conjunto com a glicerina, subproduto da reação (KNOTHE et al., 2006).

Uma alternativa ao uso de catalisadores é a transesterificação supercrítica. Saka & Kusdiana (2001) desenvolveram uma rota onde a reação para produção de ésteres seria conduzida com metanol em condições supercríticas. Nessa situação, a mistura entre o álcool e o óleo formaria uma fase única ao invés de duas, devido a redução da constante dielétrica do metanol quando ele se encontra em condições supercríticas. Dessa maneira, a reação se desenvolve mais rapidamente e por não usar catalisadores, a purificação do produto se torna mais simples e menos nociva ao meio ambiente (KUSDIANA & SAKA, 2001).

Em relação à matéria-prima da produção de biodiesel, é possível destacar o óleo de gergelim como uma alternativa, cuja semente possui, em média, cerca de 50% do peso em óleo. Sendo bastante adaptado às condições edafoclimáticas encontradas em regiões de clima quente, o gergelim, é de fácil cultivo e possui um bom nível de resistência à seca. Desse modo, o cultivo do gergelim na região Nordeste do Brasil tem se desenvolvido como excelente opção agrícola para pequenos e médios produtores, exigindo práticas agrícolas simples e de fácil assimilação (ARRIEL et al., 2007).

Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a estudar a transesterificação supercrítica como técnica alternativa à produção de biodiesel empregando como fonte de triglicerídeos o óleo de gergelim, que possui um potencial de expansão no seu cultivo, principalmente na região Nordeste.

2. Metodologia

2.1. Materiais

O óleo de gergelim foi adquirido comercialmente na CEASA-RN e de acordo com as informações contidas no rótulo da embalagem, o óleo foi obtido através de uma prensagem a frio. O álcool etílico utilizado foi da marca Synth com 99,5% de pureza. Para as análises cromatográficas foram utilizados Hexano (grau HPLC), Heptadecanoato de Metila como substância padrão e um mix de ésteres metílicos dos carbonos pares (entre C4-C24) apropriado para comparação de picos com os ésteres etílicos produzidos. Todos esses materiais foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (USA).

2.2. Análises Físico-Químicas do Óleo de Gergelim

No presente trabalho foram realizadas as seguintes análises referentes ao óleo de gergelim: índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, densidade, viscosidade e umidade. Todas as medições foram realizadas em triplicata para obter um valor mais preciso.

A análise do índice de acidez foi realizada seguindo a metodologia indicada pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). Uma amostra de 2 gramas do óleo foi misturada com 25 mL de uma solução neutra de éter-álcool (2:1) e duas gotas de solução etanólica do indicador fenoftaleína a 1%. Depois, essa mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o surgimento da coloração rósea, que deveria permanecer por no mínimo 30 segundos.

Para a determinação da quantidade de ácidos graxos livres presente no óleo de gergelim, foi seguida a metodologia utilizada por Carvalho (2009). Foram colocados em um Erlenmeyer 5 g do óleo de gergelim, 50 mL de etanol (grau de pureza 99,5%) neutralizado previamente com a solução de NaOH 0,1 M e 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína a 1%. Então a mistura foi colocada em agitação e aquecimento constantes até se aproximar da ebulição. Com a mistura ainda quente ela foi titulada com solução de NaOH 0,1 M até o surgimento da coloração rósea por até 30 segundos.

A análise da densidade do óleo foi realizada na temperatura de 25 °C no densímetro DMA 4500 M da marca Anton Paar. Foram adicionados aproximadamente 2 mL da amostra no aparelho, em seguida verificado se existiam bolhas dentro do aparelho e então foi medido o valor da densidade.

O teor de umidade também foi determinado seguindo a metodologia indicada pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). Cerca de 5 gramas do óleo foram colocadas em um cadinho (diâmetro = 70 mm), previamente tarado. Então, o cadinho foi aquecido em uma estufa com circulação de ar na temperatura de 105 °C durante 1 hora. Em seguida, a amostra foi resfriada num dessecador contendo sílica gel por

30 minutos. Por último, a amostra foi pesada novamente. Esse procedimento de aquecimento, resfriamento e pesagem foi realizado até que a amostra tivesse peso constante.

Enquanto a viscosidade do óleo foi determinada empregando um viscosímetro Saybolt Furol I-2025 da marca Contenco, seguindo a metodologia verificada em Ferreira (2018). O óleo foi colocado no equipamento e então foi cronometrado o tempo necessário para que o óleo, passando através de um orifício calibrado, enchesse a vidraria de referência que tinha um volume de 60 mL. A temperatura do processo foi de 37,8 °C.

2.3. Transesterificação Supercrítica do Óleo de Gergelim

As reações de transesterificação em condições supercríticas foram conduzidas em um reator da marca Parr Instruments Co. de 300 mL de volume. Os valores de temperatura e pressão são mostrados em uma unidade controladora que também ajusta a agitação e a potência de aquecimento. Essa unidade se encontra conectada a um computador que informa as variações de temperatura e pressão assim como permite o ajuste do *setpoint* para ambas. O software do reator permite que os dados sejam reportados e salvos em uma planilha. O aparato experimental montado se encontra na Figura 2.1.

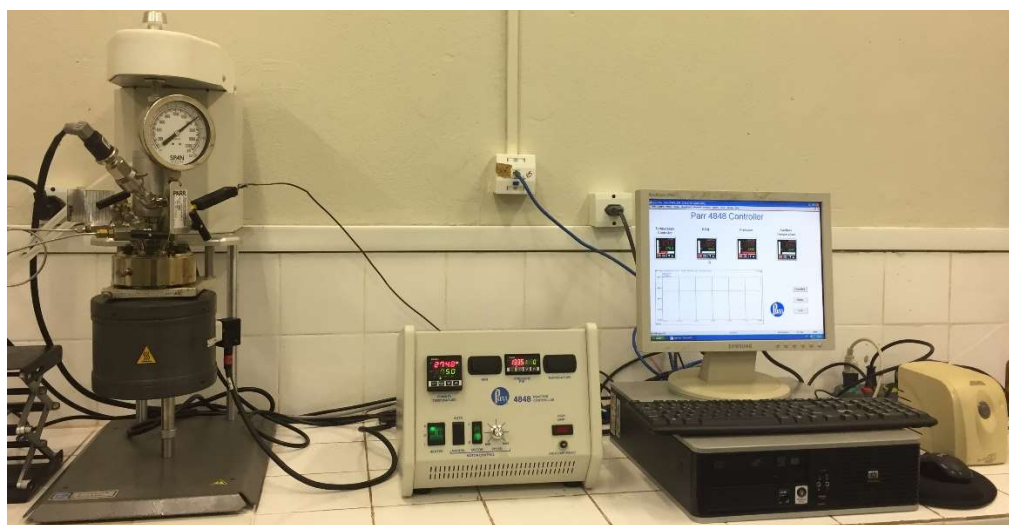


FIGURA 2.1-APARATO EXPERIMENTAL

Fonte: Autor

Os experimentos foram feitos da seguinte maneira: o óleo e o etanol foram colocados no reator de acordo com as razões molares estudadas, em seguida o reator foi fechado e se deu início ao aquecimento e à agitação do meio reacional. Com a estabilização da temperatura no valor desejado e com a pressão acima do ponto crítico foi iniciada a contagem do tempo de reação.

Após serem retirados do reator, os produtos foram colocados em uma estufa com circulação de ar à temperatura de 40 °C por 24 horas, desse modo o álcool em excesso foi retirado, facilitando a etapa

de purificação. Em seguida, a amostra foi colocada em um funil de separação e lavada com água destilada aquecida a 80 °C formando duas fases, a superior contendo biodiesel e a inferior contendo água, glicerina e resíduos de etanol. O processo de lavagem foi realizado até que fosse observado, visualmente, apenas água na fase inferior. Após ser purificada, a amostra voltou à estufa para remoção da umidade. A Figura 2.2 mostra o produto após o processo de purificação.

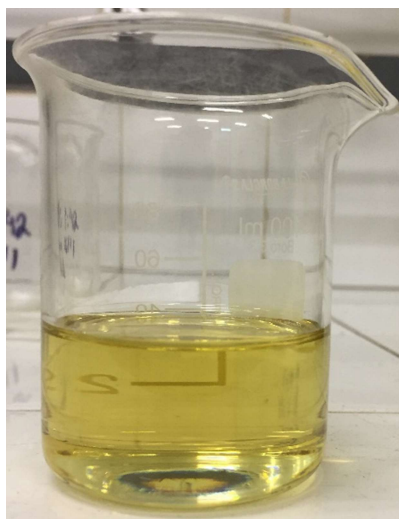


FIGURA 2.2 - AMOSTRA DE ÉSTERES OBTIDA APÓS O PROCESSO DE PURIFICAÇÃO

Fonte: Autor

2.4. Determinação do Rendimento em Teor de Ésteres

Para determinação dos rendimentos em ésteres das reações estudadas foi usada a técnica de cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso da marca SHIMADZU modelo GC - 2010 Plus AF que apresenta um detector de ionização por chama (FID) e coluna capilar 95% dimetil-polisiloxano/5% difenil, modelo RTX-5MS da marca RESTEK. A coluna tem um comprimento de 30 m, diâmetro de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm.

3. Resultados e Discussão

3.1. Análises Físico-Químicas do Óleo de Gergelim

A Tabela 3.1 apresenta os resultados das análises do óleo de gergelim realizadas nesse trabalho.

TABELA 3.1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE GERGELIM

Propriedades	Valores
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,37
Ácidos Graxos Livres (%)	3,89
Viscosidade Cinemática a 37,8 °C (mm ² /s)	33,16
Densidade a 25 °C (g/cm ³)	0,916
Umidade (%)	0,0567

Fonte: Autor

O índice de acidez está relacionado com a qualidade e conservação do óleo, sendo que valores menores de acidez indicam um produto de boa qualidade. O resultado de 1,37 mgKOH/g é satisfatório, uma vez que segundo a ANVISA, o máximo de acidez que um óleo prensado a frio deve ter é 4,0 mgKOH/g, portanto o óleo se encaixa nas normas (BRASIL, 2015).

O óleo de gergelim utilizado no trabalho apresentou um percentual de ácidos graxos livres de 3,89%, esse resultado ratifica a boa qualidade do óleo e apresenta o mesmo como uma boa opção de matéria-prima para produção de biodiesel, tanto na metodologia utilizando catalisadores quanto na transesterificação com álcool supercrítico.

A viscosidade é uma propriedade bem importante em se tratando de óleos vegetais como combustível ou matéria-prima para biodiesel. A análise de viscosidade encontrou o valor de 33,16 mm²/s, próximo de 34,58 mm²/s encontrado por Arruda et al. (2016), que também extraiu o óleo de gergelim utilizando o método mecânico, no caso um filtro de prensa.

O resultado da análise de densidade do trabalho (0,916 g/m³), está bem próximo ao valor encontrado por Arruda et al. (2016) que foi de 0,92 g/m³. A umidade é uma propriedade importante que indica quanto de água está contida no óleo. No caso desse trabalho, o percentual encontrado foi de 0,0567% valor abaixo do determinado no estudo de Ferdous et al. (2012), um percentual de 0,08%.

3.2. Transesterificação Supercrítica do Óleo de Gergelim

Os resultados dos experimentos são mostrados na Tabela 3.2. Foram realizados ao todo 11 experimentos com o objetivo de determinar a melhor condição de temperatura, razão molar óleo:etanol e tempo de reação.

TABELA 3.2 – TEOR EM ÉSTERES DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PROPOSTO

Temperatura (°C)	Razão molar óleo:etanol	Tempo (min)	Teor em ésteres (%)
260	1:36	7,5	10,23
290	1:36	7,5	46,81
260	1:48	7,5	7,00
290	1:48	7,5	50,97
260	1:36	30	16,82
290	1:36	30	47,53
260	1:48	30	13,40
290	1:48	30	56,62
275	1:42	15	21,69
275	1:42	15	21,74
275	1:42	15	20,22

Fonte: Autor

Como pode ser verificado, o melhor resultado foi de 56,62% produzido na temperatura de 290 °C, com razão molar óleo:etanol de 1:48 e tempo de 30 minutos. A temperatura desempenhou um papel

importante no rendimento da reação, sendo que em condições onde a razão molar e o tempo de reação foram os mesmos, a mudança da temperatura de 260 °C para 290 °C influenciou no teor de ésteres etílicos do produto. Por exemplo, para razão molar óleo:etanol de 1:48 e tempo de reação de 7,5 minutos, o aumento da temperatura fez com que o rendimento saísse de 7,0%, a 260 °C, para 50,97%, em 290 °C.

Segundo Silva & Oliveira (2014), a temperatura da reação é o principal parâmetro para determinar a extensão da reação em regiões perto da temperatura crítica do álcool, de modo geral um aumento na temperatura melhora a conversão da reação e a taxa da reação. No entanto, para temperaturas muito elevadas o rendimento diminui devido à degradação dos ésteres. No caso desse trabalho a temperatura mais elevada não foi o suficiente para provocar esse efeito de diminuição do rendimento.

A temperatura e o tempo de reação possuem influência direta ao rendimento do experimento devido à relação dessas duas variáveis com a cinética da reação. Através da equação de Arrhenius é possível determinar a taxa da reação que é função da temperatura e do tempo, portanto o aumento nos valores desses dois parâmetros resulta em maiores conversões de triglicerídeos em ésteres (FAROBIE & MATSUMURA, 2017).

Em relação à razão molar, Kusdiana & Saka (2001) afirmam que a razão molar óleo:álcool é uma das variáveis mais importantes em se tratando de influência no rendimento em ésteres. A adição de álcool desloca o equilíbrio da reação para o lado da produção de ésteres, aumentando a taxa de conversão. Além disso, o álcool no estado supercrítico dissolve melhor no óleo e aumentar a sua quantidade permite que a reação aconteça em estado homogêneo.

Conclusões

O presente estudo procurou avaliar o óleo de gergelim como possível matéria-prima para a produção de biodiesel empregando a metodologia da transesterificação supercrítica em um processo batelada tendo o etanol como álcool utilizado. O óleo de gergelim apresentou um baixo índice de acidez, teor de ácidos graxos livres e umidade, características importantes em se tratando de produção de biodiesel. Em relação à reação de transesterificação, o máximo rendimento em teor de ésteres foi de 56,62% e foi obtido na temperatura de 290 °C, razão molar óleo:etanol de 1:48 e tempo de 30 minutos. Foi observado que a temperatura foi a variável estudada que mais influenciou no rendimento da reação, sendo que com o aumento da mesma o teor de ésteres também aumentou.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro que ajudou a desenvolver essa pesquisa, a UFRN, ao NUPEG, e ao Laboratório de Tecnologia supercrítica e Biodiesel por fornecer a estrutura em forma de laboratórios e equipamentos.

Referências Bibliográficas

ARRIEL, N.H.C; FIRMINO, P.T; BELTRÃO, N.E.M; SOARES, J.J; ARAÚJO, A.E; SILVA, A.C; FERREIRA, G.B. A cultura do gergelim. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. 72 p.

ARRUDA, T.B.M.G; RODRIGUES, F.E.A; ARRUDA, D.T.D; RICARDO, N.M.P.S; DANTAS, M.B; ARAÚJO, K.C. Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*) – An alternative for the Brazilian Northeast. *Industrial Crops and Products*, v. 91, p. 264-271, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução de Diretoria Colegiada – RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Brasília: Diário Oficial da União. 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_270_2005_.pdf/8f80bf4d-a38a-4699-9f8f-582186b3797d>. Acesso em 18 mar. 2019.

CARVALHO, R.H.R. Avaliação da eficiência de catalisadores comerciais na obtenção de biodiesel de algodão (*Gossypium Hisutum* L.). 2009. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

FAROBIE, O; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 63, p. 173-203, 2017.

FERDOUS, K; UDDIN, M.R; KHAN, M.R; ISLAM, M.A. Biodiesel from Sesame Oil: Base Catalyzed Transesterification. *International Journal of Engineering and Technology*, v.1, n. 4, p. 420-431, 2012.

FERREIRA, F.A.S.V.M. Dados de equilíbrio de fases a altas pressões para sistemas sintéticos e amostras de petróleo. 2018. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.

KNOTHE, G; VAN GERPEN, J; KRAHL, J. Manual do Biodiesel. São Paulo: Edgar Blücher, 2006. 340 p.

KUSDIANA, D; SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 693-698, 2001.

SAKA, S; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, v. 80, p. 225-231, 2001.

SILVA, C; OLIVEIRA, J.V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 2, p. 271-285, 2014.