

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:

APLICAÇÃO DO PÓ DA FOLHA DA MORINGA OLEIFERA LAM PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

AUTORES:

Fernanda Rocha Morais França¹, João Paulo Almeida Freitas², Gabriel de Jesus Santos³, Maria Susana Silva⁴, Gabriel Francisco da Silva⁵, João Inácio Solletti⁶

INSTITUIÇÃO:

Bolsista DCR-CNPq, morais_fr@yahoo.com.br, ¹Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, ²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Núcleo de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, ³Núcleo de Engenharia de Petróleo, Laboratório de Tecnologias Alternativas, Universidade Federal de Sergipe, ⁴Bolsista PPDOC/FAPITEC, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PEQ), CCET, Universidade Federal de Sergipe ⁵Núcleo de Engenharia de Petróleo, Laboratório de Tecnologias Alternativas, Universidade Federal de Sergipe, ⁶Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas

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.

APLICAÇÃO DO PÓ DA FOLHA DA *MORINGA OLEIFERA* LAM PARA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

Abstract

The world energy matrix, including Brazil, has been seeking new technologies to reduce environmental impacts. In this scenario, biodiesel as a renewable energy source has been gaining space and acceptance worldwide. However, one of the major obstacles of its use is related to the ester purification process. Such process is currently carried out with a large volume of water, thus generating high costs. Thus, alternative methods of purification by dry route stand out as promising techniques for the removal of residues to the limits required by the legislation, due to their selectivity and operation simplicity. Several studies have already demonstrated the use of biomass as adsorbent in biodiesel purification. In this study the purification process of soybean and cottonseed biodiesels obtained through the transesterification reaction will be evaluated. The alcohol used was methanol and KOH as the catalyst. After the reaction, the mixture separated for 24 hours to ensure complete phase equilibrium. Afterwards, the phases (esters/glycerin) were separated. Then, the was submitted to different purification methods: wet (washing with water) and dry (adsorption using the *Moringa Oleifera Lam* leaves). Both methods aimed to remove the catalyst, possible impurities and residual alcohol. Wet purification was performed with several washes with ultrapure water at 90°C until the output water pH was neutral. Then, the biodiesel was taken to the oven at 100°C for three hours to remove residual water. The dry purification was carried out in batch, using *Moringa Oleifera Lam* leaves powder with known granulometry (200 mesh) in different concentrations (1%, 2%, 3% 5% and 10% m/m). The powder was added to the biodiesel previously heated at 45°C under stirring for 20 min. At the end of this step, the biodiesel was vacuum filtered and reserved for further analysis. The biodiesel samples were analyzed by oxidative stability, acid value, water content, viscosity, soaps and catalyst. According to the results, it was concluded that the dry process using Moringa leaves was efficient to eliminate impurities and, even though some properties changed slightly, they still matched the specification established by current legislation. Besides, it also increased the biodiesels oxidative stability, thus obtaining a more resistant fuel.

Introdução

A intensificação das pesquisas e o interesse crescente por combustíveis substitutos do óleo diesel mineral têm sido crescentes depois dos choques do petróleo. A necessidade de reduzir a poluição ambiental deu outro impulso importante para a aderência á esse novo combustível.

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação (MME, 2017). A reação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilgliceróis, em seguida em monoacilgliceróis e, por fim, em glicerol, produzindo um mol de éster alquílico a cada etapa da reação (MURUGESAN, 2009; ENCINAR, 2007).

Dentre todas as etapas, as quais, o óleo é submetido até se tornar um biodiesel apto para o mercado, a purificação é o processo que se torna um dos principais obstáculos para uma maior difusão da produção do óleo. Atualmente a processo de purificação via úmida, é o mais utilizado. Entretanto, ele demanda de uma grande quantidade de água, tanto na purificação através da água pura, quanto na purificação através da água com a adição de ácidos, o que eleva o meu custo de produção e o impacto ambiental gerado nesse ciclo. Visando o melhoramento e redução tanto do custo de produção, quanto nos impactos ambientais, vem sendo utilizado o método de purificação por via seca (adsorção) que é caracterizada como uma operação unitária envolvendo contato entre sólido e fluido, resultando na transferência de massa da fase compreendida pelo fluido para a superfície da fase da porção sólida

(GOMIDE, 1988). Entre os adsorventes mais utilizados atualmente, destacam-se; o Carvão ativado; Argila bentonítica; Silicato de magnésio; Sílica gel; Zéolitas e cascas de arroz.

Moringa Oleífera é uma planta tropical, da família Moringaceae. É nativa da Índia, mas difundiu-se e atualmente é encontrada em todos os trópicos. A MO é uma fonte nutricional e sua semente é caracterizada principalmente por ser uma excelente fonte de óleo vegetal (VIEIRA, 2010).

A Moringa é uma planta de múltiplos usos desde suas folhas até as suas sementes, apresentando diferentes propriedades. As folhas de Moringa são fonte de uma alimentação rica em proteínas tanto para humanos quanto para animais. Além disso, a extração de óleo da semente viabiliza a possibilidade de utilização dessa matéria prima para produção de biodiesel. As sementes de Moringa Oleífera contêm entre 33 e 41% de óleo (RASHID et al., 2008).

Têm sido relatados estudos empregando a Moringa no tratamento de água para uso doméstico e algumas outras aplicações (MANI et al., 2007; VIEIRA et al., 2010). Estudos mostrando o potencial do óleo de Moringa extraído de sementes da Índia e Paquistão para produção de biodiesel foram publicados (AZAM et al., 2005; RASHID et al., 2008).

Através de estudos realizados aprofundados sobre a purificação via seca, a presente pesquisa visou testar a folha da *Moringa Oleífera* Lam (MOL) triturada, com a granulometria conhecida, como adsorvente na purificação dos biodieseis de Soja e Algodão.

Metodologia

Síntese do Biodiesel No processo de transesterificação, as condições adotadas para a síntese do biodiesel da semente do algodão foram baseadas nas descritas no trabalho de Onukwuli et al. (2017), considerando as condições otimizadas em seu estudo. Em ambos os casos, foi utilizado KOH como catalisador (0,6% e 1%) e 55 e 60 °C para o óleo de algodão e soja respectivamente. O álcool utilizado foi o metanol (proporção molar de 6:1 em relação aos óleos) e permanecendo durante agitação por 1 hora. Após, foi transferida para um funil de separação permanecendo por 24h para decantação da glicerina. A glicerina foi retirada e descartada, enquanto o biodiesel produzido foi separado em partes para ser purificado.

Purificação com água Cerca de 250g de amostra de biodiesel passou por um processo de lavagem com água ultrapura previamente aquecida a 90°C. Este procedimento foi repetido até que o PH da água de lavagem estivesse neutro. Após, a amostra purificada foi aquecida a 100 °C durante 3 horas para eliminar possíveis traços de umidade e depois armazenadas para posteriores análises.

Purificação com a folha da Moringa (mesh 300) A folha da Moringa foi seca a 40 °C, após isso foram trituradas e devidamente peneiradas segundo medida tyler a fim de obter a granulometria desejada. A purificação por via seca foi em batelada, feita com a folha da *Moringa Oleífera* LAM seguiu metodologia adotada por Manique, 2012 com adaptações. Concentrações de 1%, 2%, 3% 5% e 10 %, em relação à massa de biodiesel) da folha foram adicionadas ao biodiesel previamente aquecido a 45 °C sob agitação durante 20 min (Figura 1). Ao final desta etapa, o biodiesel foi filtrado a vácuo e reservado para posteriores análises. A folha da Moringa não sofreu nenhum tratamento prévio.

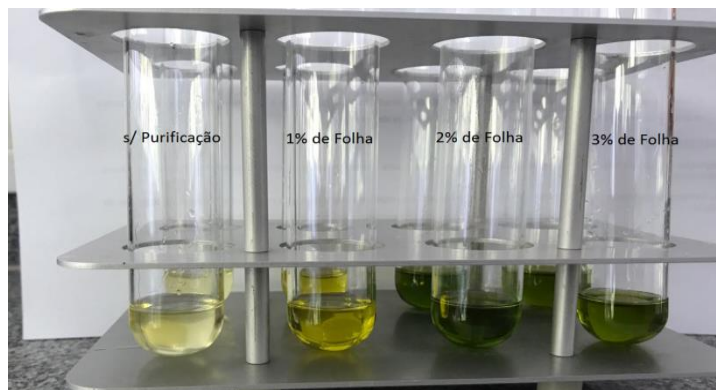


Figura1. Amostras de Biodiesel após purificação com a Folha da *Moringa Oleífera* LAM

Caracterização do Biodiesel

Teor de ésteres: O teor de éster foi determinado de acordo com a norma EN 14103, utilizando cromatógrafo gasoso, modelo GC 2010 da SCHIMADZU, equipado com detector de ionização de chama (FID) de capacidade de 250°C. As amostras de biodiesel (purificadas e não purificadas) foram submetidas a algumas análises conforme os métodos de determinação especificados na Tabela 1:

Tabela 1: Características e normas para análises em biodiesel

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	LIMITES
Teor de Ésteres (%)	EN14103	96,7
Índice de acidez (mg/g)	NBR 14448	0,5
Estabilidade Oxidativa(h)	EN14112	>8
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	ASTM D-445	4,0-6,0
Teor de Água (ppm)	ASTM D-6304	200
Catalisador e Sabão	AOCS Cc 17-19	-

Índice de Acidez : O índice de acidez foi realizado de acordo com a NBR 14448. Uma solução contendo 5g de amostra e 30mL de uma solução 1:1 (v/v) de tolueno:etanol e 6 gotas de fenolftaleína foi titulada com KOH 0,1M até o aparecimento de uma coloração rósea. O cálculo do índice de acidez foi encontrado pela equação 1.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{v \times f \times 5,61}{m} \quad (1)$$

Em que f é o Fator de correção da amostra de KOH 0,1 mol L⁻¹; v é o Volume gasto na titulação (mL); P é o Peso da amostra (g); 5,61 = massa referente à solução de KOH 0,1 mol L⁻¹

Estabilidade Oxidativa (E.O) : A estabilidade oxidativa é determinada a partir de testes de oxidação acelerada, de acordo com a metodologia da especificação da EM14112 utilizando o equipamento Rancimat.

Viscosidade: A viscosidade cinemática foi analisada segundo a norma ASTM D445. As análises foram realizadas em um viscosímetro cinemático, utilizando um capilar do tipo Cannon Fenske de 200mm. A viscosidade cinemática é calculada pela Equação 2:

$$v = k \times t \quad (2)$$

Em que v é a viscosidade cinemática, k é a constante do capilar e t é o tempo medido (em segundos).

Teor de água: O teor de água (TA) do biodiesel foi medido de acordo com a ASTM D-6304. Uma alíquota da amostra foi injetada no frasco de titulação de um aparelho Karl Fischer Coulométrico 831 do fabricante Metrohm. O equipamento realiza uma titulação da amostra utilizando o reagente de Karl Fisher como titulante a fim de determinar a quantidade de água presente na mesma. Determinado o volume gasto na titulação, o teor de água é calculado pela Equação 3.

$$TA(EKF) = (5,6 \times VKF \times 100) / m \quad (3)$$

Determinação de sabão e catalisador: O procedimento utilizado foi baseado no método Cc 17-19 da AOCS com algumas modificações citadas a seguir. Foi pesado 10 g de amostra de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL, dissolveu-se a amostra em 49 mL de acetona e 1 mL de água destilada e adicionou-se 2 mL do indicador fenolftaleína 1% (em isopropanol). Esta solução foi titulada até mudança de coloração (de rosa para incolor). Esta primeira etapa resultaria na determinação do catalisador, porém, não foi necessário realizar a titulação, pois não havia quantidade suficiente de catalisador, sensível ao método, em nenhuma das amostras. Sendo assim, o procedimento foi seguido para a determinação de sabão, adicionando-se à mesma solução já preparada, 1 mL de azul de bromofenol (0,4% em água). Esta solução foi titulada com HCl 0,01 mol L⁻¹ até a mudança de coloração do azul para o amarelo.

$$\text{Sabão(ppm)} = \frac{(mL\delta - mLb) \times N \times 304,400}{P}$$

Em que mL δ é o volume gasto na Titulação da amostra, mLb voume gasto na titulação do branco, N refere-se a molaridade da solução de HCL e P refere-se a massa de amostra pesada.

Resultados e Discussão

O teor de ésteres do biodiesel de óleo de soja e algodão foi de 82 e 80%, estando em não conformidade com a norma. Porém, este parâmetro não é fundamental para a determinação de um processo de purificação visto que os ésteres formados na reação não são afetados pelo método adotado. Os resultados das análises físico-químicas dos biodieseis são mostrados pela Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das análises das amostras do biodiesel de óleo de soja para cada método de purificação.

Purificação	Análises				
	Acidez (mgKOH/g amostra)	Estabilidade Oxidativa (h)	Viscosidade (mm ² /s)	Teor de Água (ppm)	Sabão (ppm)
Não Purificado	0,117	2,55	4,265	8	0,228
Via Úmida	0,351	3,51	4,845	4,3	N.D
Folha 1%	0,211	5,06	4,422	6	N.D
Folha 2%	0,235	5,30	4,686	4,9	N.D
Folha 3%	0,235	5,65	4,658	4,4	N.D
Folha 5%	0,235	5,49	4,535	N.D	N.D
Folha 10%	0,467	5,53	4,743	N.D	N.D

Tabela 3: Resultados das análises das amostras do biodiesel de óleo de algodão para cada método de purificação.

Purificação	Análises				
	Acidez (mgKOH/g amostra)	Estabilidade Oxidativa (h)	Viscosidade (mm ² /s)	Teor de Água (ppm)	Sabão e catalisador (ppm)
Não Purificado	0,117	0,98	4,992	12,6	0,685
Via Úmida	0,306	0,86	5,744	10,2	N.D
Folha 1%	0,235	4,70	4,6705	10,1	N.D
Folha 2%	0,235	4,01	5,223	9,9	N.D
Folha 3%	0,304	4,45	5,433	4,4	N.D
Folha 5%	0,396	4,04	4,811	5,1	N.D
Folha 10%	0,467	4,28	5,359	4,3	N.D

De acordo com os resultados das Tabelas 2 e 3 nota-se que com relação ao biodiesel não purificado, tanto para o de Soja como o de Algodão, que o índice de acidez aumentou levemente depois das purificações. Tal fato pode ser explicado, pois além da água da lavagem e pó da folha da Moringa possuem um pH mais baixo, também caracterizou a retirada de catalisador remanescente da reação de transesterificação, das amostras. Por este motivo, confere uma pequena adição de acidez ao biodiesel. Todas as amostras ficaram abaixo do máximo permitido pela Resolução 45 da ANP (0,5mg KOH/g) não comprometendo a qualidade do biodiesel neste parâmetro.

Um fator bastante interessante foi o aumento do Período de Indução (h) dos biodieseis purificados com o pó da moringa. Apesar de ter ficado abaixo do limite estabelecido pela norma ANP 45/2014 (8h) a purificação com adição de 1% do pó da folha da moringa ao biodiesel de soja representou um aumento de 98% em relação ao biodiesel sem purificação e 44% em relação ao purificado por via úmida. Enquanto que para o biodiesel de algodão a adição da mesma porcentagem de pó aumentou em 79 e 82% em relação ao biodiesel sem purificação e purificado por via úmida, respectivamente. Segundo França et al., 2017 as folhas da *Moringa Oleífera* Lam contém em sua composição compostos fenólicos que atuam como antioxidantes e doa hidrogênio para o biodiesel conferindo a ele maior estabilidade oxidativa. Porém o aumento da massa de pó da folha gerou uma diferença bem pequena no aumento desta propriedade. Sendo assim, possibilita uma utilização mais flexível deste material caso venha ser utilizado como antioxidantes naturais.

Para os biodieseis em estudo verificou-se que a viscosidade cinemática não apresentou um parâmetro muito adequado para avaliação, porém todas as amostras atendeu à especificação vigente através da norma ANP 45/2014 (3,0 a 6,0 mm²s⁻¹) demonstrando que a purificação por via seca com o pó da moringa não compromete este parâmetro, mesmo na concentração mais elevada de 10%. Porém é necessário atentar para o aumento desta propriedade para concentrações que excedam os 10% do pó em massa.

A remoção da umidade é um parâmetro bem importante visto que a presença pode favorecer a reação de hidrólise, formando ácidos graxos livres que irão aumentar a acidez do biodiesel. Além disso, água livre em misturas podem favorecer a proliferação de bactérias, propiciando a degradação dos ésteres. De acordo com as Tabelas 2 e 3 percebe-se que após o processo o biodiesel já se encontrava dentro das especificações para este parâmetro, porém com as duas purificações, seca e via úmida, esses valores reduziram ainda mais, destacando-se melhor desempenho para o pó folha da *Moringa Oleífera*

Lam tendo seu melhor resultado com adição de 3% deste, reduzindo até 45 e 65% de água nas amostras dos biodieséis de soja e algodão respectivamente.

A contaminação com potássio e outros metais vem da sua utilização como catalizadores da reação para processo de produção do biodiesel na forma de KOH, NaOH entre outros. Já na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização. Observando os resultados para o sabão e catalisador, observou-se que apenas foi detectado catalisador nas amostras não purificadas, tanto para biodiesel de soja como para o de algodão. Desta forma, pode-se dizer que tanto a lavagem com água como a purificação por via seca foi eficaz, pois conseguiram remover catalisador das amostras. Porém não é possível quantificar as amostras purificadas e afirmar que toda impureza foi removida, pois possivelmente o método utilizado para esta análise não foi sensível ao nível da concentração remanescente.

Conclusões

O pó da folha da *Moringa Oleífera* Lam foi bem sucedido como adsorvente para purificação do Biodiesel a partir de óleo de soja e algodão visto que mostrou eficiência na adsorção de impurezas inorgânicas, além de contribuir para o aumento da estabilidade oxidativa do biodiesel. A principal vantagem do uso da *Moringa* como adsorvente além de ser economicamente viável para a indústria, uma vez que quase não existe custo de produção, é atraente para o consumidor, por ser um produto natural, que após seu uso poderá até ser reutilizado como adubos para o solo.

Agradecimentos

À CAPES, à FAPEAL e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e ao NUPETRO pelo apoio técnico.

Referências Bibliográficas

AZAM, M.M.; WARIS, A.; NAHAR, N.M. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. *Biomass and Bioenergy*. v. 29, p. 293-302, 2005.

BIOCOMBUSTÍVEIS, Ministério de Minas e energia. BIODIESEL: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <ww.mme.gov.br>. Acessado em: 17 de Agosto de 2017.

CAVALLARI, Pedro Ivo. 2012. Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel Por Via Seca. Disponível em: < www.sistemas.eel.usp.br>. Acessado em 18 de Agosto de 2017.

ENCINAR, J.M., GONZÁLEZ, J.F., RODRÍGUEZ-REINARES, A. *Fuel Processing Technology*, v.88, p. 513-522, 2007.

FRANÇA, F. R. M.; MENEZES, D. S.; MOREIRA, J. J. S.; SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Potencial da *Moringa oleífera* Lam (Moringaceae) como fonte de antioxidante natural para biocombustível. In: Anais do 10th Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 2014 oct 19-22; Florianópolis; 2014. p. 1-8.

FRANÇA, F. R. M.; FREITAS, L. S.; RAMOS, A. L. D.; SILVA, G. F.; BRANDÃO, S. T. Storage and oxidation stability of commercial biodiesel using *Moringa oleífera* Lam as an antioxidant additive. *Fuel*, v. 203, p. 627-631, 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03>.

MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of *Moringa* (*Moringa oleífera*) seed kernel oil using response surface methodology. *Trans Ichem e Part C* v. 85, p. 328- 335, 2007.

MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, p. 56-61, 2012. Doi: <http://dx.doi.org.br/10.1016/j.fuel.2011.07.024>.

MURUGESAN, A., UMARANI, C., CHINNUSAMY, T.R., KRISHNAN, M., SUBRAMANIAN, R., NEDUZCHEZHAIN, N. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p. 825-834, 2009.

ONUKEWULI, D. O.; EMEMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 103-110, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>

RASHID U, ANWAR F, MOSER BR, KNOTHE G. Moringa oleífera oil: a possible source of biodiesel. *Bioresour Technol* v. 99, p. 8175–8179, 2008.

VIEIRA, ÂNGELA M. S., VIEIRA, M. F., SILVA, G. F., ARAUJO, A. A., FAGUNDES-KLEN, M. R., VEIT, M. T., BERGAMASCO, R. Use Of Moringa Oleífera Seed as Natural Adsorbent Wastewater Treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, V. 206, p. 273-281, 2010. Doi 10.1007/s11270-009-0104-y.