

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FABRICAÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Suzana Pedroza da Silva; Adalberto Freire do Nascimento Júnior; Alexandre Ricardo Pereira Schuler; Cesar Augusto Moraes de Abreu.

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química–Universidade Federal de Pernambuco

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FABRICAÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

Biodiesel has been considered an important alternative for modification of the energy matrix, as to automotives vehicles that use engines of the diesel cycle as for stationary engines. The great volume of publications demonstrates well this interest, in the same time, considering the dispersion of results in this area, exactly when it is restricted only to one of the some industrial processes. This work presents systemize contribution, objectifying to measure the variables of the process, including the influence of the temperature. The process of manufacture of biodiesel for alkaline transesterification was operated, using the sodium hydroxide as catalytic, measuring the effect of the temperature on the incomes in biofuel. Process had been executed by routes methylic, only by transesterification of the soy oil. The reactive operations had been carried through in glass reactor with thermal isolation, proceeding heating with aid from simple system of warm. The temperature of the warm was controlled with aid of the a digital controller of temperature. Agitation was keeping by magnetic mix system. A factorial planning was elaborated for optimization of the experimental number, operated with the temperatures of 30 °C, 60 °C and 80 °C. The parameters of the process had been analyzed by gaseous chromatography, with separation in hair column of poliethyleneglycol (length 30 m, diameter 0.54mm, thickness of film 0.25 µm) and detention of flame ionization. In the experiments which was used soy oil by methylic route, the formed esters had been quantified at 30 °C: 98,3 % of yield in 57,8 % of pureness presenting a real 57,7 % in yield; at 60 °C: 98,0% of the yield in 57,4 % of pureness presenting a real 56,3 % in yield; the 80 °C: 98,0 % of the yield in 61,3 % of pureness presenting a real 59,6 % in yield. The results of this experiments had lead to the conclusion of that the influence of the temperature between 30 and 80 °C, is at least worthless, rank that the differences between the yelds found in the three temperatures had been statistical insignificant, considering the level of significance of 5 %.

Keywords: Biodiesel, Transesterification Methanol, Soy, Temperature.

Introdução

O mercado do petróleo já foi marcado por várias crises, logo a necessidade de diminuir a dependência do petróleo e investir no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia que contribuam para o desenvolvimento sustentável.

As matérias-primas do biodiesel são os óleos vegetais e gorduras, também chamados de triglicerídeos ou triacilgliceróis, que ao reagirem com um álcool (em geral o metanol) são levados a ésteres alquílicos (biodiesel) e glicerol (KNOTHE, 2006).

O uso do biodiesel traz uma série de benefícios associados à redução dos gases de efeito estufa, e de outros poluentes atmosféricos, tais como o enxofre, além da redução do consumo de combustíveis fósseis. Porém, no processo de fabricação, resíduos e subprodutos são gerados, os quais quando adequadamente geridos, podem contribuir para melhor viabilização da produção de biodiesel.

Do conhecimento do processo (transesterificação de triacilglicerol com álcool metílico) aspectos têm sido relacionados como fatores controladores, os quais dependem das seguintes variáveis: temperatura;

razão molar álcool/óleo; concentração do catalisador (g/100 g de óleo); tempo de reação; teor de ácidos livres e conteúdo de água no sistema (proveniente do óleo ou do álcool).

Consenso em relação a algumas variáveis (por exemplo, razão molar mais apropriada é 6:1, ou seja, excesso de 100 % do álcool), e discordância em relação a outros aspectos tem sido objeto de avaliações. Dados experimentais indicam que um incremento na temperatura de operação do processo óleo-metanol-NaOH resulta também em incremento no rendimento (Knothe, 2006; Duarte, 2008; Pereira, 2008; Melo, 2009); outros dados concluíram exatamente o contrário (Lopes, 2004; Pereira, 2007; Marin, 2008; Morandim, 2008). Efeitos outros devem ser considerados, podendo justificar resultados aparentemente contraditórios. Chiu et al (2005) determinaram o coeficiente de distribuição mássica do metanol entre as duas fases (biodiesel e glicerol) em função da temperatura e da razão molar álcool:óleo, observando que com temperaturas mais altas, o arraste do metanol pelo glicerol é menos intenso.

Na linha de evolução dos novos combustíveis busca-se o desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos que forneçam informações qualitativas e quantitativas confiáveis, tanto do processo de obtenção quanto daquele de caracterização do biodiesel.

Metodologia

1. Procedimento experimental

Foram pesados aproximadamente 100 g do óleo de soja em balão de fundo chato e boca esmerilhada de 250 mL. O óleo foi previamente aquecido sob agitação magnética. Conectou-se à boca esmerilhada um condensador de bolas. Envolveu-se um termopar no balão de fundo chato. Isolou-se o reator com fibra de vidro (nos experimentos que necessitavam de calor) para que não houvesse dissipação de calor e ligou-se o aquecimento. Após a estabilização da temperatura desejada para reação, adicionou-se a solução de metóxido de sódio pela parte superior do condensador, mantendo por uma hora em refluxo, nos experimentos que necessitavam de calor e somente sob agitação nos experimentos realizados a temperatura de 30 °C. Foram estabelecidas as temperaturas de 30 °C, 60 °C e 80 °C. Os experimentos foram realizados com cinco repetições para cada temperatura.

Ao término do tempo da reação, deixou-se esfriar a amostra e transferiu-se a mesma para um funil de separação. Após 24 horas em repouso ocorreu a formação de duas fases. Removeu-se a parte inferior que contém o co-produto da reação (glicerol), além do óleo que não reagiu ou reagiu parcialmente (mono e di e triacilgliceróis). Ajustou-se o pH da camada superior (Biodiesel impuro) com ácido sulfúrico, até ficar neutro ao tornassol. Realizou-se uma única lavagem da fase superior com a solução saturada de cloreto de sódio para remoção de resíduos de glicerol, metanol e hidróxido de sódio. Filtrou-se o Biodiesel produzido e o mesmo foi armazenado em recipiente de vidro âmbar.

Após a conclusão de todas as reações, as amostras foram diluídas em hexano (40 mg em 5 mL), adicionando-se em seguida 1 mL desta solução a 1 mL da solução de heptadecanoato de metila em hexano (1 mg/mL). Esta mistura foi analisada por cromatografia a gás. O volume injetado no cromatógrafo foi de 2 µL para todas as amostras. As demais condições analíticas estão resumidas a seguir.

2. Condições cromatográficas

Foi utilizado para as análises cromatográficas um cromatógrafo a gás marca CG, modelo CG-MASTER, dotado de detector de ionização de chama; coluna capilar (*megabore*) de sílica fundida contendo um filme com 0,25 µm de polietilenoglicol (Carbowax 20 m), com 30 m de comprimento e

0,54 mm de espessura. A temperatura do detector foi ajustada para 200 °C e a do vaporizador para 150°C. O forno da coluna recebeu a seguinte programação: 80 °C durante 3 minutos; subindo 10°C/min até 175 °C, permanecendo nesta por 8 minutos; depois subiu 10 °C/min até 200 °C, permanecendo por 5 minutos. A fase móvel foi o hidrogênio (5 mL/min), com uma razão de divisão (split) de 1/20.

3. Cálculo do rendimento

O cálculo do rendimento foi efetuado a partir da massa inicial do óleo (uma vez que o álcool foi adicionado em excesso), da massa de biodiesel obtida após a etapa de purificação e da pureza do produto. A pureza, por sua vez, foi determinada de acordo com a norma EN14103:2001, que utiliza o heptadecanoato de metila como padrão interno. A Figura 1 mostra o cromatograma do biodiesel produzido a partir do óleo de soja a 30 °C.

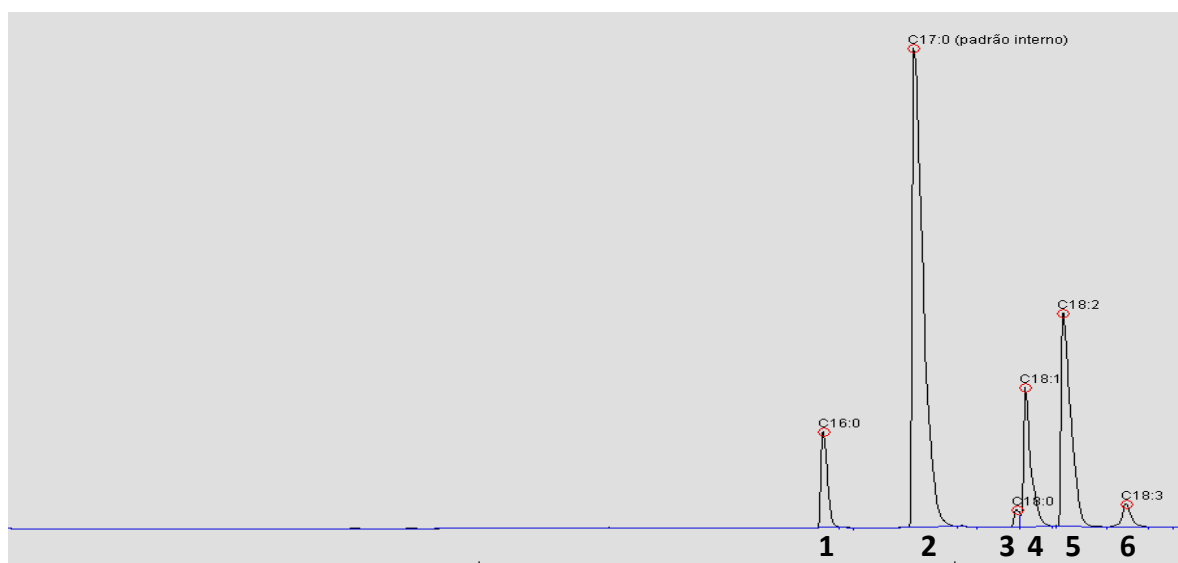


Figura 1 - Cromatograma do biodiesel produzido a partir do óleo de soja a uma temperatura de 30 °C, adicionado do padrão interno, C17:0. Condições: detector de ionização de chama; coluna capilar (*megabore*) de sílica fundida (Carbowax 20 m, 30 m, 0,54). Picos dos ésteres: 1- C16:0, 2- C17:0 (padrão interno), 3- C18:0, 4- C18:1, 5- C18:2, 6 - C18:3.

Para o cálculo estequiométrico, foi considerado o peso molecular médio do óleo de soja, baseado na sua composição centesimal, determinada por cromatografia, a partir da sua transesterificação pelo método analítico (Hartman e Lago, 1973). A amostra de óleo de soja empregada neste trabalho apresentou a composição centesimal mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição em ácidos graxos do óleo de soja.

Ácido graxo	Teor (%)
Palmítico (C16:0)	14,38
Estearico (C18:0)	2,43
Oléico (C18:1)	25,31
Linoleico (C18:2)	52,66
Linolênico (C18:3)	5,21

A partir desses teores foram encontrados os pesos moleculares médios do óleo de soja (881,11) e do correspondente biodiesel (279,04). A partir dos valores de pureza (determinada de acordo com a

norma EN14103:2001), do peso molecular médio do óleo e do peso molecular médio do biodiesel foram então calculados o rendimento bruto e o rendimento real, de acordo com as relações apresentadas a seguir.

$$\text{Rendimento bruto: } R_{\text{bruto}} = 100 \times \frac{m_{\text{óleo}}}{PM_{\text{óleo}}} \div \left[3 \times \frac{m_{\text{biodiesel}}}{PM_{\text{biodiesel}}} \right]$$

$$\text{Rendimento real: } R_{\text{bruto}} \times \text{Pureza}$$

Resultados e Discussão

Os rendimentos dos processamentos do óleo de soja via transesterificação alcalina, nas temperaturas pré-determinadas na proposta deste trabalho estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimentos e pureza em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Rendimento Bruto Média (%)	Pureza Média (%)	Rendimento Real Média (%)
30	98,3	58,7	57,7
60	98,0	57,4	56,3
80	98,0	61,3	59,6

A aplicação do teste F mostrou que os três conjuntos de experimentos foram igualmente precisos. Portanto, é correto aplicar o teste t para comparar as respectivas médias. O valor de F_{tabelado} foi 6,4 (correspondente ao nível de significância de 5 %). Este valor foi muito superior aos valores encontrados para $F_{\text{calculado}}$ ao se comparar aos pares os três grupos de experimentos entre temperaturas (0,34 para 30 °C × 60 °C, 0,43 para 30 °C × 80 °C e 1,28 para 60 °C × 80 °C). Os valores de $t_{\text{calculado}}$ para a comparação entre as diferentes temperaturas foram então determinados (0,938 para 30 °C × 60 °C, 0,842 para 30 °C × 80 °C e 0,088 para 60 °C × 80 °C), encontrando-se também valores inferiores ao t_{tabelado} , ao nível de significância de 5 % (2,776).

No presente trabalho foi considerado que o rendimento pode também receber influência de outros parâmetros, como a relação molar óleo/álcool, a velocidade de agitação, o tipo de catalisador, o tempo de reação. Mas, considerando que foram mantidas constantes tais variáveis, foi possível admitir que o teste t indicou que as diferenças entre os rendimentos médios dos experimentos realizados nas três temperaturas não são estatisticamente significativas. Consequentemente, não há necessidade de aquecimento para a reação de transesterificação do óleo de soja.

Conclusões

Os resultados dos experimentos, avaliados via testes estatísticos, mostram que as diferenças entre os rendimentos encontrados em várias temperaturas no intervalo de 30 °C a 80 °C são desprezíveis. Portanto, o aumento da temperatura não apresenta melhoria significativa no rendimento real da reação, não se justificando o uso de aquecimento para a transesterificação do óleo de soja.

Referências Bibliográficas

AL-ZUHAIR, S., LING, F. W., JUN, L. S., **Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase**. Process Biochemistry. Vol.42, issue 6, 951-960, 2007.

CHIU, C.; G, M. J.; SUPPES, G. J. **Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases**. Alche Journal. Vol. 51, No. 4. 2005.

DUARTE, W. K.C; SILVA, J. G.; TORRES, E. A.; KALID, R.A. **Avaliação dos parâmetros para produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais**. XVII COBEQ. Recife. (2008). Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/biodiesel-alemanha-producao-uso-impostos-usinas.htm>>. Acessado em: 10/05/2009.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids**. Laboratory Practice, vol. 22. Londres, p. 475-477. 1973.

KNOTHE, G. GERPEN, J. V. E KRAHL, J. **Manual de biodiesel**. Editora Edgard Blücher, São Paulo. Tradução de Luiz Pereira Ramos. 2006.

LOPES, B. S.; CRUZ, R. S. **Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual**. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica da UESC, p. 195. Seminário de Iniciação Científica – UESC. Ilhéus. 2004.

MARIN, M. P. A.; BERTEVELLO, L. C.; BARBOSA, E.; ROSENCRANTZ, L. H.; ZANCO, N. A. **Influência das variáveis de processo na transesterificação do óleo de mamona**. XVII COBEQ. Recife. (2008).

MELO, J. C.; PACHECO, J. G. A.; STRAGEVITCH, L.; BARBOSA, F. L. P.; JUCÁ, J. F. T.; NEVES, A. M. **Cinética da transesterificação do óleo de algodão para a produção de biodiesel**. (2007). Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/15.pdf>. Acessado em 05/05/2009.

MORANDIM, A. A.; COMPRI, I. G.; SOARES, R. O.; TORRES, R. B. **Produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de fritura via catálise básica utilizando-se metanol**. XVII COBEQ. Recife. 2008.

PEREIRA, F. A.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Estudo do processo de purificação do biodiesel de amendoim empregando a técnica do planejamento experimental**. XVII COBEQ. Recife. 2008.

PEREIRA, F. E. A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de mabea fistulifera mart**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – UFV - MG. 2007.

SIQUEIRA CAMPOS, C. E. P.; MARQUES, L. G. C.; ROCHA, R. S.; PEREIRA, R. D. P.; SANTOS NETTO, A. C. **Estudo da influência de variáveis operacionais na produção de éster a partir de óleo de palma**. XVII COBEQ. Recife. 2008.

VARMA, M. N., MADRAS, G., **Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil supercritical fluids**. Industrial e Engineering Chemistry Research. 46 (1), 1-6, 2007.

VILA, G. C., **Incidência social i ecològica de l'ús del biodiesel**. Ies Lauto. Lês Franqueses del Vallès. 2nB Batxillerat. Treball de Recerca. 2007.