

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 NA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE
PINHÃO MANSO

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

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.

AVALIAÇÃO DO USO DA GLICERINA RESIDUAL NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE PINHÃO MANSO

Abstract

The fuels have contributed with environmental problems, mainly related to the increase of greenhouse gases. A viable alternative to mitigate these impacts is the use of renewable fuels such as biodiesel that has similar properties to mineral diesel. Brazil is a potential producer of biodiesel due to the diversity of flora e fauna and among the existing oilseeds, *Jatropha curcas* stands out because the amount of oil presente in the seed, unable to adapt to various types of soil and climate, in addition to being an oil not edible. For oils of low acidity the route commonly used is the alkaline transesterification, however, when it comes to oil with free fatty acids, such as the *Jatropha curcas*, a previous treatment is necessary to avoid saponification during the reaction. There are some deacidification technics of oils such as the esterification and liquid-liquid extraction that reduce the acidity of the oils, in addition to increasing the conversion to esters, but this make the biodiesel production process more expansive. Therefore, this study aims to use glycerine in transesterification of oil of *Jatropha curcas* by the ethyl route, aiming above all the economic viability of the process. A complete experimental design was performed 3^2 , totaling nine reactions, where the two variables studied were the amount of glycerine added in relation to the oil used for the reaction (40%, 60% and 80%) and the amount of catalyst (0,75%, 1% e 1,25%). The other conditions were kept constant as molar ratio (1:5), temperature (30°C) and reaction time (30 minutes). From the analyzes carried out, it was observed that the amount of catalyst had a minimal influence on the deacidification results and the use of glycerine in the reaction considerably reduced the amount of free fatty acids. The acidity level of *Jatropha curcas* oil was 3.90 mgKOH/g initially. After the reaction with diferentes conditions, the acidity level varied between 0.64 mgKOH/g and 2.39 mgKOH/g. The bests results were obtained for the addition of glycerine in 60%.

Introdução

Em razão do aumento dos problemas ambientais causados pelo lançamento de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, países do mundo inteiro tem buscado alternativas de energias renováveis para substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis. Dentro dessa perspectiva surge o biodiesel oriundo de óleos e gorduras vegetais e animais.

Devido à sua ampla biodiversidade o Brasil é um potencial produtor desse biocombustível (KOHLEPP, 2010). O óleo de soja ainda é a matéria-prima mais processada para produção de biodiesel sendo equivalente a 77,7% do total (ANP, 2016). O pinhão-manso é uma matéria-prima atrativa por de desenvolver em diversos tipos de solo e clima, resistir à período de longas estiagens e possuir uma quantidade considerável de óleo em sua semente podendo chegar a 60% (ARRUDA *et al.* 2004).

O biodiesel tem em sua composição uma mistura de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia linear sendo obtido através de processos químicos como a transesterificação de óleos e gorduras que consiste na reação de um triacilglicerídeo com álcool na presença de um catalisador, formando os ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos e o glicerol como subproduto (GONÇALVES *et al.*, 2014). O glicerol ou glicerina é uma molécula polar que pode ser utilizada na produção de cosméticos, fármacos e na alimentação animal (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

A reação de transesterificação é indicada para ácidos com baixa acidez. Outro método utilizado para se obter biodiesel é a esterificação, que consiste na reação de um ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador ácido, formando um éster e uma molécula de água. As principais vantagens deste processo são produzir biodiesel a partir de resíduos de baixo valor agregado e possuir apenas água como subproduto. Esse processo é empregado quando o óleo apresenta elevada acidez devido a quantidade de ácidos graxos livres (PERLINGEIRO, 2014). Uma vez reduzida a acidez é possível a aplicação da segunda etapa, por catálise alcalina, onde serão transesterificados os triglicerídeos remanescentes. No entanto são dois processos que envolvem muitos custos (VOLZ, 2009).

No trabalho de Martins de Kucek (2011), é aplicada uma metodologia para a redução ou neutralização dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais e gorduras animais. A técnica consiste em misturar o óleo ácido com glicerol residual bruto proveniente de uma reação de transesterificação, pois o mesmo contém resíduos de álcool e catalisador básico para reduzir essa acidez.

Dessa forma, visando estabelecer uma metodologia que auxilie na redução de ácidos graxos livres em óleos vegetais ou gordura animal, serão realizadas reações de transesterificação adicionando o coproduto gerado de uma reação previa diretamente no processo, visando eliminar a etapa de transesterificação. Com este procedimento espera-se melhorar o rendimento dos processos reativos, reduzindo o consumo de álcool e favorecendo a processo de formação de fases e consequentemente o custo do processo. Será analisado o óleo de pinhão manso, que tem elevada, acidez via transesterificação etílica.

Metodologia

Inicialmente foi feito um planejamento experimental completo 3^2 considerando duas variáveis quantitativas que foram a quantidade de catalisador (0,75; 1,0 e 1,25%) e quantidade de glicerina (40; 60 e 80%), com três níveis, como mostra a Tabela 1, resultando em 9 experimentos distintos. As variáveis físico-químicas como temperatura, tempo de reação, razão molar óleo/álcool permaneceram inalteradas na ordem de 30°C, 30 min, e 1/5, respectivamente. Com as variáveis definidas foi possível construir a matriz do planejamento experimental completo, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Matriz do planejamento experimental completo 3^2 .

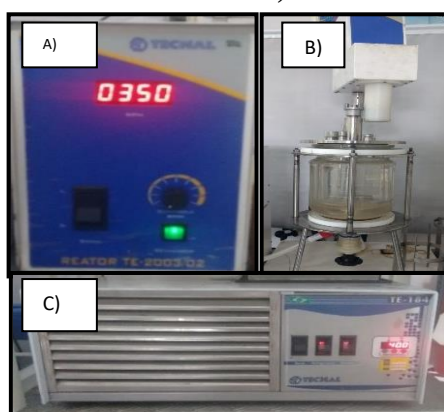
Experimento	Qtd. De catalisador	Qtd. De glicerina
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

Fonte: Autor, 2017.

onde -1, 0 e 1 são os níveis do maior para o menor das variáveis em estudo. A glicerina residual foi obtida através da transesterificação do óleo de soja realizada num reator de bancada encamisado, acoplada a um banho termostático para manter a temperatura da reação e um agitador mecânico, como mostra a Figura 1. Para a reação, foram utilizados como reagentes: álcool etílico absoluto P.A. e óleo de soja comercial; e, hidróxido de sódio P.A., como catalisador. Para obter um biodiesel de alto rendimento, os parâmetros adotados foram: temperatura da reação de 40°C, razão molar 1:7, tempo de reação igual a 30 min., quantidade de catalisador equivalente a 0,7% da massa de óleo pesada e velocidade de agitação de 400 RPM.

Os experimentos foram realizados em bancada, segundo o esquema da Figura 1. Para um volume de óleo de pinhão manso de 20 mL era adicionada a glicerina na proporção do planejamento. Os reagentes utilizados foram etanol P.A., hidróxido de sódio P.A. Para a purificação foi utilizada uma solução de HCl e para retirar a umidade foi utilizado sulfato de magnésio seco.

Figura 1 - Unidade piloto de produção de biodiesel constituído por A) agitador mecânico, B) Reator encamisado e C) Banho termostático.



Fonte: Autor, 2017.

O teor de ésteres da reação foi determinado por cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo Shimadzu CG-2010 com um detector de ionização em chama (FID - Flame Ionization Detection), 340 °C e uma coluna capilar curta de 2,2 m. Para injeção no equipamento cada amostra deveria conter 0,15g do biodiesel produzido e era adicionado 1 mL do padrão interno (trioctanoato de glicerina também conhecida como tricaprilina, na concentração de 0,8g/10 mL de hexano). Uma alíquota de 1µL dessa amostra foi injetada no cromatógrafo.

O índice de acidez foi um parâmetro medido para o óleo e para cada experimento para fins comparativos. O procedimento adotado está de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63). Para tanto, 1g de biodiesel foi pesado em um erlenmeyer. A este foram adicionados 10mL de uma solução composta por álcool etílico (C₂H₅OH) e tolueno (C₇H₈), P. A. na 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 foi calculado através da Equação 1:

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

Onde:

V = volume de NaOH gasto (mL);

m = massa pesada da amostra em gramas;

F = 1,4 que é o fator de correção expresso em mgKOH/g;

V_b = volume gasto na prova em branco;

M = molaridade do NaOH;

Resultados e Discussões

As reações apresentaram comportamentos diferentes à medida que os seus parâmetros eram variados. A partir dos experimentos realizados, o rendimento em ésteres foi calculado para cada combinação do planejamento e os resultados obtidos podem ser representados na Tabela 2.

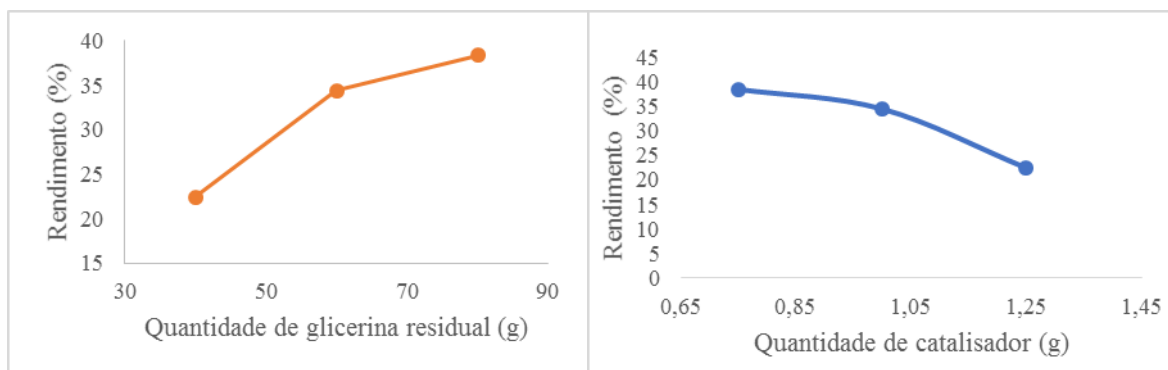
Tabela 2 - Rendimento em ésteres encontrados.

Experimento	Qtd. De catalisador (%)	Qtd. De glicerina (%)	Rendimento (%)
1	0,75	40	13,3
2	0,75	60	12,4
3	0,75	80	38,4
4	1,00	40	17,2
5	1,00	60	34,4
6	1,00	80	14,4
7	1,25	40	22,4
8	1,25	60	16,8
9	1,25	80	17,1

Fonte: Autor, 2017.

O rendimento em ésteres nos diz o quanto o biodiesel em questão é puro bem como retrata o quão eficiente foi a reação com base nos parâmetros adotados. Dessa forma, para os rendimentos obtidos, percebe-se que quanto maior a quantidade de glicerina adicionada ao processo maior foi a conversão final da reação e a quantidade de catalisador, em contrapartida, diminui o rendimento conforme utilizado em maior quantidade, como previu RAMADHAS e colaboradores onde para o aumento demasiado da concentração de catalisador influencia negativamente na conversão. Esse comportamento pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Comportamento do rendimento da reação com a adição de glicerina residual e em relação a quantidade de catalisador na produção de biodiesel de pinhão manso.



Fonte: Autor, 2017.

A glicerina residual é rica em: água, álcool, catalisador, e, mono e diglicerídeos não reagidos. O catalisador presente nessa glicerina pode ser um fator que modifica a acidez do óleo em estudo devido a reação, devido a sua interação com os ácidos graxos livres. A reação 3 resultou num maior rendimento para 80% de glicerina residual adicionada no início do processo.

Para todas as reações realizadas foi feito o controle do pH da glicerina residual antes e após a reação. Os resultados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise do pH inicial e final da glicerina residual.

Experimento	pH inicial	pH final
1	8,42	-
2	9,01	-
3	12,34	12,79
4	9,01	10,13
5	12,34	12,76
6	9,00	9,80
7	9,01	-
8	8,42	9,40
9	8,42	9,44

Fonte: Autor, 2017.

Infer-se da Tabela 4 que a interação dos componentes da glicerina residual com os ácidos graxos livres resulta no aumento o pH da glicerina final, sobretudo pela presença do catalisador alcalino. A massa de glicerina residual também foi medida antes e depois da reação e percebeu-se que a massa final era ligeiramente superior a massa inicial para as reações que formaram fase espontaneamente, pois a glicerina adicionada ao processo era arrastada junto com a glicerina formada, sendo sua função reduzir a acidez do óleo em estudo.

Os fatores que mais contribuem para o aumento da acidez dos óleos é a exposição a luz e a temperatura levando a oxidação do mesmo. Para o pinhão manso estudado, o índice de acidez foi de 3,90 mgKOH/g. Embora não seja um valor alto comparado ao óleo de macaúba, 27,77 (FERRARI et al., 2011), esse I.A. resulta em saponificação numa reação de transesterificação. Assim, é necessária uma etapa de pré-tratamento.

A proposta desse trabalho foi a adição de glicerina residual na transesterificação a fim de reduzir os ácidos graxos livres. Os resultados dos I.A. obtidos para cada reação estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise do índice de acidez do biodiesel após transesterificação com glicerina residual.

Reação	m ₁	m ₂	m média	V ₁	V ₂	V médio	I. A médio (mgKOH/g)
1	1,00	1,00	1,00	1,90	2,00	1,95	0,78
2	1,02	1,00	1,01	3,30	3,30	3,275	1,50
3	1,00	1,06	1,03	2,40	2,50	2,45	1,03

4	1,00	1,00	1,00	4,80	4,90	4,85	2,39
5	1,02	1,00	1,01	2,20	2,20	2,2	0,91
6	1,07	1,06	1,07	2,30	2,20	2,25	0,89
7	1,01	1,01	1,01	3,90	3,90	3,9	1,86
8	1,01	1,01	1,01	1,70	1,70	1,7	0,64
9	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,0	0,81

Fonte: Autor, 2017.

Onde m foi a massa de biodiesel pesado para fazer a análise do I.A., v foi o volume da solução de NaOH gasto na titulação e I.A. foi o índice de acidez calculado a partir dos dados anteriores. Analisando a Tabela 4, é possível perceber que houve uma redução do I.A. do biodiesel quando comparado ao óleo bruto, chegando a 0,64 mgKOH/g.

Segundo Freedman, Pryde e Mounts (1984), o índice de acidez (I.A) do óleo utilizado na produção de biodiesel deve ser menor que 1 mgKOH/g. Para valores maiores de índice de acidez é possível produzir biodiesel, mas incorre no risco de haver saponificação ou redução da conversão da reação, sobretudo quando se utiliza catalisador alcalino (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013). Logo, os experimentos 1, 5, 6, 8 e 9 tiveram índice de acidez inferior a 1 podendo então ser utilizado para produção de biodiesel. Entretanto, segundo a ANP esse valor deve ser inferior a 0,5 mgKOH/g, de modo que nenhuma das reações atenderiam os parâmetros.

Conclusões

As reações de transesterificação adicionando glicerina residual para reduzir a acidez do óleo bruto demonstraram que, na faixa estudada, quanto maior a quantidade de glicerina adicionada ao sistema maior a conversão em ésteres da reação. A quantidade de catalisador, variável também estudada, não resultou em respostas significativas do ponto de vista do rendimento da reação. A reação utilizando a menor quantidade de catalisador, 0,75%, e a maior quantidade de glicerina residual, 80%, mantendo as condições fixas de reação mostrou melhor rendimento (38,4 %). Algumas reações tiveram separação de fase total outras reações não separaram fase, porém não saponificaram, evidenciando que houve a redução da quantidade de ácidos graxos livres no óleo reagido.

O índice de acidez diminuiu consideravelmente, sendo 3,9 mgKOH/g o índice de acidez do óleo de pinhão manso, e os valores obtidos para os produtos das reações com adição de glicerina variaram entre 0,64 e 2,39 mg KOH/g mgKOH/g. Embora outras variáveis precisem ser levadas em consideração no processo de produção de biodiesel, os resultados apresentados são indicativos de que a glicerina residual pode ser utilizada no pré-tratamento de óleos ácidos visando sua desacidificação, numa reação de transesterificação.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos por todo suporte oferecido para o desenvolvimento da pesquisa e ao CNPq pelo incentivo à pesquisa bem como a contribuição financeira.

Referências Bibliográficas

ANP (2016) - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, acessado em janeiro de 2017.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semiárido nordestino. **Revista de oleaginosas e fibrosas**, v. 8, 2004, p. 789-799.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. K.; de LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

FERRARI, R.A., OCANHA, A. C. Obtenção de óleo de Macaúba por prensagem contínua 2011

GONÇALVES, P. C. S. et al. Produção e uso dos diferentes tipos de biocombustíveis. In: EXLER, R. B.; SAMPAIO, L. P.;

KOHLREPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. Estudos avançados, v. 24, n. 68, p. 223-253. 2010.

MARTINS, E. L; KUCEK, K. M. Método para redução de ácidos graxos livres em matérias-primas utilizadas na produção de biocombustível e produção de sabão e/ ou detergentes a partir deste método. BR Pat. PI 0801043-9 A2. 24 mai. 2011. 1p.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel, **Revista Virtual Química**, p. 63-73, 2013

PERLINGEIRO, C. A. G. Biocombustíveis no Brasil: fundamentos, aplicações e perspectiva. Rio de Janeiro: **Synergia**, 2014.

RAMADHAS A.S., JAYARAJ S., MURALEEDHARAN C.; Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* (2005), 84:335–340.

VOLZ, M. D. A. BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, UFRG, Rio grande, 2009.