

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 TÉCNICA DO BIODIESEL PRODUZIDO COM ÓLEO DE
CHICHÁ (*STERCULIA STRIATA*) VIA TRANSESTERIFICAÇÃO
CATALÍTICA ETÍLICA E METÍLICA

AUTORES:

Rafaela Gabriel, Karla Raphaela Braga de Melo, Wedja Timóteo Vieira, 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 TÉCNICA DO BIODIESEL PRODUZIDO COM ÓLEO DE CHICHÁ (*STERCULIA STRIATA*) VIA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA ETÍLICA E METÍLICA

Abstract

The growing demand for biodiesel fueled by the law of conversion 14/2014 sanctioned by Presidency of the Republic that became definitive the adoption of the mixture B8 biodiesel/diesel in 2007 and with a view of increasing the levels of biodiesels in the following years, makes necessary to search new alternatives of oilseeds for biodiesel production. The *Sterculia striata* was chosen as raw material in this study because it is a source of triglycerides poorly explored and for not be directly competitive with food production, being associated with others agricultural activities. The quality of biodiesel produced was evaluated according to the quality parameters cited in resolution of the National Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). The viability of a oilseed for biofuel production will depend on the technical, economic and sócio-enviromental competitiveness of it, therefore technics of physico-chemical characterization and ratings about the content and oil quality, productivity, seasonality and territorial distribution in accordance with soil and climatic conditions should be analyzed. The results of the physico-chemical characterization of oil and *Sterculia striata*'s biodiesel methyl and ethyl demonstrated that this oleaginous plant has a stronger potential as a soucer of triglycerides to the conventional biodiesel production, since it showed acceptable aspects like oil content, acidity leve, peroxide value, iodine value viscosity, density e conversion to estes of biodiesel. In addition, the Chromatographic analyzes revealed that in a single stage with little reaction time was possible reach the specifications of quality concerning the minimum content of esters established by resolution N° 45, of 25.08.2014 of ANP with conversions of 96% ester content for biodiesel produced by the methyl route and 99% for ethyl route's biodiesel, thus, the use of *Sterculia striata* in the production of biodiesel is satisfactory, since it does not compete directly with food production and also brings a possibility to vary the brazilian energy matrix.

Introdução

Na expectativa de diminuir o impacto ambiental causado pela emissão de poluentes gasosos dos combustíveis fósseis, pesquisas têm sido estimuladas para viabilização de fontes de energia renováveis, biodegradáveis, não tóxicas ao meio ambiente e economicamente viáveis. O biodiesel é a alternativa mais promissora para a substituição total ou parcial do diesel a base de petróleo, devido aos seus benefícios ambientais. Muitos óleos vegetais podem ser usados para a produção de biodiesel e a escolha da matéria-prima deve ser com base em considerações técnicas e econômicas. Uma das principais preocupações acerca da utilização de oleaginosas para a produção de biocombustíveis é que se crie uma competição entre a indústria do biodiesel e a indústria de alimentos, por isto há uma busca pelo uso de outras fontes de triglicerídios que não sejam diretamente concorrentes com a produção de alimentos e que sejam economicamente viáveis (CHAVES et al., 2004).

Os padrões de qualidade para produção e comercialização dos biocombustíveis foram estabelecidos e implementados com o objetivo de transmitir qualidade e confiabilidade aos consumidores finais. No Brasil, a Agência Nacional de Gás, Petróleo e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução N° 45, de 25.08.2014, regula as especificações do biodiesel quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes que comercializam o produto em todo o território nacional. Segundo esta norma, a determinação das características desse biocombustível deverá ser feita mediante as normas internacionais estabelecida pelo "Comité Européen de Normalisation" (CEN) conhecida como EN 14214 do continente Europeu e a "American Society for Testing and Materials" (ASTM) dos Estados Unidos (ANP, 2017; HASSAN; KALAM, 2013; MANGAS, 2015).

Dentre as diferentes espécies que já foram estudadas, a semente de chichá (*Sterculia striata*) apresenta um forte potencial para a produção de biodiesel, contudo suas amêndoas são ainda pouco conhecidas e estudadas. Neste trabalho a potencialidade do óleo de chicha será avaliada como fonte de triglicerídeo para a produção de biocombustíveis. Serão abordados o processo de caracterização do óleo até seu processo de modificação, realizado por meio da reação de transesterificação, e por fim a caracterização do biodiesel obtido.

Metodologia

Caracterização do óleo de chichá

Viscosidade cinemática

A viscosidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando um viscosímetro de Ostwald da marca SCHOTT com um capilar de 300 cSt/s. Foram empregados 8 mL de amostra contendo o óleo de chichá, onde permaneceram até atingir a temperatura de 40°C. Em seguida, o tempo de escoamento foi determinado com o auxílio de um cronômetro digital. O experimento foi realizado em duplicata. A viscosidade cinemática foi obtida pela Equação 1:

$$V = T * C \quad (1)$$

Onde: V - viscosidade (mm^3/s); T - tempo de escoamento (segundos) e C - constante do viscosímetro (mm^2/s^2).

Densidade

A densidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D4052, utilizando um densímetro digital (modelo DMA 35N, ANTAN PAAR), conforme Figura 9. A amostra das misturas de biodiesel foi r

Índice de iodo pelo método de Wijs

A determinação do índice de iodo pelo método de Wijs consiste na titulação com tiosulfato de sódio 0,1 M de uma amostra previamente preparada contendo o óleo. A amostra preparada foi feita com, aproximadamente, 0,25 g de óleo, 10 mL de tetracloreto de carbono P.A e 25 mL de solução de Wijs P.A acondicionada em uma erlenmeyer deixado em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente por 30 minutos. Decorrido esse tempo, foi adicionado 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15 % (m/v) e 100 mL de água recentemente fervida e fria. A amostra foi titulada com solução tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e titulou-se novamente até o completo desaparecimento da cor azul. O índice de iodo foi calculado através da Equação

$$I.I = \frac{(V_B - V_A) * M * 12,69}{m} \quad (2)$$

Onde: V_A - volume gasto na titulação da amostra (mL); V_B - volume gasto na titulação do branco (mL); M - molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mol/L) e m - massa pesada da amostra (gramas);

Índice de acidez

Uma grama de amostra foi pesado em um erlenmeyer. A este foram adicionados 10 mL de uma solução composta por álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e tolueno (C_7H_8), P. A. e em proporção 1:1. Em

seguida, quatro gotas de fenolftaleína 1% foram adicionadas. A titulação com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M, previamente preparada, foi realizada até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez será calculado através da Equação 29:

$$I.A. = \frac{(V-PB) \cdot f \cdot M \cdot 40 \text{ (g/mol de NaOH)}}{m} \times 1,4 \quad (3)$$

Onde: V - volume de NaOH gasto (mL); m - massa pesada da amostra em gramas; f - fator de correção; PB - volume gasto na prova em branco e M - molaridade do NaOH;

Índice de peróxido

Uma amostra de 5 g de óleo foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL para cada análise. A este erlenmeyer foram adicionados 30 mL da solução ácido acético-cloroformio 3:2 e agitou-se até a dissolução completa da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI que foi deixado em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Acrescentou-se 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, com constante agitação até o desaparecimento parcial da coloração amarela. Adicionou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. O índice de peróxido será calculado através da Equação 4:

$$I.P. = \frac{(n_A - n_B) \cdot N \cdot f \cdot 1000}{m} \quad (4)$$

Onde: n_A - n° mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 gasto na titulação da amostra; n_B - n° mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 gasto na titulação do branco; N - normalidade da solução de tiosulfato de sódio; f - fator da solução de tiosulfato de sódio e P - n° de g da amostra.

Produção de biodiesel de chichá (metílico e etílico)

Para o presente trabalho, foi realizada a reação de transesterificação do óleo de chichá pela rota etílica e metílica para obtenção do biodiesel. Os reagentes utilizados foram: álcool etílico absoluto P.A. ou álcool metílico P.A., hidróxido de sódio P.A. e óleo de chichá. A reação foi realizada com os seguintes parâmetros: razão molar óleo/álcool de 1:10, quantidade de catalisador de 1,0 % referente a massa de óleo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura de 70 °C. A unidade piloto utilizada para produção do biodiesel, é composta por um agitador mecânico, um reator encamisado, onde o fluido de circulação é a água, sendo temperatura do sistema mantida através de um banho termostático (Modelo TE – 184, TECNAL). Após a produção, os produtos da reação (biodiesel e glicerina) seguiram para a etapa de separação de fases e purificação. A separação foi realizada em funil de separação e a etapa de purificação, neste mesmo funil, foi realizada com uma solução ácida de ácido clorídrico com pH igual a 2 e água destilada até a obtenção do pH igual a 7 para o biodiesel. O sulfato de magnésio seco P.A. foi empregado para a retirada de umidade e foi realizada filtração a vácuo para a separação do sulfato e do biodiesel.

Caracterização do biodiesel de chichá (metílico e etílico)

As análises físico-químicas realizadas foram índice de acidez, índice de iodo, densidade e viscosidade para os biodieseis metílicos e etílicos de chichá, sendo empregada a mesma metodologia já descritas nas seções anteriores. Além desses ensaios de caracterização, para o biodiesel foram também realizadas as análises de conversão de triglicerídeos à ésteres por meio da Cromatografia Gasosa (CG).

Análise de Cromatografia Gasosa (CG)

A determinação da conversão dos biodieseis de chichá etílicos e metílicos foi realizada através da cromatografia gasosa utilizando o cromatógrafo da marca SHIMADU modelo CG-Plus, com detector de ionização em chama e uma coluna de 2,2 m com temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 340 °C, temperatura da coluna de 50 °C e pressão na coluna de 6 kPa. Cerca de 0,15 g da amostra foi dissolvido em 1 mL de uma solução previamente preparada com 10 mL hexano e 0,08g de trioctanoato de glicerina (tricaprilina). O volume de amostra preparada injetado no cromatógrafo foi de 1 µL que percorreu a coluna cromatográfica por 20 minutos, utilizando como gases de arraste o hidrogênio, nitrogênio e ar sintético. A conversão de triacilglicerídeos à ésteres de biodiesel foi determinada através da normalização da área dos picos gerados no cromatogramas e processados pelo LabSolutions software (Schimadzu).

Quantificação de ésteres no biodiesel de chicha via rota metílica

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatografo gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massa modelo QP2010 ultra marca Shimadzu com quadropolo de analisador de massa, utilizando uma coluna capilar DB-05 (Polidimetil-siloxano 95%/5% Fenil) de 30 m de comprimento, com 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Foi injetado 1 microlitro de amostra no modo Split com a razão de 1/50, a temperatura do injetor foi de 250 °C, a temperatura da coluna foi de 100 °C por 2 min, com gradientes de aumento linear de temperatura de 8 °C/mim até 300 °C, mantidos por 10 min; temperatura de interface: 220 °C; gas de arraste: hélio, com fluxo de 1,33 mL/min. Utilizando o modo scan com tempo da equisição de 3 a 37 min e; faixa de massas: 35 a 500; com ionização por impacto eletrônico de 70 eV. A identificação dos picos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com os de padrões de esteres metílicos de ácidos graxos (Sigma189-19 USA) e seus padrões de fragmentação comparando-os com a biblioteca do aparelho.

Resultados e Discussão

As caracterizações físicas-químicas do óleo de chichá foram realizadas segundo os seguintes parâmetros: índice de acidez, índice de iodo, índice de peróxido, viscosidade e densidade do óleo de chichá. Para o biodiesel metílico e etílico de chichá as caracterizações físicas-químicas foram realizadas segundo a Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014 da ANP, determinando-se além das análises já citadas, o teor de ésteres do biodiesel de chichá metílico e etílico.

A Tabela 1 mostra os resultados das caracterizações e a comparação com alguns resultados encontrados na literatura.

Tabela 1 - Resultados da caracterização do óleo de chichá

Propriedades	Óleo de chichá	Biodiesel metílico de chicha	Biodiesel etílico de chicha	Resolução ANP N° 45 (Biodiesel)
Teor de óleo (%)	66	-	-	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,71074 ± 0,0003	0,2543 ± 0,0280	0,1970 ± 0,0282	0,50
Índice de iodo (g/100g)	45,26548 ± 0,0559	47,571 ± 0,4776	45,2391 ± 0,274	-
Índice de peróxido	0 ± 0	-	-	-
Viscosidade (mm²/s)	63,048 ± 0,1136	6,1663 ± 0,0324	6,2046 ± 0	3,0 a 6,0
Massa específica (kg/m³)	927,55 ± 0	888,5 ± 0,0001	883,8 ± 0,0005	850 a 900
Teor de éster (%massa)	-	96,55 ± 1,45	99 ± 1	96,5

Fonte: Autor (2017).

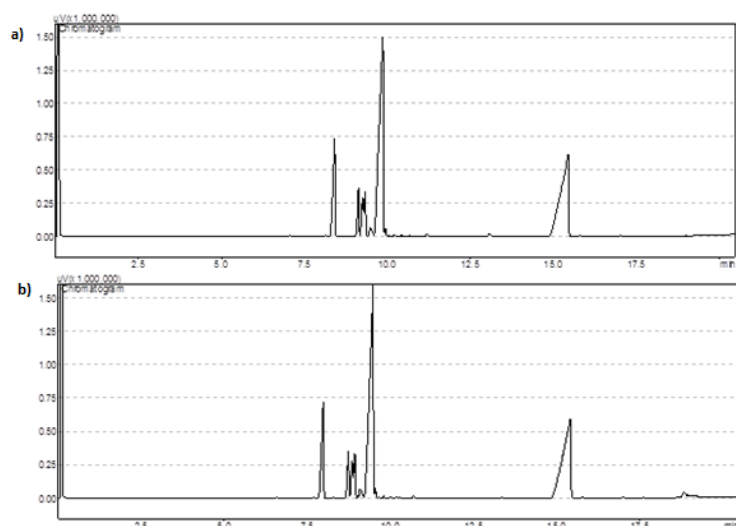
Análises físico-químicas do óleo

Para o índice de acidez do valor encontrado foi de 0,7 mg KOH/g, o valor do índice de acidez é utilizado como base de escolha para o processo reacional de produção dos biocombustíveis, uma vez que óleos com alto teores de ácidos graxos necessitam de um pré-tratamento para que não ocorra a saponificação. Como o óleo de chichá apresentou baixa acidez (<1,0 mg KOH/g), a etapa de neutralização foi eliminada e foi utilizada apenas a etapa de transesterificação para converter o óleo à ésteres de biodiesel. Valores altos são indicativos de que há alterações que podem comprometer a capacidade de utilização dos óleos. O índice de iodo encontrado para amostra foi de 45 g iodo/100g. Em comparação com outros óleos utilizados como fonte de triaglicerídeos, o chichá apresentou um valor inferior o que é benéfico uma vez que o índice de iodo é utilizado com parâmetro para prever o grau de instauração da amostra. Quanto maior o valor encontrado para este índice, maior o grau de insaturação, servindo como indicativo de tendência à oxidação dos óleos vegetais. Os peróxidos não foram detectados no óleo de chichá. A presença de peróxidos não é desejável em óleos e gorduras, pois pressupõe processos degradativos. Os valores encontrados para a viscosidade e densidade estão na faixa dos valores citados na literatura, porém a literatura possui uma grande divergência nos resultados, isso pode ser atribuído ao fato do óleo de chichá não ser um óleo comercial e não possuir um processo de tratamento padrão, a caracterização pode variar de acordo com aspectos ligados a sazonalidade da oleaginosa ou em função de diferentes tipos de processamentos do óleo.

Análises físico-químicas e caracterização do biodiesel de chichá

Os resultados das caracterizações do biodiesel de chichá foram satisfatórios, o único parâmetro que não se enquadrou nos critérios da ANP foi a viscosidade cinemática que se encontrou levemente acima do permitido. A Cromatografia Gasosa (CG) foi utilizada para caracterizar o biodiesel quanto a conversão em ésteres. A Figura 2 mostra os cromatogramas obtidos para o biodiesel de chichá etílico e metílico, respectivamente.

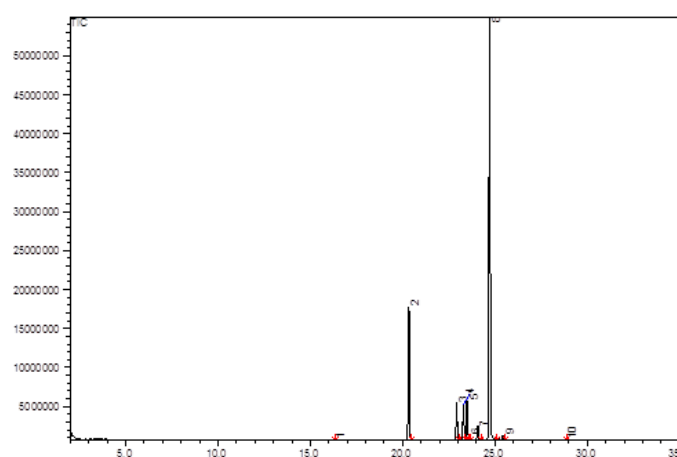
Figura 2 - Cromatograma do biodiesel etílico de chichá



Fonte: Autor (2017).

A Cromatografia Gasosa (CG) mostrou a composição dos principais ésteres de ácidos graxos dos óleos das amêndoas de chichá (*Sterculia striata*). Os resultados dos cromatogramas das Figura 14 e 15 mostraram quatro picos referentes aos ésteres principais dos combustíveis no tempo de retenção compreendido entre 7,5 e 10 min. O quinto pico, localizado no tempo de retenção igual a 15 min corresponde ao trioctanoato de glicerina (tricaprilina) que o padrão interno da cromatografia. Através da normalização da área de cada pico identificado foi possível calcular a conversão do triaglicerideo em ésteres utilizando a Equação 30. Os limites mínimos de teor de ésteres impostos pela ANP foram alcançados e estão disposto na Tabela 3 reafirmando que o processo de transesterificação do óleo de chichá é um processo viável tecnicamente. Esta é uma análise quantitativa e nesta etapa não foi possível proceder a identificação dos ésteres de biodiesel encontrados. A identificação dos ésteres foi realizada em um Cromatografo Gasoso (CG) acoplado a um Espectrofotômetro de Massa. Os cromatogramas gerados estão dispostos na Figura 16:

Figura 1 - Cromatograma dos ésteres de biodiesel metílico



Fonte: Autor (2017).

As composições dos ácidos graxos foram obtidas pela normalização das áreas do correspondente pico e encontra-se discriminados na Tabela 2, onde constam o tempo de retenção e porcentagem mássica associado a cada ácido graxo identificado:

Tabela 2 - Composição de ésteres de biodiesel de chichá metílico

PICO	RT (min)	Composição (%)	COMPOSTO
1	16.269	0,12	Methyl tetradecanoate
2	20.335	17,9	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS) Methyl palmitate
3	22.923	5,06	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester
4	23.291	5,08	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
5	23.479	5,58	10-Octadecenoic acid, methyl ester
6	23.589	0,65	13-Octadecenoic acid, methyl ester
7	24.068	2,34	Octadecanoic acid, methyl ester
8	24.713	62,09	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester
9	25.435	0,74	Cyclopropaneoctanoic acid, 2-hexyl-, methyl ester
10	28.781	0,21	15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-

Fonte: Autor (2017).

Conclusões

Os resultados das caracterizações físico-químicas do óleo e do biodiesel de chichá demonstraram que a oleaginosa apresenta um forte potencial como fonte de triglicerídeo para o processo convencional de produção de biodiesel, uma vez que apresentaram aspectos aceitáveis como teor de óleo, índice de acidez, índice de iodo, viscosidade e densidade. Além disso as análises cromatográficas revelaram que em uma única etapa e com pouco tempo reacional foi possível alcançar as especificações de qualidade quanto o teor de éster estabelecidos pela Resolução N° 45, de 25.08.2014 da ANP. Logo, a utilização da chichá na produção de biodiesel, torna-se satisfatória, visto que não compete com a indústria de alimentos e diversifica a matriz energética brasileira.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), a Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

CHAVES, M. H. et al. Caracterização química do óleo da amêndoa de *sterculia striata* st. hil. et naud. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 404–408, 2004.

HASSAN, M. H.; KALAM, M. A. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 39 - 53, 2013.

MANGAS, M. B.P. Desenvolvimento de Processos para a Produção de Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo de *Sterculia striata*. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2015.