

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:

TRANSESTERIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MILHO VIA ROTA METÁLICA

AUTORES:

Ricardo H. R. de Carvalho¹, Carlos Eduardo Magagnin¹

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido¹

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º 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.

TRANSESTERIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MILHO VIA ROTA METÁLICA

Abstract

The objective of this work is to obtain biodiesel from corn oil, an abundant raw material in our country and in our region, through a basic transesterification process via the methyl route. Was evaluated the influence of the NaOH and KOH catalysts on the mass yield of the transesterification reaction. The biodiesel obtained was physicochemically characterized according to: acidity index, saponification index, turbidity, specific mass at 20 °C, visual aspect and combustion test. The yields obtained in the transesterification reactions were considered quite satisfactory. The reactions using potassium hydroxide as a catalyst showed superior yield in relation to the reactions where sodium hydroxide was used. Potassium methyl biodiesel obtained 96.75% (m/m) of maximum mass yield, a result considered excellent according to the literature. The physico-chemical analyzes attest to the good quality of the biodiesel, being in accordance with the current regulations of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

Keywords: Biodiesel, corn oil, catalysts, transesterification

1. Introdução

As tecnologias envolvendo o uso de biomassas para produção de biocombustíveis se baseiam na utilização de material orgânico para geração de energia, através da queima dessa biomassa, ou da utilização de algum processo químico para geração de biocombustível. A utilização dessas técnicas de geração de energia e combustível tem como ponto principal a redução dos GEE (Gases do Efeito Estufa), e também diversificar a matriz energética mundial. O Brasil possui um vasto território com condições climáticas diversificadas, favoráveis ao cultivo de diferentes oleaginosas. Essa variedade de oleaginosas se configura numa série de insumos para geração de energia via transesterificação, tendo um grande potencial para o desenvolvimento e crescimento, além de gerar emprego e renda para os trabalhadores do campo através da agricultura familiar. O presente trabalho tem como objetivos obter biodiesel de óleo de milho utilizando catalisadores homogêneos NaOH e KOH, avaliando a influência destes no rendimento mássico no processo de produção de biodiesel, bem como analisar as diferenças das características físico-químicas dos biodieseis metálicos de sódio e potássio obtidos.

2. Metodologia

2.1. Matéria prima

O óleo utilizado foi o óleo de milho refinado adquirido no mercado local na cidade de Mossoró-RN.

2.2. Materiais

Para a reação de transesterificação foram utilizados Metanol (SIGMA, P.A.), hidróxido de sódio (ALPHATEC, P.A.) e hidróxido de potássio (OHEMIS, P.A.)

2.3. Metodologia experimental

Condições operacionais e aparato experimental

A rota utilizada nesse trabalho foi a metílica e as condições operacionais adotadas bem como o procedimento experimental foram baseadas em consulta a literatura para trabalhos com diferentes oleaginosas, incluindo o óleo de algodão e óleo de milho (Carvalho *et al.*, 2010; Dantas *et al.*, 2006). As condições experimentais para a síntese de ésteres são mostradas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Variáveis do processo de transesterificação

Variável	Intervalo
Razão molar óleo/álcool [RM]	1:7
Temperatura [T] (°C)	60
Percentual de catalisador (%)	1
Velocidade de agitação (RPM)	450
Tempo de reação (min.)	30

O aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação é mostrado na Figura 1a. O reator consiste num Erlenmeyer de 250 ml acoplado a um condensador de 300 ml da Ekipsul. Foi utilizado um agitador magnético com controle de temperatura marca Solulab SL-95. Foram realizadas duas reações (A1 e A2), nas mesmas condições, mudando apenas o catalisador e depois foram realizadas réplicas dessas reações (R1 e R2) no intuito de calcular o rendimento mássico médio. Após o término da reação, deu-se início ao processo de separação e posterior lavagem das amostras de biodiesel, deixando-o apto para o processo de secagem e a partir de aí calcular o rendimento das reações. A Figura 1b mostra o processo de decantação e separação da glicerina do biodiesel e a Figura 1c, mostra o processo de lavagem realizado, mostrando a última água de lavagem límpida e com pH neutro. A secagem foi em estufa de marca SOLAB modelo SL – 100 a 105 °C a durante 1 hora.

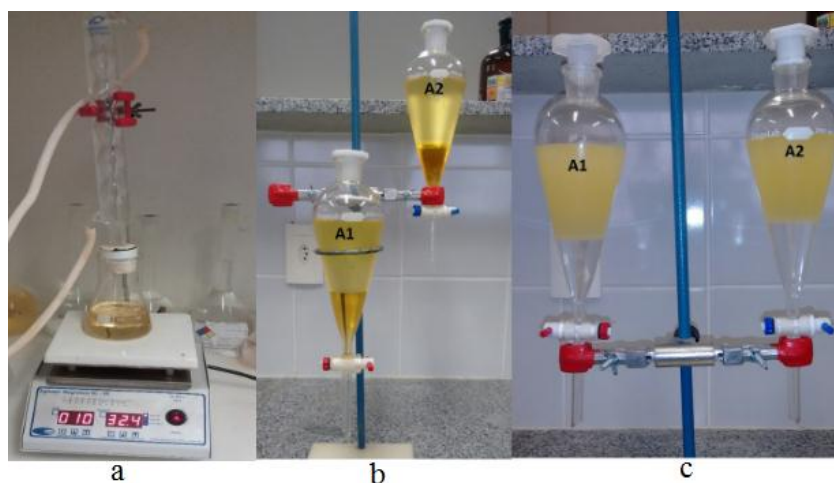


Figura 1 - Aparato experimental (a) e processo de separação (b) e lavagem do biodiesel (c)

2.4. Rendimento de biodiesel

O rendimento do biodiesel foi calculado de acordo com a Equação 1, obtido de acordo com Oliveira *et al.* (2012).

$$R(\%) = \frac{m_{Bio} \cdot 100}{m_{\text{óleo}}} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde, R (%) é o rendimento mássico percentual; m_{Bio} é a massa do biodiesel obtido; $m_{\text{óleo}}$ é a massa de óleo em cada reação.

2.5. Análises físico-químicas

As amostras foram caracterizadas mediante as seguintes análises físico-químicas: teste de combustão, índice de acidez, índice de saponificação, massa específica, aspecto visual e turbidez. Todas as amostras analisadas em duplicatas, com exceção do teste de combustão que foi feito em triplicata.

2.5.1. Teste de combustão

O teste de combustão foi realizado de acordo com Geris *et al.* (2007). Foi utilizada cápsula de porcelana com um chumaço de algodão embebido com 2 g das amostras. A amostra foi colocada em combustão mediante a utilização de uma chama, sendo contabilizado o tempo de queima.

2.5.2. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez das amostras foi realizada de acordo com o método oficial AOCS (1998). Foi preparada a solução de NaOH 0,1 mol/L devidamente padronizada. Pesou-se 14,2 g de cada amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 250 ml ao qual se adicionou 50 ml de etanol anidro. Em seguida essa mistura de reagentes foi agitada em chapa com agitação magnética levemente aquecida (abaixo de 100°C), durante 15 min. Adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína 1% e titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração rosa permanente. Anotou-se o volume (VNaOH) que foi aplicada juntamente com as massas de biodiesel (mBIO) e a concentração da solução de NaOH (N) para obtenção do índice de acidez (I.a) de acordo com a Equação 2.

$$I_a = \frac{V_{NaOH} \times N \times 28,2}{m_{BIO}} \quad \text{Eq. (2)}$$

2.5.3. Índice de saponificação

O índice de Saponificação foi obtido de acordo com o método oficial AOCS (1998). Preparou-se solução alcoólica de KOH 0,5 mol/L, dissolvendo-se KOH em 20 ml de água e completando o volume para 1L com etanol anidro. Deixou-se solução em repouso por 24 h. Titulou-se alíquotas de 25 ml dessa solução com HCL 0,5 mol/L empregando-se fenolftaleína como indicador, obtendo-se o valor de “a” (Equação 3). Pesou-se aproximadamente 2,0 g das amostras de biodiesel (mBIO) e adicionou-se 25 ml da solução alcoólica de KOH. Montou-se um condensador de refluxo e aqueceu-se o frasco em banho-maria por 1 hora com agitação ocasional. Titulou-se, então, o excesso de KOH na solução ainda quente com HCL 0,5 mol/L e fenolftaleína como indicador obtendo-se o valor de “b” (Equação 3).

$$I_s = \frac{(a-b) \times 0,5 \times 56,1}{m_{BIO}} \quad \text{Eq. (3)}$$

2.5.4. Turbidez

Foi utilizado um turbidímetro de modelo AP2000 e marca PoliControl para determinação da turbidez das amostras. As amostras de biodiesel foram colocadas em cubetas de quartzo totalmente translúcida. Em seguida encaixou-se as cubetas no turbidímetro, sendo obtido o valor de sua unidade de medida nefelométrica da turbidez (NTU – Nephelometric Turbidity Unity) no mostrador do aparelho.

2.5.5. Massa específica

A determinação da massa específica foi realizada de acordo com a ASTM D4052. O equipamento utilizado foi um densímetro digital da marca Rudolph Research Analytical, contendo um tubo de

amostra oscilante em forma de U, sistema para excitação eletrônica, frequência contínua, visor, banho circulante de temperatura constante e termômetro calibrado, além de conexão de entrada para seringas, e saída para reservatório de dejetos. O equipamento foi calibrado com ar e água destilada, em seguida o tubo do densímetro foi lavado com a amostra de biodiesel três vezes, e em seguida foi introduzida cerca de 2,0 mL de cada amostra. As leituras das amostras foram obtidas em grama por centímetro cúbico (g/cm^3), sendo depois a unidade convertida em kg/m^3 para atender a resolução da ANP.

2.5.6. Aspecto visual

Registra-se a aparência do biodiesel por inspeção visual de acordo com a seguinte classificação: límpido e isento de impurezas; límpido com impurezas; Turvo sem impurezas e Turvo com impurezas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Rendimento do processo de transesterificação

Utilizando a Equação 1 foi possível calcular o rendimento das reações de transesterificação realizadas, sendo A1 a reação onde foi utilizado o catalisador de hidróxido de sódio (NaOH) e A2 onde o catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio (KOH). Já as amostras R1 e R2 são as réplicas das respectivas reações mencionadas A1 e A2 e serviram para realizar a média do rendimento para cada catalisador utilizado. A Tabela 2 mostra o rendimento das reações.

Tabela 2 - Rendimento das Reações

Amostras	Rendimento (%)	Média	Desvio padrão
A1	94,89	93,88	$\pm 1,42$
R1	92,87		
A2	96,74	94,55	$\pm 3,09$
R2	92,37		

Destaca-se aqui o maior rendimento obtido na amostra A2 de 96,74%, resultado considerado excelente quando comparamos aos obtidos por Santos Junior *et al.* (2015), onde estes obtiveram um rendimento de 95% para biodiesel de óleo residual. Geris *et al.* (2007) obtiveram resultados da ordem de 93% também para óleo residual, enquanto Oliveira *et al.* (2012) obtiveram 83% na transesterificação de óleo de moringa oleífera.

3.2. Análises físico-químicas

3.2.1. Índice de acidez

O índice de acidez máximo permitido para biodiesel segundo a resolução da ANP N° 45 de 25/08/2014 é de 0,50 mg KOH/g. A Tabela 3 mostra os resultados de acidez das amostras A1 e A2.

Tabela 3 – Índice de Acidez

Amostras	Índice de acidez (mgKOH/g)	Média	Desvio padrão
A1	0,21	0,23	$\pm 0,03$
	0,25		
A2	0,22	0,23	$\pm 0,02$
	0,25		

Ambas as amostras provenientes do mesmo óleo vegetal, mas utilizando catalizadores diferentes, obtiveram resultados na faixa permitida que é de até 0,50 mgKOH/g (ANP, 2014). A análise do índice de acidez é importante para a caracterização do biodiesel, pois um biodiesel com elevada acidez pode aumentar a taxa de corrosão dos componentes metálicos do motor, tendo um efeito extremamente negativo nesse sentido (Oliveira et al., 2012). Os índices de acidez obtidos demonstram a boa qualidade dos biodieseis metálicos de sódio e potássio obtidos, bem como a boa qualidade da matéria prima utilizada. Dantas et al. (2006) obtiveram resultados mais elevados para o índice de acidez do biodiesel etílico obtido a partir do óleo de milho, sendo encontrado valores da ordem de 0,8 (mg KOH/g).

3.2.2. Índice de saponificação

Segundo Almeida et al. (2011) um elevado índice de saponificação do óleo indica um elevado percentual de ácidos graxos de baixo peso molecular que tendem a reagir com a base durante o processo de transesterificação, aumentando assim a tendência de saponificação e diminuindo o rendimento da reação. Portanto, o índice de saponificação está ligado a qualidade do biodiesel obtido. A Tabela 4 mostra os resultados do índice de saponificação das amostras de biodiesel A1 e A2.

Tabela 4 – Índice de saponificação

Amostras	Índice de Saponificação	Média	Desvio padrão
A1	86,52	90,24	± 5,26
	93,96		
A2	90,95	91,64	± 0,98
	92,34		

Na média, os valores encontrados são baixos, quando comparados com o de Almeida et al. (2011) que obteve um valor de 148,15, o que indica a quantidade diminuta de ácidos graxos livres no biodiesel, o que indica a quantidade diminuta de ácidos graxos livres ainda presentes no biodiesel analisados, evidenciado por um volume muito baixo da solução de HCl na titulação em relação ao branco

3.2.3. Turbidez e aspecto visual

A análise de turbidez, tem como objetivo quantificar as partículas em suspensão ou coloides que estão presentes nas amostras de biodiesel. Segundo a Tabela 5, a amostra A1 apresenta menor turbidez.

Tabela 5 - Turbidez

Amostras	Turbidez (NTU)	Média	Desvio padrão
A1	0,35	0,38	± 0,04
	0,41		
A2	0,79	0,79	± 0,01
	0,80		

De acordo com a resolução 45/2014, o aspecto visual do biodiesel deve ser límpido e isento de impurezas. As amostras A1 e A2 foram classificadas como límpida e isentas de impurezas, com coloração amarela clara, como podemos verificar na Figura 2 a seguir. Os ensaios de turbidez já demonstravam que o biodiesel obtido tem um aspecto límpido e corroboram totalmente com o aspecto observado nas amostras pelo método visual.



Figura 2 – Amostras de Biodiesel após o processo de purificação e secagem

3.2.4. Massa específica

De acordo com o regulamento técnico da ANP N° 3/2014, o biodiesel deve possuir massa específica entre 850 a 900 kg/m³. As amostras A1 e A2 têm suas massas específicas de acordo com o regulamento em vigor para a caracterização do biodiesel, mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Massa específica

Amostras	Massa Específica (kg/m ³)	Média	Desvio padrão
A1	880,24	880,23	± 0,01
	880,23		
A2	880,39	880,39	± 0,01
	880,38		

Segundo Oliveira et al. (2012) o empacotamento das moléculas do ácido oleico presentes no óleo eleva sua massa específica, e por consequência do biodiesel derivado. Os resultados estão de acordo com a ANP e com a literatura, uma vez que Dantas et al. (2006) e Oliveira et al. (2012) obtiveram 876 Kg/m³ e 887 Kg/m³, respectivamente para biodiesel de óleo de milho e de moringa.

3.2.5. Teste de combustão

O teste de combustão foi realizado com o intuito de observar o padrão de queima das amostras de biodiesel, observando as características da chama. Nesse teste foi possível comparar o tempo de queima de cada amostra e ver as principais características na queima. Observou-se uma combustão rápida do biodiesel com uma chama amarelada e segundos depois liberando material particulado negro, conhecido como fuligem. Tabela 7 mostra o tempo de queima de cada amostra, onde os resultados se assemelham muito aos obtidos por Santos Junior et. al. (2015) e Geris et al. (2007), que atribuem a chama alta e amarelada a combustão do biodiesel, pois a queima do metanol tem uma chama azulada e sem resíduos.

Tabela 7 – Teste de combustão das amostras de biodeisel

Amostras	Tempo	Média	Desvio padrão
A1	4 min 51 seg	3 min 39 seg	± 68 seg
	2 min 34 seg		
	3 min 34 seg		
A2	3 min 34 seg	3 min 9 seg	± 56 seg
	2 min 39 seg		
	2 min 35 seg		

A Figura 3 a seguir mostra o teste de combustão nas amostras A1 e A2, para ter um melhor entendimento desse procedimento e o comportamento das chamas.

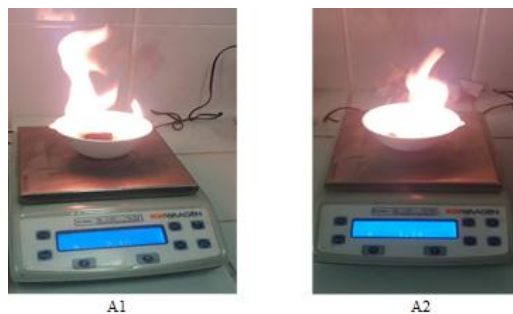


Figura 3 – Combustão da amostra A1 e A2

4. Conclusões

As análises realizadas nas duas amostras obtiveram resultados compatíveis com a literatura e estão de acordo com a resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014. O catalisador que apresentou melhores resultados com relação ao rendimento do processo de transesterificação foi o hidróxido de potássio (KOH), formando uma glicerina menos viscosa (ausência de sabão). Já o catalisador de hidróxido de sódio (NaOH) apresentou a formação de uma glicerina mais viscosa, indicando claramente a formação de sabão e, por conseguinte necessitando de mais lavagens para a purificação do biodiesel obtido. As análises de índice de acidez e de massa específica atestaram a qualidade do biodiesel obtido, apresentando resultados dentro do intervalo especificado pela norma da ANP, além da análise de índice de saponificação, que corroborou para um combustível de boa qualidade.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Fluidos de Perfuração e ao Laboratório de Geologia do curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

6. Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, J. K. P. *et al.* Caracterizações físico-químicas de óleos vegetais utilizados para produção de biodiesel com metodologias alternativas simples. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Belo Horizonte- MG. 2011.
- AOCS. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society. 5. ed. Champaign, v. 1-2, 1998.
- CARVALHO, R.H.R. *et al.* Application of factorial planning and response surface methodology in the production of biodiesel from cottonseed oil (*Gossipium hisutum L.*). **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.4, n.3, p.103-110, 2010.
- DANTAS, M. B. *et al.* Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho: conversão em ésteres etílicos e caracterização físico-química. 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel - Artigos técnico-científicos, v. 1, p. 236-240, 2006.
- OLIVEIRA, D. S. *et al.* Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam.* **Revista Holos**, v.1, p. 49-61, 2012.
- GERIS, R. *et al.* Biodiesel from soybean oil - experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories. **Química Nova**, v. 30, n.5, p. 23-31, Sept./Oct. 2007.
- SANTOS JUNIOR, C. J. *et al.* Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal residual. 8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Cuiabá-MT, 2015.