

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise De FRX em Diferentes Etapas de Produção de Biodiesel

AUTORES:

Marcos Luciano Guimarães Barreto, Patricia Carmelita Gonçalves da Silva, Anderson Cazumbá,
Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

ANÁLISE DE FRX EM DIFERENTES ETAPAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

Biodiesel is chemically defined as mono-alkyl esters of fatty acids derived from vegetable oils, animal fats or greases from waste materials. The most commonly employed for its production is the transesterification under alkaline (or alcoholysis). This process consists of a chemical reaction in which vegetable oils and / or animal fats (eg castor oil) react with an alcohol (ethanol or methanol) in alkaline medium (usually NaOH and KOH) to produce mono-alkyl esters (biodiesel) and glycerin . This reaction is reversible and, consequently, results in high yields only when the balance is shifted toward the products through the optimization of experimental parameters such as temperature of reaction, the concentration of the catalyst and, especially, the molar ratio alcohol: used oil in the process. This work was to evaluate the principle of FRX analysis (X-ray fluorescence) at different stages of production of biodiesel from castor oil in a process of degummed, which is used for the removal of substances hydro-soluble in the oil, which might hinder the reaction of transesterification and impair the quality of biodiesel. Initially the analysis was made of FRX's raw material (crude oil) and after the process of degummed (removal of PHOSPHATIDIC). Using the idea that an industrial process of transesterification is used alcohol in excess, this work was used with a reaction of 6:1 molar ratio of alcohol: oil then was a 2^3 factorial design, which was to use as variables , concentration of catalyst, temperature and reaction time. After the transesterification reaction was carried out separating the decanting phase of biodiesel crude glycerin, which after due treatment (cleaning and drying) was an analysis of FRX. This paper presents, a comparative analysis of FRX, a full characterization of biodiesel from castor oil, determining the amount of mono, di and triglycerides, total glycerol and glycerol free, also showed the determination of water content and alcohol in the biodiesel and determined the levels of acidity and iodine present in the fuel. The characterization of samples of biodiesel was done by chromatographic methods regulated by international standards to enable a comparison with the standards of the National Agency of Petroleum, Natural Gas Biofuels - ANP which regulates biodiesel showing of each feature, so satisfactory results despite major difficulties faced by the production process of biodiesel from castor oil in the bench scale.

Introdução

A mamona é uma *euphorbiácea*, cuja origem é dada ora sendo asiática ora africana e, até mesmo, como planta nativa da América. O óleo da mamona é dito como um dos mais versáteis da natureza, de utilidade só comparável ao do petróleo, com a vantagem de ser um produto renovável e barato. Hoje, a Ricinoquímica é responsável pela produção de mais de quatrocentos subprodutos derivados desse óleo, incluindo medicamentos, tintas, vernizes, fungicidas, óleo diesel, lentes de contato, lubrificantes, aditivos para tanques de combustível de aeronaves, filtros hospitalares, próteses ósseas, cosméticos. Apesar de todos esses requisitos o que está em maior pauta é a produção do biodiesel a partir desta oleaginosa, que é rica em um ácido graxo (ácido ricinoléico), com uma grande atividade, capaz de reagir com álcool e catalisador para produzir o biodiesel, hoje mais do que essencial para a redução da poluição ambiental gerada pela queima do combustível fóssil derivado do petróleo (Óleo Diesel).

O Biodiesel é um éster de ácido graxo, renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação de óleos e gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um

catalisador, proveniente da reação de transesterificação. A caracterização do biodiesel é necessária para determinação de fatores que podem influenciar na vida útil do biocombustível, de suma importância para fins de comercialização do produto, no qual existe uma regulamentação que determina se o biodiesel é ou não utilizável como combustível alternativo. Destas caracterizações foi-se realizado a quantidade de mono, di, triglicerídeos, gliceróis livres e gliceróis totais que tem como importância determinar a taxa de reação do biodiesel concluindo se o mesmo se converteu em éster, também foi feita a determinação do teor de água tem como importância determinar a turvação do biodiesel, também foi feita a determinação do teor de álcool tem como importância determinar se o biodiesel tende a reduzir no processo de queima, também foi feita determinação do índice de acidez que tem como importância avaliar o grau de corrosão no motor e o índice de iodo que tem como principal importância determinar a formação de depósitos de carbono no motor. A fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Metodologia

Planejamento Fatorial. A tabela 01 apresenta o planejamento fatorial utilizado neste trabalho.

O planejamento consiste em estudar fatores que são parâmetros para estudar a viabilidade para produção de um biodiesel

Tabela 01 – Planejamento Fatorial

Ordem	Concentração de Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Tempo de Agitação (min)
01	0,4	30	30
02	0,8	30	30
03	0,4	60	30
04	0,8	60	60
05	0,4	30	60
06	0,8	30	60
07	0,4	60	60
08	0,8	60	60
09	0,6	45	45

Metodologia para o processo de degomagem

Adicionou-se 4% de água destilada, em relação à massa de óleo utilizada, o óleo pré aquecido a 60°C em um reator com rotação de 500 rpm, por um período de 30 minutos. A mistura reacional foi levada a um rota-vapor a 120°C com rotação de 400 rpm, até total evaporação da água e o aparecimento de duas fases distintas, que são constituídas por compostos hidrossolúveis, predominantemente de fosfatídeos, e do óleo degomado, e posteriormente a um funil de separação para ocorrer a separação das fases.

Metodologia para o processo de transesterificação

a. Reação de Transesterificação

Pesou-se no béquer, 100 gramas do óleo degomado, em seguida montou-se um reator composto pelo béquer, agitador mecânico, termômetro e um banho termostizado. Aqueceu-se o óleo de acordo com o planejamento experimental, obedecendo rigorosamente os parâmetros já pré estabelecidos. Após a montagem da aparelhagem iniciou-se a reação de transesterificação adicionando

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

a solução de (álcool e KOH), respeitando o planejamento. Após a reação de transesterificação para cada experimento, o biodiesel foi transferido para um funil de separação, para que ocorresse a disjunção do biodiesel bruto da fase glicerínica. A mistura repousou por um período de 24-48 horas, garantindo assim, a separação parcial ou total das fases. Como a fase glicerínica é mais densa que o óleo a verificação da sua presença é notória a olho nu.

b. Processo de Purificação do biodiesel

Adicionou-se água destilada levemente aquecida (40 °C) retirando-se o excesso de álcool, catalisador que não reagiu e das impurezas contidas ainda no biodiesel. A purificação foi realizada até a fase mais densa (água) ficar parcial ou totalmente límpida. Logo após, o biodiesel foi colocado em um recipiente e foi utilizada uma placa de aquecimento para a evaporação da água e do álcool em excesso presente no biodiesel.

Metodologia de Análise Instrumental para Caracterização do Biodiesel

a. Determinação Cromatográfica para a determinação dos Gliceróis Livre, Gliceróis Totais e Mono, Di e Triglicerídeos, Teor de Álcool.

As análises para determinação de glicerol livre, glicerol total, monoalçiglicerol, dialçiglicerol, triaçilglicerol, teor de álcool, Os cromatógrafos utilizados, para determinação de álcool foi o (Modelo: GC-2014/ Shimadzu) e para determinação de Mono, di, triglicerídeos e glicerol (Modelo: GC- 2010/ Shimadzu). No cromatográfico a fase móvel é um gás inerte, normalmente nitrogênio, hélio ou hidrogênio.

b. Determinação do Teor de Água

O método Karl Fischer, é baseado na reação química da água com reagente Karl Fischer. A amostra a ser analisada foi colocada em uma seringa e em seguida em uma balança de precisão, algumas gotas da amostra foram colocadas em um recipiente com reagente Karl Fisher.

c. Determinação do Índice de Iodo

Em um erlenmeyer pesou-se entre 0,13 e 0,14 g da amostra, e em seguida adicionou-se 20 mL da mistura de ácido acético e ciclohexano e 25 mL do reagente de Wijs. Em outro erlenmeyer foi preparado um branco. Os dois erlenmeyers foram cobertos com papel laminado e deixado em repouso em ambiente escuro por 1 hora. Após 1 hora de reação, colocou-se 20 mL de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até ficar amarelo claro; em seguida, adicionou-se 1 mL de amido e continuou a titular até ficar com coloração branca. Este procedimento foi realizado com o branco e com a amostra. A equação (01) foi utilizada para o cálculo do índice de iodo.

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{koh}}) * N * 12,9}{\text{Massa da Amostra}} \quad \text{equação (01)}$$

d. Análise de FRX

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo relaxa saindo do seu estado de excitação, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$,

M→K ou M→L. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

Resultados e Discussão

Resultados Cromatográficos para determinação de Gliceróis livre, Glicerol total e Mono, Di e Triglicerídeos no Biodiesel.

Os resultados obtidos estão de acordo com as normas da ABNT NBR 15341, NBR 15342 e NBR 15344, a porcentagem em massa obtida de glicerol livre, mono-di-triglicerídeos e glicerol total respectivamente, analisando experimento por experimento, verificou-se que os valores de glicerol total e de glicerol livre estavam todos acima do permitido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP no qual deveriam estar abaixo de 0,02 % massa para glicerol livre e 0,5 % massa para glicerol total, conforme mostra a tabela 02. Para a determinação dos monoglicerídeos os experimentos I, V e VI apresentaram valores acima do exigido pela ANP. Na determinação dos diglicerídeos, todos os experimentos apresentaram valores acima da norma da ANP, e os resultados dos triglicerídeos apenas o experimento VII ficou fora do exigido pela ANP, de acordo com a tabela 02.

Tabela 02 – Resultados Cromatográficos para determinação de Gliceróis livre, Glicerol total e Mono, Di e Triglicerídeos no Biodiesel.

Experimento	Mono	Di	Tri	GL	GT
	(% massa)	(% massa)	(% massa)	(% massa)	(% massa)
I	1,13	11,8452	6,376	0,97455	3,65
II	0,43	6,9653	2,597	0,76241	2,16
III	0,61	1,2770	0,010	1,36997	1,71
IV	0,97	3,1362	0,319	1,47866	2,22
V	1,11	10,9723	7,190	2,15269	4,78
VI	1,14	9,7623	5,749	1,78940	4,10
VII	0,77	13,2926	14,017	2,29307	5,87
VIII	0,95	5,9971	3,740	1,12071	2,62
IX	0,93	6,9487	4,891	1,35555	3,11
ANP*	1,00	0,25	10	0,02	0,25

Mono = Monoglicerídeos; Di = Diglicerídeos; Tri = Triglicerídeos; GL = Glicerídeos Livres; GT = Glicerídeos Totais. ANP* - Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, norma que classifica a exigência da qualidade do biodiesel.

Resultados Cromatográficos para determinação da presença de álcool

Como para a produção de biodiesel é necessário se fazer uma purificação após reação de transesterificação, para que o teor de álcool ainda presente seja removido, nos experimentos feitos em laboratório, só foi determinado no experimento IV o qual não condiz com a norma exigida pela ANP. No entanto o erro obtido neste experimento, o único fator que pode ter influenciado nesta falha foi uma má purificação do biodiesel, com um tempo de evaporação curto, conforme a tabela 03.

Tabela 03 - Resultados Cromatográficos para determinação da presença de álcool

Experimento	% metanol
I	0,0069
II	0,0008
III	0,0000
IV	2,4427
V	0,0151
VI	0,0064
VII	0,0016
VIII	0,0043
IX	0,0231
ANP	0,5000

Resultados da determinação do Índice de Iodo do biodiesel

De acordo com o resultado apresentado no experimento e VII foi obtido um valor ultrapassando 100 (g/100g). No entanto estão todos de acordo com a norma para a produção de biodiesel, portanto não ocorreu nenhum processo de oxidação significativa. Por sua vez, valores para o índice de iodo acima de 110 levam à produção de um biodiesel inaceitável para fins carburantes, devido à tendência a formar depósitos de carbono. Isso implica que o biodiesel está pronto para ser armazenado no qual seu grau de insaturação pela absorção de halogênios está abaixo do limite exigido pela ANP, como mostra a tabela 04.

Tabela 04 – Resultados da determinação do Índice de Iodo do biodiesel

Experimento	Índice de Iodo (mg I ₂ /100g)
I	79,68
II	100,58
III	95,64
IV	88,27
V	92,61
VI	87,66
VII	114,70
VIII	92,21
IX	92,81
ANP	110,00

Resultados da determinação do Índice de Acidez do Biodiesel

O índice de acidez e os ácidos graxos livres influenciam na hidrólise do biodiesel e oxidação quando em valores altos. Além disso, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Foi observado que os valores de acidez na Tabela 05 estão dentro dos limites máximos estabelecidos na ANP, com exceção do experimento V. Logo, o estado de conservação do biodiesel no geral é muito satisfatório devido ao baixo índice de acidez, tendo uma excelente estabilidade.

Tabela 05 – Resultados da determinação do Índice de Acidez do Biodiesel

Experimento	Índice de Acidez (%)
I	0,22
II	0,21
III	0,16
IV	0,16
V	0,54
VI	0,20
VII	0,17
VIII	0,16
IX	0,17
ANP	0,50

Resultados da determinação do Teor de Água no Biodiesel

Como o teor de água elevado implica na corrosão dos motores movidos a diesel, e verifica-se também uma alta turvação ANP classifica como não desejado. De acordo com a ANP o biodiesel não pode ultrapassar os 500 mg/kg para o teor de água. Observando a tabela 06, os valores foram classificados como satisfatórios para uma adição de biodiesel em um diesel (BX), por apresentar valores de teor de água dentro da exigência especificada pela ANP, à exceção do obtido no experimento VI, como mostra na tabela 06.

Tabela 06 – Resultados da determinação do Teor de Água no Biodiesel

Experimento	Teor de Água (mg/kg)
I	210
II	65
III	160
IV	335
V	240
VI	1360
VII	465
VIII	450
IX	340
ANP	500

Resultados das Análises de FRX nas etapas do processo de biodiesel

A composição química das amostras foi obtida via FRX e o resultado dessa análise, expressas em ppm, se encontra na Tabela 07. A partir da tabela verifica-se que os elementos químico silício e potássio encontram-se praticamente presentes em todas as amostras. A presença do potássio nos experimentos a I - IX deve-se ao fato de ainda existir resíduo do catalisador usado na reação de transesterificação que não foi removido na lavagem do biodiesel ou não reagiu completamente. O silício, por ser um dos elementos que compõem a areia pode ser uma explicação plausível para a sua presença no óleo, e não se sabe a proveniência do óleo e nem de como foram processadas as sementes. A amostra de Compostos Hidrossolúveis apresenta-se em sua composição cerca de 76,5% dos elementos detectados pelo FRX, haveria a necessidade da realização de uma análise de difração de raio X, para que fosse possível detectar a real composição da amostra denominada “compostos hidrossolúveis”, de acordo com a tabela 07.

Tabela 07 – Resultados das Análises de FRX nas etapas do processo de biodiesel

	Na	K	Si	Ag	P	Mo	Al	Mg	S	Ca	Fe	Cu	Zn	Sb	Ba	Pb	Fe
Ex I	71	10	2	-	-	-	2	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ex II	14	5	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-
Ex III	-	9	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ex IV	-	11	5	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ex V	-	17	12	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Ex VI	-	296	12	-	3	-	-	-	3	-	-	-	-	1	1	-	-
Ex VII	-	5	10	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ex VIII	-	6	9	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ex IX	-	6	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O B	16	-	11	-	1	1	-	5	1	-	-	-	-	-	-	1	-
O D	26	124	20	-	-	-	-	13	3	3	-	-	-	1	-	-	-
C H	30	6	28	-	4	-	10	8	4	16	-	1	3	2	-	1	3
G	101	1,58	6	-	7	-	-	1	2	-	-	-	1	5	-	-	-

Ex = Experimento; O B = Óleo Bruto; O D = Óleo Degomado; C H = Compostos Hidrossolúveis

Conclusões

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, apresenta um ganho no que diz respeito à redução das emissões de CO₂ e no teor de enxofre, por ser um combustível totalmente isento deste gás. O biodiesel tem um como fator principal a sua adição no diesel de petróleo, aumentando a lubricidade, reduzindo o teor de enxofre, e eleva o número de cetano. A produção de biodiesel é simples, mas como as exigências são grandes para entrar nos mercados nacional e internacional, logo o processo se torne delicado para se obter resultados. Os resultados para as determinações cromatográficas do biodiesel foram satisfatórias, igual aos resultados dos índices de acidez e de iodo que mostraram-se satisfatórios, e as análises de FRX mostrou que é uma ferramenta essencial para determinação de elementos químicos presentes em amostras como o biodiesel. Neste trabalho o processo de produção constituiu desde a escolha da matéria prima, as análises de FRX determinou desde o princípio passando pela a matéria bruta (óleo de mamona), pela purificação deste óleo (óleo degomado) até a etapa final as amostras de biodiesel produzidas.

Agradecimentos

A Deus, aos nossos pais, aos colegas que nao professor Gabriel da Silva que nos orientou, à Eng. Química Rosivânia Barreto que nos ajudou na escrita do artigo, ao Químico Ediraldo na orientação no processo de Degomagem, ao LTA – Laboratório de Tecnologia Alternativa local onde pode ser realizado a produção de biodiesel, ao Greentec – UFRJ que participou do trabalho realizando as análises.

Referências Bibliográficas

- AZEVEDO, D. M. P. & LIMA, E. F. **O Agronegócio da Mamona no Brasil**, Empraba Informação Tecnológica, 2001 1 ed .
- BOBBIO F. O. & BOBBIO P. A., **Introdução À Química de Alimentos** 2 ed. 1995. 129 pg.
- MOSHIKIN, V.A **Castor**. New Delhi: (Press Put), 1986.
- GANDHI, V.M.; CHERIAN, K. M.; MULKY, M. J. Detoxification of Castor seed meal by interaction with sal seed meal. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 71 n. 8, p. 827-831, 1994.
- HORTON, J.; WILLIAMS, M. A. A cooker extruder for deallergenation of castor bean meal. **Journal of the American Chemists Society**, v. 66, n 2, p. 227-231, 1989.
- JANSON, H . **Castor Oil production and processing**. New York: United Nations Industrial Defelpmente Organization, 1974.
- ALVES, M. O.; SOBRINHO J.N.; DE CARVALHO J.M.M., **Possibilidades da Mamona como Fonte de Matéria-Prima para a Produção de Biodisel**, Documentos de ETENE, nº 01, 2004.

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

MORAIS, F. M. Produção de Biodiesel a partir de um nova oleaginosa. Trabalho de Conclusão de curso, 2007.