

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol para Produção de Biodiesel

AUTORES:

Suzana Pedroza da Silva, Alexandre Ricardo Pereira Schuler, César Augusto Moraes de Abreu

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, PRH-28 ANP

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Otimização da Transesterificação de Óleo de Girassol para Produção de Biodiesel

Abstract

Vegetable oils, fats or residual, oils when react with an alcohol is taken to biodiesel and glycerine. Its use has a number of benefits associated with the reduction of greenhouse gases and other air pollutants (e.g., sulfur). Variables such as temperature, molar concentration of the reactant, catalyst and shaking interfere in the process and have been studied by other researchers, in order to achieve better production of biodiesel with lower costs. Despite the variety of available raw materials, biodiesel produced in Brazil is obtained mainly from soybean oil and methanol. In this sense this search becomes essential. Objectively assess the importance of the various variables that control the biodiesel production process and selecting the optimum conditions of the process. The reactions were performed on glass reactor (1 L) during 1 h, using sunflower oil by methylic route. Content analyses were made of esters, glycerin, sodium and acidity index. For optimization of experiments was prepared a planning factorial 2^4 with center point. With the Statistic 8.0, level of significance of 95%, we have which variable, or interaction between them is significant for the process. Therefore, the best condition of production of biodiesel by alkaline transesterification of sunflower oil, via methylic route, and were shaking speed of 200 rpm, alcohol:oil ratio 4:1, percentage of catalyst (NaOH) 0.2% and a temperature of 30°C. That main, improvement in product quality and reduce cost operation.

Introdução

Em relação aos biocombustíveis líquidos, o biodiesel se destaca por ser um combustível capaz de substituir o óleo diesel apresentando propriedades similares a este. Esse mérito é devido ao biodiesel ser um combustível renovável, biodegradável, não tóxico e podendo ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel em diversas proporções. Quimicamente o biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos (MEHER, 2004).

Biodiesel é definido como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (ANP, 2008).

Nacionalmente, o biodiesel foi introduzido à matriz energética pela lei 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2 % a partir de 2008 e de 5 % a partir de 2013. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (ANP, 2008).

A entrada do biodiesel no mercado nacional vai gerar uma expressiva economia para o Brasil, reduzindo as importações do diesel de petróleo, além de contribuir para preservar o meio ambiente e promover a inclusão social de milhares de brasileiros.

A combustão de combustíveis fósseis leva dióxido de Carbono (CO_2) à atmosfera, o que promove o acúmulo de gases do efeito estufa e o aquecimento global. Portanto, com a realização da fotossíntese, as plantas retiram praticamente todo o CO_2 emitido nessa combustão (TIMOTHY, 2007).

Atualmente o processo mais empregado para a produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido ou básico. Como resultado, obtém-se ésteres de ácidos graxos metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina (RAMADHAS, 2003).

O Brasil reúne condições ideais para se tornar um grande produtor mundial de biodiesel, pois dispõe de extensas áreas cultiváveis parte delas não propícias ao cultivo de gêneros alimentícios, mas com solo e clima favoráveis ao plantio de inúmeras oleaginosas. O País também conta com tecnologia para implantar o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) de forma sustentável.

As matérias-primas do biodiesel são os óleos vegetais e gorduras. Os óleos e gorduras são chamados geralmente de triglicerídeos ou triacilgliceróis. São compostos de três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Considerando a extensão territorial do Brasil e a diversidade climática, têm-se uma variedade de oleaginosas com potenciais para produção de biodiesel, como algodão (*Gossypium hirsutum* L.), amendoim (*Arachis hypogae*), babaçu (*Attalea speciosa* M.), colza (*Brassica napus* L.), dendê (*Elaeis guineensis* N.), gergelim (*Sesamum indicum*), girassol (*Heliantus annus*), mamona (*Ricinus communis*), pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e soja (*Glycine max*). (Azevedo, 2008). Existe ainda a possibilidade e potencialidade de produção de biodiesel a partir da gordura animal com disponibilidade imediata para outros segmentos industriais (Freitas, 2008). Apesar da variedade de matérias-primas disponíveis, o biodiesel produzido no Brasil é obtido principalmente a partir de óleo de soja e metanol (DUARTE, 2009).

As variáveis que interferem no processo (tempo de reação, temperatura, razão molar dos reagentes, concentração do catalisador e agitação) têm sido estudadas por outros pesquisadores. Uma dúvida reside na combinação destas variáveis a fim de se conseguir uma melhor separação biodiesel – glicerina, levando a um maior grau de pureza e de qualidade do produto final, mas quanto menores os valores menor o custo na produção. Ainda não se tem um consenso dos pesquisadores em relação a estas variáveis.

A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é inviável por apresentar, principalmente alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado, alta acidez e altos índices de ácidos graxos livres que acarretam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta com uma formação de goma devido à oxidação do óleo; polimerização durante combustão e estoque (Encinar et al., 2002; Dorado et al., 2003; Agarwal, 2001; Fukuda et al. 2001).

A reação de transesterificação por catálise homogênea é a mais predominante para produção de biodiesel, por sua rapidez, simplicidade e eficiência. Os catalisadores podem ser ácidos, dos quais os mais utilizados são o ácido clorídrico e o ácido sulfúrico; ou básicos, dos quais os mais utilizados são o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (Silva, 2008).

De acordo com Corma (1995), Lotero et al. (2005), Meher et al. (2006) e Silva (2008) a rota por catálise básica é mais vantajosa (maior rendimento, seletividade, menos problemas de corrosão dos equipamentos), com cuidados para não levar a formação de sabões, o que leva à formação de emulsões, as quais dificultam o processo de purificação do biodiesel.

Silva (2010) utilizou etanol, hidróxido de potássio e óleo de girassol na proporção álcool:óleo 6:1, a 60°C, baixa agitação e tempo de reação de 1,5 h. Após um descanso de 20 minutos, o produto da reação de transesterificação foi lavado com 45 mL de água deionizada e levado para descanso por mais de 18 h. Logo após foi centrifugada a 2400 rpm duas vezes por 20 minutos com intervalos de 1min entre as centrifugações.

Melo e colaboradores (2010) trabalharam com óleo de peixe, hidróxido de potássio 1%, metanol, a 50°C, tempo de reação de 30 minutos e tempo de decantação de 12 h para obtenção em média de 18 % em glicerina. Já Barbedo e colaboradores (2010) em suas reações com óleo de canola, empregaram hidróxido de sódio e etanol a 50°C e agitação a 400 rpm, durante 1 h e 30 minutos e separação por centrifugação.

França (2008) determinou o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas biodiesel de mamona – metanol – glicerina e identificou técnicas viáveis para a separação da mistura. Sugere ainda que se estude mais essa separação, inclusive para o óleo de soja, já que é o mais utilizado no Brasil.

Pedrotti e Vieira (2006) trabalharam com óleo de fritura, metanol e hidróxido de potássio com temperaturas entre 40°C e 60°C e tempos de reação entre 30 minutos e 40 minutos sob agitação. Após repouso de 1 h foi transferido ao funil de separação por mais 24 h. Depois foi lavada com 2 porções de água gelada e colocada na estufa a 110°C. Já Brolese (2010) utilizou óleo de fritura, metanol a 45°C, agitação mecânica e um tempo de reação de apenas 5 minutos, com tempo de decantação de 24 h, para diferentes catalisadores (ácidos e básicos).

Concluiu-se a partir dos resultados de Cartoni (2009) que os tempos de decantação médios para que o biodiesel apresentasse separação total da glicerina foi de 2 h para o metilato de sódio contra 3 h com hidróxido de potássio, o que representa uma redução de 50 % no tempo de decantação, ambos com 1 h de reação. Parente (2003) comparou as rotas metílicas e etílicas concluindo tempos de reação de 45 minutos e 90 minutos respectivamente.

Em relação aos procedimentos de otimização dos experimentos, cada vez mais utilizada para redução de custos nas pesquisas, redução de tempo de resposta e facilidade em interpretar um grande número de experimentos; Grimaldi e colaboradores (2005) otimizaram a reação de interesterificação química para o óleo de palma realizada através de um experimento fatorial completo com 3 percentuais de catalisadores (0,2%; 0,3% e 0,4%) e 3 tempos de reação (20, 40 e 60 minutos) a 100°C, obtendo melhores resultados com 0,4% de metóxido de sódio e 20 minutos de reação.

Paiva (2010, pág.108) estudou a transesterificação alcalina tradicional utilizando planejamento experimental e como matéria-prima óleo de babaçu, no entanto, não foram levados em consideração os rendimentos do processo. Ainda assim, Paiva (2010, pág 108) encontra suas melhores conversões em Vagit. = 400 rpm , RA:O = 6:1 e %Cat. = 1% por um tempo de reação de 60 minutos.

Nakpong e Wootthikanokkhan (2010) também otimiza a reação de transesterificação alcalina por metanólise com óleo de pinhão manso para condição de T = 60°C, Vagit. = 600 rpm , RA:O = 6:1 e %Cat. = 1,0% por um tempo de reação de 40 minutos, decantando em 24 h.

Portanto, diante das pesquisas citadas, entre tantas outras encontradas na literatura, considera-se ainda relevante investigações sobre o tema.

Metodologia

As reações foram realizadas em reator de vidro com isolamento térmico, agitação via tacômetro e controle de temperatura (Figura 1). O tempo de reação foi de 1h e o tempo de decantação foi de 24h. Como matéria prima utilizou-se óleo de girassol, por rota metílica. Foram feitas análises de teor de ésteres (cromatografia gasosa), glicerina (cromatografia líquida), sódio (fotometria de chama) e, índice de acidez (titulometria).

Para otimização dos experimentos foi elaborado um planejamento fatorial 2^4 com ponto central variando a temperatura (T), velocidade de agitação (Vagit.), relação álcool:óleo (RA:O) e percentual de catalisador (%Cat.), que foi o NaOH (Quadro 1). Após a produção e separação das fases, a fase inferior (glicerina) é removida e a fase superior (biodiesel) é lavada, filtrada e levada a 105°C por 1h para secagem.

Quadro 1 – Parâmetros e Níveis do Planejamento Fatorial.

Fator	+	0	-
T	80	55	30
Vel	600	400	200
Rel A:O	8	6	4
%Catalisador	1	0,5	0,2



Figura 1. Reator de produção de biodiesel.

Resultados e Discussão

Com o Statistic 8.0, nível de significância de 95%, ao gerarmos o gráfico de Pareto temos qual variável, ou interação entre elas é significativa para o processo. É possível, portanto, gerar gráficos de influências destas variáveis para cada análise realizada e então encontrar a melhor condição de produção de biodiesel de óleo de girassol.

Quando temos como fator de resposta o rendimento em teor de ésteres, que é o nosso principal objetivo, a única variável significativa é a RA:O na qual percebe-se na figura 2.a que com valores de RA:O menor (-1) se obtém rendimentos maior. Já para o índice de acidez a variável significativa é a T na qual se percebe na figura 2.b que com valores de T menor (-1) se obtém de índice de acidez menor.

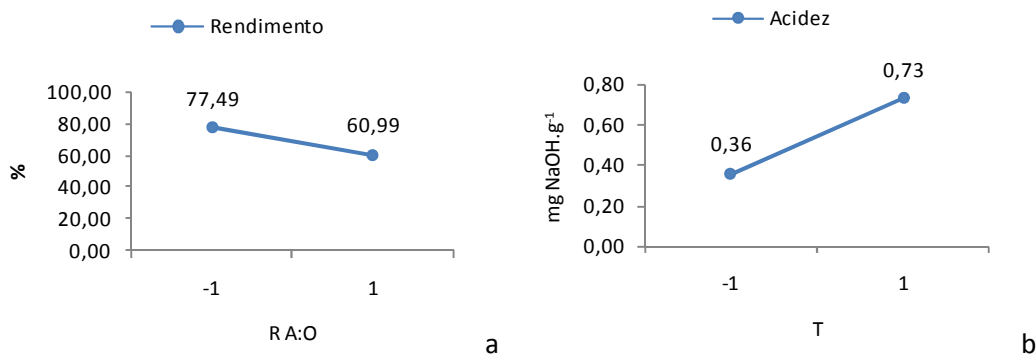
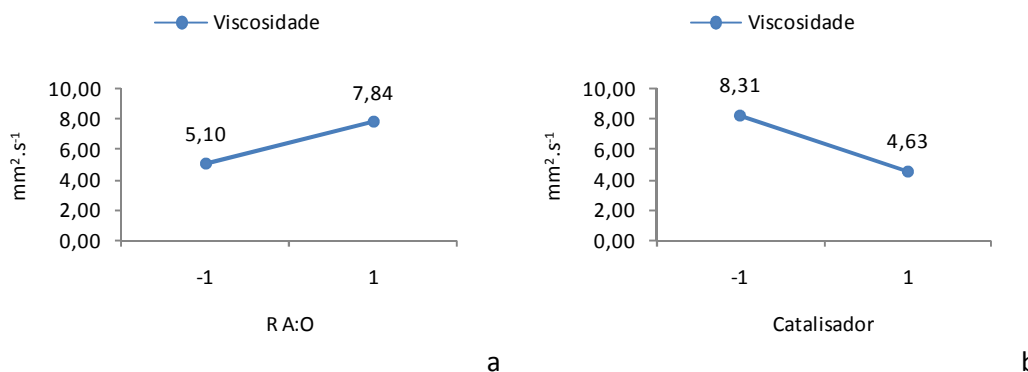


Figura 2. Estudo do rendimento (a) e índice de acidez no biodiesel (b).

A viscosidade teve como variável significativa a RA:O, %Catalisador e a interação entre estes. Na qual se percebe na figura 3.a que com RA:O menor se obtém menores valores de viscosidade, o que acontece com maiores %catalisador (figura 3.b). Porém, olhando a interação entre estas variáveis, figura 3.c, as combinações que encontram valores de viscosidade fora dos limites estabelecidos pela ANP aparecem quando combinamos menores %catalisador com maior RA:O. O que é bom, pois podemos trabalhar com menores valores de RA:O e menores %Catalisadores, com menores custos.



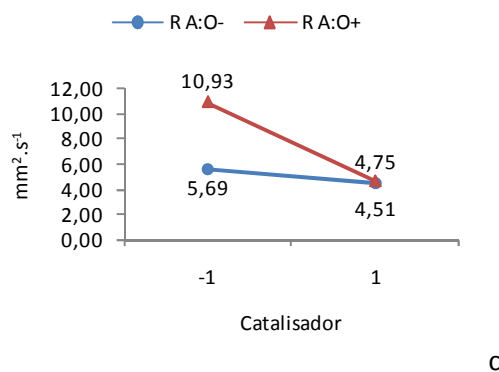


Figura 3. Estudo da viscosidade com RA:O (a) e viscosidade com % Catalisador (b). da viscosidade da interação RA:O e %Catalisador (c).

Já para a análise de sódio temos como variável significativa a V. Agit. (figura 4.a) na qual quanto menor a velocidade menores os valores de sódio presente no biodiesel. Ainda para a análise de sódio (figura 4.b), levando-se em consideração a interação percentual de catalisador e V. Agit. se obtém menores valores de sódio com menores V. Agit. E menor percentual de catalisador. O mesmo acontece com a interação V. Agit. e a RA:O (figura 4.c) que com valores de V. Agit. e menores de RA:O apresenta menores valores de sódio no biodiesel.

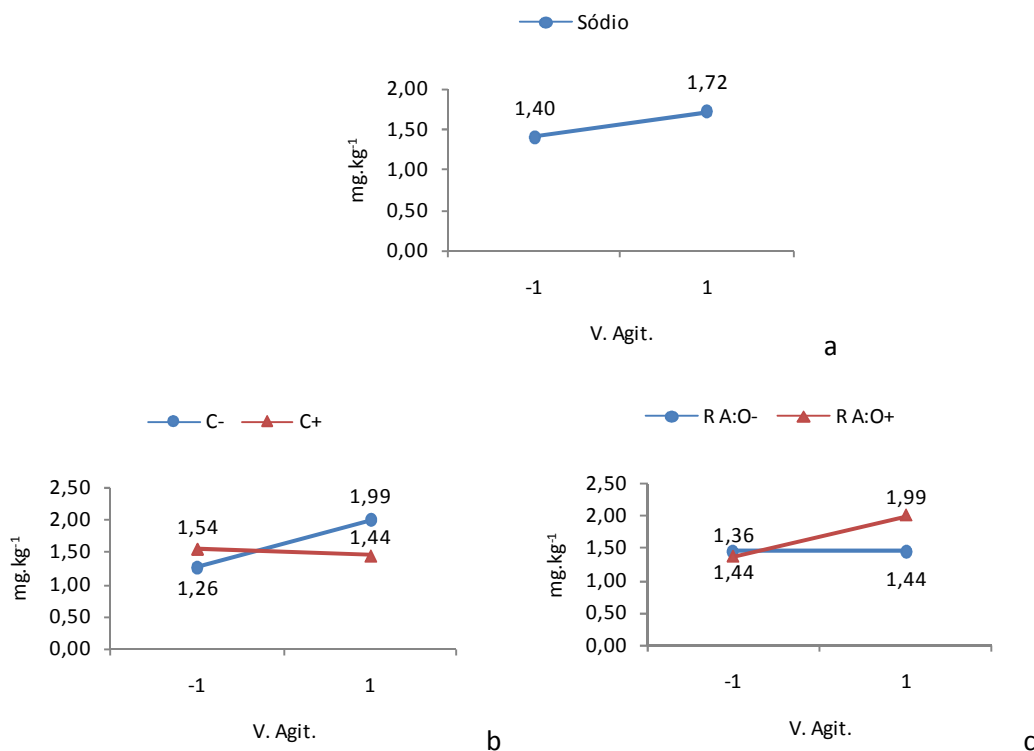


Figura 4. Estudo do teor de sódio no biodiesel (a,b,c).

Conclusões

Portanto, a melhor condição de produção de biodiesel por transesterificação alcalina de óleo de girassol e rota metílica, foram velocidade de agitação de 200 rpm, relação álcool:óleo de 4:1, percentual do catalisador (NaOH) de 0,2% e temperatura de 30°C. O que representa melhora na qualidade do produto e redução no custo de operação.

Agradecimentos

Agradecemos à UFPE, ANP/PRH28 ao aluno Allan Kardec R. Teixeira e à Prof^a Celmy Barbosa.

Referências Bibliográficas

AGARWAL, A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, Oxford, n. 33p. 233-271, 2007. Disponível em: www.elsevier.com/locate/pecs, acesso em: 19/08/2008.

ANP - Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. (Brasil). Rio de Janeiro. Disponível em <www.anp.gov.br>. Acesso em: 9/02/2008.

AZEVEDO, C. V. J. C., Atuação do Estado no domínio econômico e seus reflexos na política ambiental: análise da proposta brasileira de fomento à inserção do biodiesel na matriz energética. 131 f. Dissertação (Mestrado em Direito Ambiental). Universidade Católica de Santos, 2008.

BARBEDO; S. R., CHAVES; C. V. L., LOPES; F. A.; SOLETTI; J. I., COUTINHO; J. A. P., CARVALHO; S. H. V. Estudo do equilíbrio líquido - líquido de sistemas contendo biodiesel etílico de Canola. Congresso brasileiro de mamona, 4 & Simpósio internacional de oleaginosas energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 98-102.

BROLESE; V. S.; Sistemas Catalíticos na produção de Biodiesel por meio de óleo residual. Artigos relacionados SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. <www.aedb.br/seget/.../439_439_BioDiesel_-_Seget%5B2%5D.pdf> Acessado em 20/07/2010.

CARTONI; C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental. (81f) Dissertação de Mestrado em Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2009.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and their use in hydrocarbon reactions, Chem. Rev. 1995, 95, 559-624.

DORADO, M. P.; BALLESTEROS, E.; ARNAL, J. M.; GÓMEZ, J.; GIMÉNEZ, F. J. L. Testing waste olive oil methyl ester as a fuel in a diesel engine. Energy Fuels, v.17, p.1560-1565, 2003.

DUARTE A.; Biodieselbr

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateuay.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20%202005.xml?f=templates\\$fn=default.ht&sync=1&vid=anp:10.1048](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateuay.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20%202005.xml?f=templates$fn=default.ht&sync=1&vid=anp:10.1048)>. Acessado em: maio 2009.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLES, J. F.; RODRÍGUEZ, J. J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetables oils: transesterification of cynara cardunculus l. oils with etanol. Energy Fuels, v.19, p.443-450, 2002.

FREITAS, R. C., A farra do boi. In Revista Biodiesel BR. Ano 1. n.2, dez 2007/ jan. 2008.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering. v. 92, n. 5 , p. 405-416; 2001

FRANÇA; B. B. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo Biodiesel de mamona + glicerina + álcool. (87f) Dissertação de Mestrado em Ciências da Engenharia Química da UFRJ. 2008.

GRIMALDI; R., GONÇALVES; L. A. G., ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. *Quim. Nova*, v. 28, n. 4, 633-636, 2005.

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

LOTERO, E., Y. LIU, D. E. LOPEZ, K. SUWANNAKARN, D. A. BRUCE, J. G. J. GOODWIN, Synthesis of biodiesel via catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353-5363. 2005.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew Sustain Energy Rev*, 10; 248 – 268. 2006.

MEHER, L. C., SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renew Sustain Energy Ver.*, v. xx, p.1 – 21, 2004.

MELO; G. O.; DRUMMOND; A. R. F.; PEREIRA; F. S. G.; MELO; J. A., ALENCAR; R., DANTAS; D. M. M.; GÁLVEZ; A. O. Biodiesel de óleo de peixe uma alternativa para regiões semi-áridas. Congresso brasileiro de mamona, 4 & simpósio internacional de oleaginosas energéticas, 1, 2010, João Pessoa. Inclusão Social e Energia: Anais... Campina grande: Embrapa Algodão, 2010. p. 30-35.

NAKPONG, P. WOOTTHIKANOKKHAN, S. Optimization of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil via alkali-catalyzed methanolysis. *Journal of Sustainable Energy & Environment* 1 (2010) 105-109.

PAIVA, E. J. M. Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons. 2010. 173p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2010.

PARENTE, E. J. S. – Uma aventura tecnológica num país engraçado, disponível em <www.tecbio.com.br>, Fortaleza, Ceará. 2003.

PEDROTTI; F., VIEIRA; L.; Biodiesel - Combustível Ecológico. *Enciclopédia Biosfera*, n.02, 2006. ISSN 1809-0583.

RAMADHAS, A.S., JAYARAJ, S., MURALEE DHARAN, C. Use of vegetable oils as I. C. Engine fuels- A review. *Renewable Energy*, v. 29, p. 727-742, 2003.

SILVA; C. A. Obtenção de biodiesel empregando rota etílica e catalisador alcalino. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal*, v. 7, n. 2, p.252-262, abr./ jun. 2010.

SILVA, L. L., Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel). 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Eng^a Química). Universidade Federal de Alagoas. 2008.

TIMOTHY RUPPEL AND GERALD HALL, *Perkin Elmer Life and Analytical Sciences*, Revista Analytica. Agosto/Setembro 2007, nº 30.