

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO USO DA GLICERINA RESIDUAL PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA

AUTORES:

Karla Raphaela Braga de Melo, Wedja Timóteo Vieira, Rafaela Gabriel, Raíssa Gabrielle Silva Araújo Andrade, João Inácio Soletti, Sandra Helena Vieira de Carvalho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Alagoas (UFAL)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DO USO DA GLICERINA RESIDUAL PARA DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Abstract

The Alkaline transesterification is the most important route for biodiesel production, however, for this reaction to be effective it is necessary the use of oils with low concentration of free fatty acids. Thus, when using oils with acidity in the process, it's necessary a pre- treatment before transesterification. It is usually carried out prior of transesterification, the esterification with acid catalysis, which reduces the acidity and prevents the formation of soaps, but increases the costs of the process. In addition, this study aims to evaluate the effect of the addition of glycerine in reaction of methylic transesterification for the deacidification of oil of *Jatropha curcas*. Nine reactions were performed, in which remained fixed molar ration oil/alcohol (1:5), temperature (30°C) and the reaction time (30 minutes) and vary the amounts of glycerine (40%, 60% and 80%) and catalyst (0.75%, 1% e 1.25%). The acid value of *Jatropha Curcas L.* oil is 3.90 mgKOH/g. The results indicated a reduction of acidity in all experiments after the transesterification, evidencing the performance of glycerine for this purpose. The acid values ranged between 0.155 and 1.20 mgKOH/g, having only two values out of the ANP's especification to biodiesel, which is 0.5 mgKOH/g. The best results were obted to 60% of glycerine, while the amount of catalyst was a variable less significant.

Introdução

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis produzido principalmente por reação de transesterificação alcalina, a qual é a mais aplicada por apresentar um curto tempo de reação e condições amenas de temperatura. Na transesterificação, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, produzindo o éster e a glicerina. O primeiro é comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação às normas, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel) (ANP, 2016). O segundo, glicerol, é tratado para que se torne um subproduto vendável e é empregado nas indústrias alimentícia, de bebidas, cosméticas e outras. No entanto, devido a crescente produção de biodiesel e consequentemente, a alta fração gerada desse subproduto, tornam-se necessárias novas tecnologias de utilização do glicerol excedente da produção do biodiesel (NASCIMENTO, 2013).

De fato esse biocombustível pode ser produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, porém nem todas elas viabilizam o processo. Nesse contexto, a transesterificação é somente eficaz quando empregada para matérias-primas de alta qualidade, assim, para alguns óleos, como óleos residuais ou não refinados, faz-se necessário pré-tratamentos a fim de retirar os ácidos graxos livres, implicando um maior custo ao produto.

A redução dos ácidos graxos livres é indispensável, pois altos índices de acidez prejudicam a catálise alcalina, aumentam o consumo do catalisador e afetam a qualidade do biodiesel. Além disso, favorecem reações indesejadas como a saponificação dos ácidos graxos livres. Em geral, para óleos de alta acidez é aplicado um processo em duas etapas: a esterificação, como pré-tratamento, seguida da transesterificação alcalina. No entanto, a esterificação, devido ao uso de catalisadores ácidos, leva à formação de grande quantidade de efluentes de difícil tratamento como no caso da utilização do ácido

sulfúrico, que causa problemas com toxicidade, separação de fases e recuperação do catalisador (VÖLZ, 2009).

Nesse cenário dos biocombustíveis, o Brasil figura entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Segundo dados da ANP, o país teve um crescimento na produção anual, em 2006, de 69 milhões de litros para, em 2015, 3,9 bilhões de litros. Devido à vasta extensão territorial, o país oferece diversificadas matérias primas. Dentre elas, o pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) surge como uma potencial oleaginosa a ser explorada: possui alto teor de óleo, fornece uma grande quantidade de frutos em época de colheita e desenvolve-se bem em solos inóspitos a outras culturas, resistindo a longos períodos de seca e falta de nutrientes. No entanto, o óleo proveniente desta oleaginosa possui elevado índice de acidez, inviabilizando o uso direto para a produção de biodiesel (FREIRE, 2010).

A fim de propor uma empregabilidade para a glicerina residual proveniente da produção de biodiesel e enxergando o pinhão manso como uma matéria prima em potencial para a produção de biodiesel na região Nordeste, o presente trabalho objetivou avaliar o efeito da adição de glicerina residual no processo produtivo do biodiesel de pinhão manso via rota metílica e catálise básica, com o intuito de reduzir o índice de acidez desse óleo e ainda, substituir à esterificação de óleos ácidos, reduzindo custos da produção, minimizando a geração de efluentes e agregando valor a um subproduto do processo produtivo do biodiesel.

Metodologia

Obtenção da glicerina residual

A glicerina residual utilizada nos experimentos foi obtida a partir da transesterificação do óleo de soja. Para a reação, utilizou-se álcool metílico, óleo de soja comercial e hidróxido de potássio P.A., como catalisador. A reação foi realizada em uma unidade piloto e após o término, o biodiesel foi transferido para um funil de separação. Após a separação de fases, a fase rica em glicerina (fase inferior) foi coletada e armazenada para uso posterior na produção do biodiesel de pinhão manso.

Produção do Biodiesel

Para a produção do biodiesel de pinhão manso foi realizado um planejamento experimental fatorial 3^2 , a fim de definir as condições reacionais. Para os experimentos mantiveram-se fixos a temperatura (25°C) e tempo de reação (30 min) e razão molar óleo/álcool (1:5). Foram estabelecidas como variáveis, a quantidade de catalisador (0,75%, 1% e 1,25%) e a quantidade de glicerina residual adicionada (40%, 60% e 80%).

Para as reações, utilizaram-se como reagentes o óleo de pinhão manso, álcool metílico e hidróxido de sódio como catalisador. Para cada reação, pesaram-se 17g de óleo de pinhão manso e calculou-se a quantidade dos demais reagentes. As reações foram realizadas em escala laboratorial, em uma unidade composta por balão volumétrico como reator, imerso em um béquer com água como banho, e um agitador magnético. A temperatura foi controlada por um termômetro imerso ao banho. Cessada a reação, os produtos foram separados e o biodiesel foi devidamente purificado.

Índice de acidez

Os índices de acidez do óleo de pinhão manso e dos biodieseis produzidos foram medidos segundo a metodologia disposta na norma AOCS Cd 3d-63. Para tanto, utilizaram-se fenolftaleína

como indicador e uma solução 0,01M de NaOH como titulante. Os índices de acidez foram calculados segundo a Equação 1:

$$I.A. = \frac{(V - PB) * F * M * 40 \text{ (g/mol de NaOH)}}{m} \quad (1)$$

Onde: V – volume de NaOH gasto (mL); PB – volume gasto na prova em branco (mL); F – fator de correção; M- molaridade do NaOH (mol/L) e m – massa pesada da amostra (g).

Resultados e Discussão

O óleo de pinhão manso apresentou um índice de acidez igual a 3,90 mg KOH/g, valor acima do recomendado para reações de transesterificação, que é de 3 mgKOH/g. Os valores dos índices de acidez para os experimentos realizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Índice de acidez

Reação	Catalisador (%)	Glicerina residual (%)	Índice de acidez (mgKOH/g)
1	0,75	40	0,246
2	1	40	0,253
3	1,25	40	0,165
4	0,75	60	0,372
5	1	60	0,155
6	1,25	60	0,944
7	0,75	80	0,444
8	1	80	0,185
9	1,25	80	1,200

Fonte: Autor, 2017

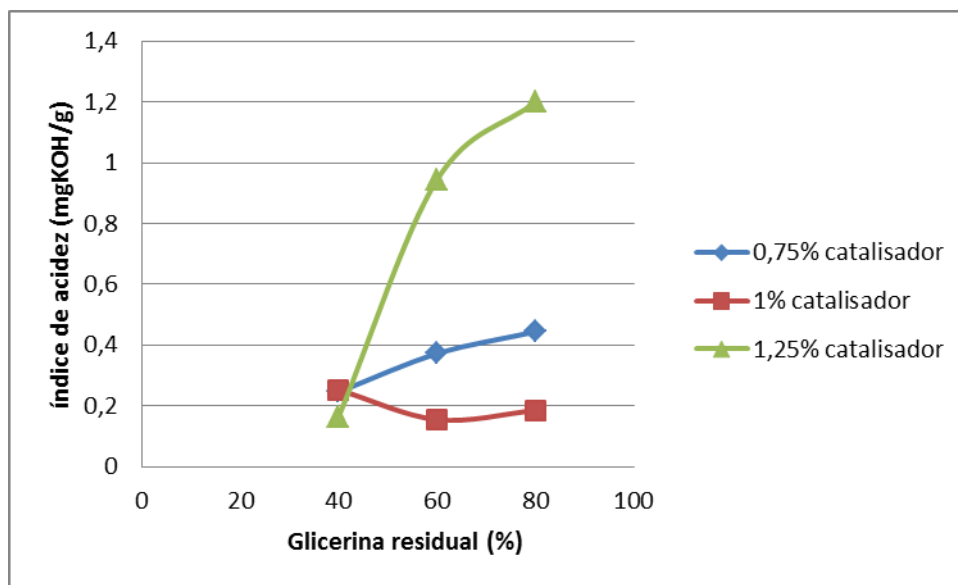
Os valores obtidos demonstram que houve redução no índice de acidez de todos os experimentos, em comparação com o valor obtido inicialmente para o óleo de pinhão manso. No entanto, de acordo com a RESOLUÇÃO ANP N°7/2008, as reações 6 e 7 obtiveram produtos com índice de acidez superior a 0,5 mg de KOH/g, valor máximo especificado para biodiesel.

Dos resultados, percebe-se que o menor índice de acidez foi alcançado para o experimento 5, com 1% de catalisador e 60% de glicerina residual adicionada, seguido dos experimentos 3 e 8. Tal fato evidencia que maiores reduções do índice de acidez do óleo de pinhão manso são atingidas quando se combinam as porcentagens de glicerina residual e quantidades de catalisador em valores diferentes dos máximos ou mínimos para ambas as variáveis. Confirmam-se essas observações tendo em vista que os maiores índices de acidez utilizaram 1,25% de catalisador e 80% de glicerina residual.

Ao se utilizar glicerina residual, sem purificação, considera-se o excesso de catalisador presente na glicerina. Assim, devido à elevada quantidade de catalisador, além do proveniente da glicerina, reações secundárias foram favorecidas em decorrência da basicidade do meio, comprometendo os resultados de índice de acidez e a qualidade do óleo.

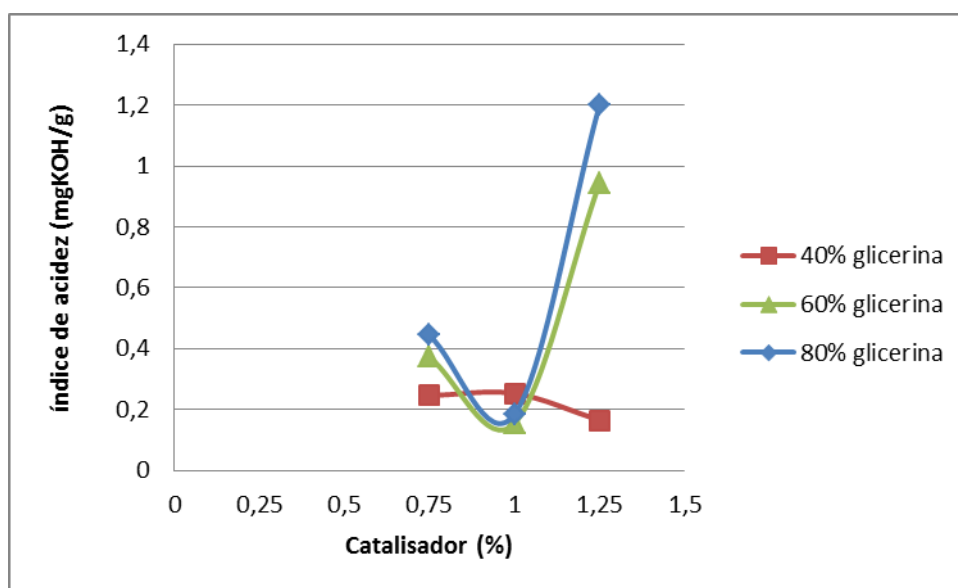
Para uma melhor interpretação do comportamento do índice de acidez, construíram-se gráficos dos resultados em função das variáveis estudadas, dispostos nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Índice de acidez em função da porcentagem de glicerina residual adicionada



Fonte: Autor, 2017

Figura 2 – Índice de acidez em função da quantidade de catalisador



Fonte: Autor, 2017

Da Figura 1, percebe-se que os menores índices foram obtidos para a quantidade de catalisador igual a 1% e ainda, nota-se a discrepância entre os dados para a quantidade igual a 1,25%.

Nas reações com óleo de alta acidez, uma quantidade do catalisador aplicada age na redução da acidez e outra catalisa de fato a reação, promovendo a separação de fases. Sendo assim, quantidades entre 0,75% e 1% de catalisador, combinadas a porcentagens específicas de glicerina, mostraram-se suficientes para garantir que a reação ocorra e contribuir para a remoção dos ácidos graxos livres. Quanto à Figura 2, nota-se a similaridade no comportamento dos experimentos com 60% e 80% de glicerina residual. Em ambos são perceptíveis elevados índices de acidez para 1,25% de catalisador, reafirmando que essas quantidades combinadas de catalisador e glicerina comprometem a eficiência do processo. O uso de 40% de glicerina residual possibilitou a redução eficaz do índice de acidez, com todos os resultados adequados à norma, para os experimentos realizados.

Conclusões

A adição de glicerina residual promoveu a redução significativa dos índices de acidez, visto que diminuíram de 3,9 mgKOH/g, índice de acidez do óleo de pinhão manso, para valores entre 0,155 e 1,2 mgKOH/g. Sendo assim, o uso desse subproduto mostrou-se uma alternativa eficaz à esterificação de óleos ácidos. Dos dados obtidos, percebe-se que o processo reativo é fortemente afetado pelas porcentagens de catalisador e glicerina residual utilizadas, no entanto essa última exerce maior influência nos resultados. O melhor resultado foi obtido para o uso de 60% de glicerina e 1% de catalisador, no entanto os experimentos com 40% de glicerina residual apresentaram uma menor discrepância entre os resultados e, portanto, um menor índice de acidez médio.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), pelo suporte dado em todas as etapas de execução do trabalho, a Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e ao CNPq, pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 05 ago. 2017.

FREIRE, E. A. et al. Importância do Cultivo do Pinhão-Manso (*Jatropha Curcas L.*) Para Uso do Biodiesel. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010, João Pessoa. Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. P. 118-121.

NASCIMENTO, R. **Fracionamento e Transesterificação do Óleo de Macaúba para Produção Sustentável de Biodiesel**. 2013. 97p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

VÖLZ, M. D. A., **Biodiesel a Partir de Óleos de Alta Acidez: Desenvolvimento de um Processo Catalítico Homogêneo**. 2009. 91p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.