

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 DO ÓLEO DE DENDÊ PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Carla Corina Dos Santos Porto¹, Kevini Lima Sousa¹, Ana Carolina Firmino De Jesus.¹, Gabriel Francisco da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Graduação de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE

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.

TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE DENDÊ PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

The major part of the energy consumed in today's world is derived from polluting fossil fuels. They are harmful to the environment and to human health, furthermore, they are based on exhaustible resources. Since world's energy consumption increases as the population grows, researches regarding new technology based on renewable resources are necessary. In this context, the use of biodiesel seems as a viable alternative for the fossil based diesel. In the present study, the transesterification procedure for the biodiesel production was based on "dendê" oil, a palm tree originally from Africa with propitious cultivation in the north and northeast parts of Brazil. This procedure was executed by reacting the oil with alcohols in an alkaline medium, resulting in biodiesel and other sub-products. A factorial planning was performed for the biodiesel production based on the variation of the catalyzer concentration and chemical reaction temperatures, keeping constant the oil-alcohol ratio of 1:6 and a reaction time of 1 hour. Sodium hydroxide and methyl alcohol were used as catalyzers, the experiment was conducted with the catalyzer concentration varying between 1% and 1,5% of the oil mass and temperature between 60 °C and 70 °C, resulting in the production of 4 different samples. These were analyzed in accordance with the ANP nº 7/2008 resolution, obtaining specific values for the ester concentration (TE), acidity level (IA), kinematic viscosity (VC) and oxidative stability (EO). The outcomes of the research were satisfactory, indicating the "dendê" oil as a viable alternative for the biodiesel production.

Introdução

A década de 70, marcada principalmente pela crise mundial do petróleo, evidenciou a criação de programas de incentivo ao uso de energias renováveis como combustível no Brasil. As criações do Pro-álcool e posteriormente na década de 80, o Pro-óleo (Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), foram necessárias frente à importação brasileira de petróleo que na época representava 80% do consumo interno (CÉSAR & BATALHA, 2010). Embora os programas tenham sido abandonados logo após a recuperação da crise e queda do preço do petróleo, foram de extrema importância, pois mostraram alternativas ao uso do diesel mineral.

Os combustíveis fósseis, esgotáveis e altamente poluidores, ainda representam uma grande parcela da matriz energética mundial. Ao se somar isso ao fato de que a demanda por energia continua crescendo, faz-se necessário o estudo e desenvolvimento de tecnologias de fontes de combustíveis renováveis. Nesse cenário o biodiesel surge, principalmente depois de 2004 com a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, como uma alternativa ao uso do diesel mineral, visto que apesar do biodiesel ter menor poder calorífico seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque (LÔBO, et al, 2009).

A palma (*Elaeisguineensis*), comumente chamada de dendê ou palm oil no inglês, é uma planta originária da África com grande cultivo no Brasil, em especial região Norte e Nordeste, devido ao clima semelhante. Foi introduzida na Bahia no século XVI pelos escravos, sendo posteriormente levada para a região amazônica. O Brasil possui uma área estimada em 70 milhões de hectares aptos a dendeicultura, sendo o maior potencial mundial para a produção do óleo (BARCELOS et al, 1995). O cultivo da palma ou dendê apresenta uma alta empregabilidade, pois o cultivo é feito a mão,

favorecendo de forma socioeconômica a agricultura familiar nos estados produtores. Além disso, o dendê se mostra como uma alternativa à soja como matéria prima para produção de biodiesel, devido a grande quantidade de óleo presente nos frutos, podendo chegar até seis vezes o da soja.

A conversão de óleo de dendê em biodiesel foi feita através do mecanismo de transesterificação, em que o biodiesel é convertido através da reação do óleo com um álcool em um meio básico, atendendo as especificações brasileiras. Essa reação é afetada pela razão molar de triacilglicerol para álcool, catalisador, temperatura de reação e tempo de reação. (MA, et al., 1998).

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo a produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de dendê, estudando como a variação da concentração de catalisador e a temperatura de reação podem afetar nas principais propriedades deste, obtendo assim uma metodologia otimizada da reação para produção deste biodiesel.

Metodologia

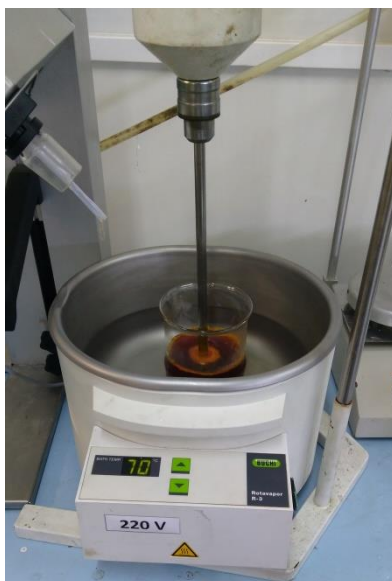
O presente trabalho mostra a produção de biodiesel a partir de óleo de dendê (ou palma) onde foram realizadas reações variando-se a quantidade de catalisador e a temperatura da reação. O óleo utilizado nestas amostras foi adquirido comercialmente e, antes de aplicado na reação, este foi seco em estufa por 24h para retirada de possível água residual presente.

Foi utilizado na produção o processo de transesterificação, onde uma mistura de álcool e catalisador é adicionado ao óleo sobre agitação e temperatura regulados, durante determinado tempo.

Como reagentes foram utilizados o óleo de dendê, álcool metílico e hidróxido de sódio (NaOH). Feito então um pequeno planejamento de variação de catalisador de 1% e 1,5% em massa de óleo e temperaturas de 60 °C e 70 °C, mantendo o tempo de reação constante de 1 hora, razão óleo-álcool 1:6 e agitação de 500 rpm, dessa forma, quatro amostras foram produzidas e analisadas: D1 (1%, 60°C), D2 (1,5%, 60°C), D3 (1%, 70°C) e D4(1,5%, 70°C). Utilizou-se um banho termostático, um misturador e um termômetro para produção.

Inicialmente prepara-se o metóxido de sódio, onde a quantidade pré-determinada, segundo a razão molar, de álcool e a referida porcentagem a ser utilizada são misturadas até que o catalisador seja totalmente diluído no álcool. Enquanto isso, o óleo já se encontra em um béquer e imerso em banho a temperatura ajustada. Quando o óleo atinge a temperatura da reação começa a adicionar o metóxido, aos poucos, ao óleo sob agitação. Após adicionado todo o metóxido a mistura fica em agitação e sob temperatura constante por 1 hora, até a completa interação dos componentes, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Processo de produção do biodiesel.



FONTE: Autoria própria.

Terminado o tempo, a amostra é transferida para um funil de separação e deixada em repouso por 12 (doze) horas. Passado esse tempo, retira-se a fase inferior, onde se encontra a glicerina, e a fase superior, que é o biodiesel, é lavada com água a 50°C até que o pH da água de lavagem esteja neutro, processo mostrado na Figura 2. Em seguida, a amostra é seca em estufa a 100°C durante um período de 24 horas e está finalizada (Figura 3).

Figura 2 – Decantação da glicerina.



FONTE: Autoria própria

Figura 3 – Biodieseis prontos.



FONTE: Autoria própria

Fez-se o cálculo do rendimento em volume de biodiesel, utilizando o valor do volume de óleo utilizado na reação e comparando com o volume de biodiesel obtido ao final de todo o processo. Seguindo a relação: % rendimento = (Volume de biodiesel/Volume de óleo) x 100%

Análises:

As quatro amostras foram analisadas, conforme a resolução da ANP nº 7/2008, obtendo valores de teor de éster (TE), índice de acidez (IA), viscosidade cinemática (VC) e estabilidade oxidativa (EO).

- *Índice de Acidez (IA)*

Na determinação do índice de Acidez, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter com álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. em seguida, foram adicionadas 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. O cálculo de índice de acidez foi realizado segundo a Equação 1.

$$IA = ((VA - VB) \cdot C \cdot 5,61) / M \quad (\text{Equação. 1})$$

Em que 'IA' é o índice de acidez, 'VA' é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução; 'VB' é o volume em (mL) da solução de NaOH 0,1 N gastos na solução do branco; C é o fator de correção da solução de NaOH e 'M' é a massa em (g) da amostra; (SANTOS, 2010).

O índice de acidez alto tem um efeito bastante negativo no que se diz respeito a qualidade do óleo por que prejudica a reação via catalise básica exigindo maiores quantidades de catalisador, a elevada acidez livre no combustível tem ação negativa sobre os componentes metálicos do motor aumentando a taxa de corrosão dos mesmos.

- *Viscosidade Cinemática (VC)*

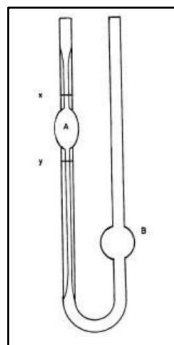
Esta foi medida em um viscosímetro capilar que se baseia no método de Ostwald. No Viscosímetro de Ostwald o líquido a ser medido é colocado no bulbo B e aspirado até um nível acima da marca x. O líquido é deixado para escoar livremente de x a y, e o tempo cronometrado (Figura 3). Isto é feito com o viscosímetro submerso em Banho a 40 °C.

Com o valor do tempo faz-se o cálculo da VC com a seguinte equação:

$$VA = t \cdot k \quad (\text{Equação. 2})$$

Onde t é o tempo cronometrado e k é a constante exposta no capilar.

Figura 3 – Viscosímetro de Ostwald.



Fonte: Fisico-Química, 2012.

- *Estabilidade Oxidativa (EO)*

Para a realização do estudo da estabilidade oxidativa foi utilizado nos ensaios o equipamento 873 Biodiesel Rancimat - Metrohm. Nesse método, 3g de amostra foram envelhecidas por um fluxo de ar (10 L/h a 110 °C) em célula de medição abastecida por água bidestilada e deionizada. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade. No Brasil o limite adotado pela Ag. Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP é no mínimo 8 horas de estabilidade.

- *Teor de Éster (TE)*

Realizado conforme referência resolução da ANP nº 7/2008, método EN 14103.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as porcentagens do rendimento em volume das 4(quatro) amostras.

Tabela 1 – Rendimento volumétrico.

Amostra	% rendimento
D1	60
D2	40
D3	70
D4	60

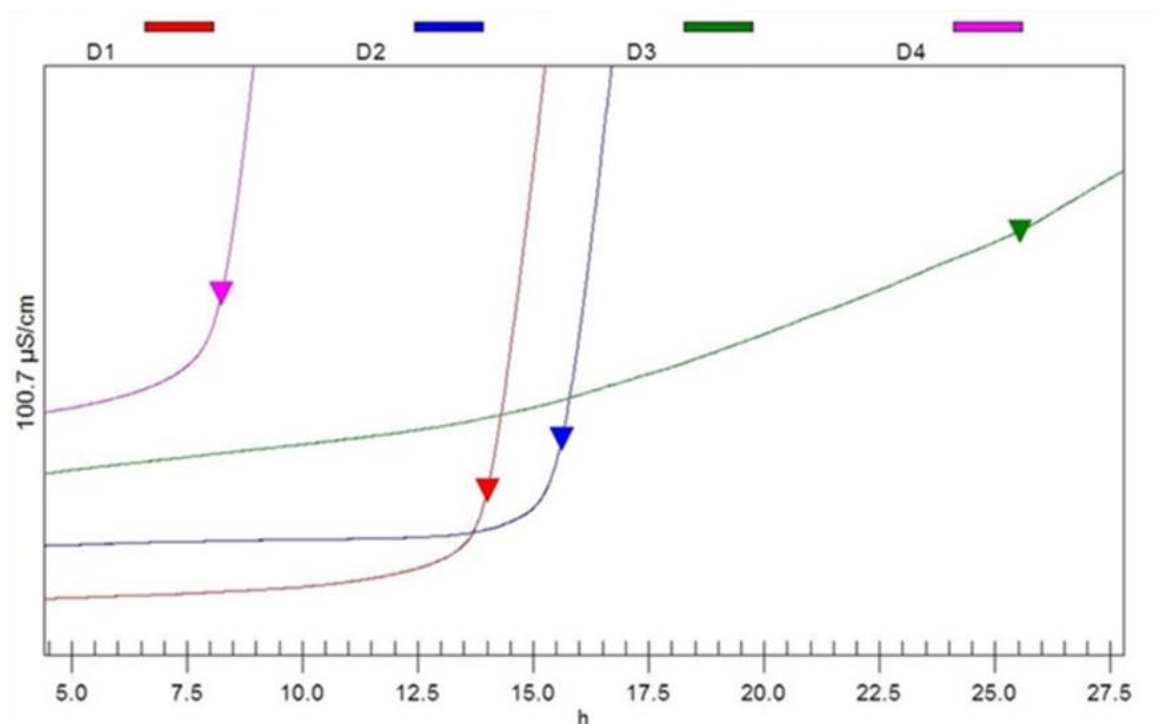
Dentre as amostras feitas, a que apresentou melhor rendimento foi a D3, com 70% de volume de biodiesel por volume de óleo e esta amostra foi feita com a maior temperatura analisada e menor quantidade de catalisador do presente estudo.

Os resultados das análises realizadas nas quatro amostras estão dispostos na Tabela 2 e Figura 4, bem como os limites exigidos pela ANP.

Tabela 2 – Resultado da caracterização.

	D1	D2	D3	D4	Limites ANP
Índice de Acidez (mmKOH/g)	0,0796	0,0568	0,0318	0,0517	0,50
Viscosidade Cinemática (mm²/s)	9,8	6,5	5,25	6,25	3 a 6
Teor Éster (%)	70,06	91,39	92,15	95,62	96,5

Figura 4 – Análise da estabilidade Oxidativa.



FONTE: Autoria própria

Os valores para a amostra D3 foi a que melhor se qualificou segundo a norma da ANP pra Biodiesel. Através do estudo estatístico relacionando temperatura e concentração de catalisador foi visto que a melhor formulação de biodiesel de óleo de dendê, dentre as apresentadas neste trabalho, é a da amostra D3, que obteve valores dentro dos limites ANP e mais alto rendimento.

A Estabilidade Oxidativa gerou resultados satisfatórios, visto que todas as amostras apresentaram estabilidade maior que 8 horas, dando destaque, novamente, para a amostra D3 com mais de 25 horas de estabilidade oxidativa, sendo esta uma característica de importância para sua aplicabilidade.

Conclusões

Foi possível concluir que o óleo de dendê é uma alternativa viável para a produção de biodiesel via transesterificação metílica e que a reação ótima segue o modelo da amostra D3, a qual se destacou positivamente em todas as análises feitas. Aliado ao rendimento do biodiesel de óleo de palma tem-se o potencial de geração de emprego em escala industrial, pois sua matéria-prima é advinda de fonte renovável, muito abundante no Brasil.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Tecnologias Alternativas e ao NUPEG da Universidade Federal de Sergipe. E a todos dos autores pela colaboração.

Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. RESOLUÇÃO nº 7, de 19/03/2008- DOU- 20/03/2008.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C., 2009. Biodiesel: Parâmetros De Qualidade E Métodos Analíticos. **Quim. Nova**, Vol. 32, Nº. 6, 1596-1608, 2009.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN, 2010.

BARCELOS, E.; CHAILLARD, H.; NUNES, C. D. M.; MACÊDO, J. L. V.; RODRIGUES, M. do R. L.; CUNHA, R. N. V. da; TAVARES, A. M.; DANTAS, J. C. R.; BORGES, R. de S.; SANTOS, W. C. **A cultura do dendê**. Coleção Plantar, 32; Embrapa-CPAA; Embrapa-SPI; Brasília; 1995; 68 p.

M. A, F.; HANNA, M. A., 1998. Biodiesel production: a review. **Journal Series #12109**, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln, 1998.