

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:

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM OLEÍNA DE DENDÊ E ÓLEO DE SOJA
UTILIZANDO CATALISADOR ÓXIDO DE CÁLCIO**

AUTORES:

Leila Santos de Jesus¹, Livia Silva Roque², Jackeline Sousa Aleixo Cintra³, Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato⁴

INSTITUIÇÃO:

^{1,2,4}Escola de Engenharia, Arquitetura e TI, Departamento de Engenharia Química, Universidade Salvador, ^{3,4}Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia

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.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM OLEÍNA DE DENDÊ E ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO CATALISADOR ÓXIDO DE CÁLCIO

Abstract

Biodiesel can be produced through oilseeds such as soybean oil and palm olein and by different production routes. In that the production by heterogeneous catalysis using as catalyst the calcium oxide is viable alternative because it is of low cost and easily obtained of residual material, and still presents behavior that favors the reuse of this by consecutive cycles. In that carried out information collection, preparation and activation of the heterogeneous catalyst for production and then characterization of biodiesel. Carrying out a comparative study on the conditions and production of biodiesel o for each raw material used. As regards the conditions for the two raw materials the reactions were 60 ° C under constant stirring of 500rpm, with alcohol / oil molar ratio of 12: 1 and percentage by weight of the 7.5% catalyst. Qualitative and characterization analyzes of the biodiesel produced were carried out and it was certified that the moisture content for the two samples is within the specifications established by the ANP resolution n° 51, when the results of biodiesel from soybean oil presented A lower water content relative to olein. For the value of acidity, results were found that meet the commercialization standard of biodiesel, the two types of biodiesel, presented values lower than the corresponding maximum of 0.05 mgKOH / gA sample according to ANP. The samples showed homogeneous staining characteristic of biodiesel, with no presence of particles or impurities. The results of the gas chromatography were within the specifications for free glycerol, monoglycerol and triglycerol, where the values found were below that allowed by the standard. As for the results of diglycerol and total glycerol for the two types of biodiesel were outside the specifications required by the ANP indicating the low efficiency of the reaction. In the analysis of thin chromatography it was possible to detect that the samples have biodiesel, but the oils did not have total conversion in the reaction, this can be attributed to the sintering of the catalyst after the calcination. The results show that soybean oil promoted a greater conversion to biodiesel in comparison with palm oil olein, although both presented satisfactory results for the transesterification.

Introdução

O biodiesel começou a ser produzido no Brasil desde 2005 e na Europa desde 1992. É um combustível renovável derivado de óleos vegetais, gorduras de origem animal e vegetal ou óleos residuais de frituras (DIB, 2010).

A reação de transesterificação ocorre entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta, em presença de catalisador para produzir ésteres e glicerol (VENKATESLU *et al.*, 2014). O uso dos catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel elimina as etapas de purificação do produto através de sucessivas lavagens que podem gerar reações indesejadas de saponificação. O método heterogêneo impede ainda mais a formação de emulsão da mistura que poderia complicar a separação e os processos de purificação, além do que, os catalisadores heterogêneos têm se mostrado bastante promissores em função de sua capacidade de reutilização no processo, menor corrosividade e maior estabilidade térmica. (LEE *et al.*, 2009).

Cordeiro *et al.* (2011) relata que o catalisador deve ser totalmente insolúvel no meio reacional afim de facilitar a sua remoção e reutilização futura, além de propiciar a separação e purificação do biodiesel e do glicerol que representa o co-produto da reação. Além de menor geração de efluentes e consequente redução de custos.

O óxido de cálcio é um catalisador que tem sido objeto de pesquisa de muitos pesquisadores, principalmente devido à sua atividade na reação de transesterificação, pode ser sintetizado a partir de matérias-primas de baixo custo, possui força básica relativamente alta, além de apresentar disponibilidade e não ser corrosivo (ROCHAT *et al.*, 2016).

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo comparativo da produção de biodiesel utilizando como catalisador heterogêneo o óxido de cálcio comercial, sob escala de bancada através da reação de transesterificação metanólica da oleína de dendê e do óleo de soja. A caracterização físico-química do biodiesel produzido ocorreu através das análises de acidez, umidade, aspecto visual, glicerina livre e total, conforme as diretrizes da resolução da ANP N° 51 (2015). A cromatografia por camada delgada foi empregada para analisar qualitativamente o biodiesel produzido a fim de comparar os resultados obtidos nos experimentos com os resultados citados na literatura.

Metodologia

Materiais utilizados

Os materiais utilizados nesse trabalho foram: oleína de dendê fornecido pela Agropalma, óleo de soja da Soya, catalisador CaO de alta pureza da Sigma-Aldrich, solvente metanol PA da Neon.

Condições reacionais

As proporções utilizadas para as bateladas foram razão molar álcool/óleo de 12:1 e do catalisador de 7,5 % em relação a massa do óleo usada. A massa do óleo de soja e da oleína de dendê usada no balão de mistura foi calculada a partir de suas densidades, considerando um volume que permita uma boa homogeneização durante a reação. A massa de metanol foi calculada a partir de sua razão molar pré-definida em relação aos tipos de óleo empregados e a massa do catalisador foi calculada a partir da massa de óleo alimentado.

Ativação térmica do catalisador

Inicialmente foi feita uma ativação térmica do catalisador através de calcinação a 1000 °C por 2 h a um fluxo de ar sintético de 100 mL/min utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, condições essas baseadas no estudo realizado por Gandía, Reyero & Armazendi (2014). A mufla utilizada nesse processo foi da marca Marconi e modelo MA385. O material calcinado foi armazenado em um frasco limpo e mantido em um dessecador com sistema de vácuo para evitar a carbonatação e absorção de umidade.

Produção de biodiesel

Após a medição das matérias-primas nas suas respectivas quantidades previamente calculadas (12:1 de razão molar álcool/óleo e 7,5 % de quantidade de CaO em massa), os reagentes foram adicionados ao balão de três vias acoplado a um banho termostático, onde o solvente metanol foi continuamente reaproveitado no sistema por meio de um condensador de refluxo tipo bola com objetivo de manter constante a razão molar álcool/óleo.

A ordem de adição dos reagentes foi baseada no trabalho de Yoosuk *et al.* (2010), onde inicialmente o catalisador e o metanol foram agitados até atingir a temperatura da reação fixa em 60 °C, em seguida a matéria-prima oleosa (óleo de soja ou oleína de dendê) previamente aquecida na temperatura de 60 °C foi adicionada à mistura inicial. O tempo reacional de 3,68 horas foi iniciado após a temperatura reacional estar constante. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento constantes. Tal velocidade de agitação foi escolhida de forma a não acumular depósitos de catalisador durante o processo, facilitando a interação entre os reagentes.

Purificação do biodiesel

Finalizada a reação, o catalisador foi separado da mistura através da filtração a vácuo a quente, e a glicerina foi separada do biodiesel através do processo de centrifugação, cujo equipamento foi da marca Eppendorf e modelo 5702 sob as condições de 4.000 rpm durante o período de 15 min. O biodiesel produzido foi purificado por meio da evaporação do metanol e umidade remanescente. O metanol foi removido empregando evaporador rotativo com sistema de vácuo acoplado, da marca Buchi e modelo R-210.

A secagem do biodiesel produzido foi realizada por meio de aquecimento à temperatura de 110 °C acompanhado de agitação magnética durante 50 minutos para a remoção de toda umidade presente na amostra. Seguindo procedimento adotado por Reddy, Oshel & Verkade (2006), o catalisador separado anteriormente foi lavado com metanol para remover impurezas presentes em sua superfície, com a finalidade de reativação por calcinação, empregando as condições iniciais de operação. Após a finalização das bateladas o biodiesel foi analisado conforme requisitos da resolução da ANP Nº 51 de 25/11/2015 para caracterização do biodiesel.

Caracterizações físico-química

Índice de acidez

A análise de acidez seguiu o método ASTM D664. A análise foi iniciada pela titulação do branco, foi preparado uma solução com 50 mL de álcool isopropílico e 50 mL de tolueno e 3 gotas de fenolftaleína, seguida pela titulação com a solução de KOH 0,1N até ponto de viragem.

Foram colocados, num Erlenmeyer, 50 mL de álcool etílico com 3 gotas de fenolftaleína 1%. Acrescentou-se, aos poucos, hidróxido de potássio (KOH) 0,1M até que ocorresse alteração da coloração. Em uma balança analítica, pesou-se 5g da amostra de matéria prima ou biodiesel num Erlenmeyer e acrescentou-se 50 mL do álcool neutralizado. Utilizando uma bureta, titulou-se com KOH 0,1M, agitando de forma homogênea, até a coloração ficar levemente rosada. O teor de acidez (mg KOH/g amostra) foi encontrado utilizando a Equação 1.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(\text{Volume}_{\text{titulado}} - \text{Volume}_{\text{Branco}}) * N * 56,1}{\text{massa}_{\text{amostra}}} \quad \text{Equação 1}$$

Umidade

O teor de umidade foi obtido pelo método ASTM D6304. Inicialmente foi medido e injetado 5mL de amostra no Karl Fischer coulométrico, modelo 756KF pelo fabricante Metrohm. A massa foi calculada e o valor foi registrado no equipamento, a titulação foi iniciada até que o ponto final fosse atingido.

Cromatografia gasosa

Foi pesado 0,1g de amostra, adicionado às soluções de butanotriol, de tricaprinae n- heptano. Posteriormente foi injetado no cromatografo gasoso, composto por uma pré-coluna de sílica fundida, com 5m de comprimento e diâmetro interno de 0,53mm e coluna de sílica fundida revestida com fase estacionária com 15m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,1µm. O cromatografo utilizado foi o Perkin Elmer-Precisely, da Clarus 500. Para o calculo do percentual (m/m) da quantidade de mono, di e triglicédeos presentes nas amostras de biodiesel foram realizados cálculos que são baseado nos cromatogramas obtidos nas análises e conforme sugerido pelo método ASTM D6584-13.

Cromatografia por camada delgada

Foram adicionadas em uma placa de alumínio que contem sílica, gotas das amostras de biodiesel produzido com oleína de dendê e em outra placa de alumínio gotas do biodiesel de óleo de soja, e em uma terceira placa foram adicionadas gotas de um biodiesel produzido por catalise homogênea especificado pelas normas da ANP. Foram reservadas as placas contendo as amostras em uma cuba cromatográfica. O solvente, álcool isopropílico, foi acrescentado a cuba ficando abaixo dos pontos de aplicação das amostras. Papéis de filtro foram colocados nas paredes da cuba para facilitar a saturação e equilíbrio do sistema líquido-gasoso. As placas cromatográficas foram retiradas da cuba, quando o solvente atingiu um limite pré-determinado na parte superior das placas (COLLINS, C., BRAGA, G., BONATO, 2006). Por fim, as placas foram transferidas para uma cuba cromatográfica contendo o solvente a base de iodo para revelação da cromatografia.

Resultados e Discussão

Após as análises das amostras da oleína de dendê, óleo de soja e do biodiesel produzido a partir de cada um deles, foram avaliadas a qualidade e especificações das mesmas através dos resultados das caracterizações realizadas conforme as diretrizes da resolução nº 51 da ANP (2015).

Com a análise do índice de acidez das matérias-primas e das amostras de biodiesel produzidos, foram obtidos os seguintes resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2:

Tabela 1. Resultados das análises de acidez das matérias-primas

Matéria- prima	Acidez (mg KOH/g óleo)	Parâmetro ASTM D664
Oleína de dendê	0,09	2 mg KOH/g óleo
Óleo de soja	0,47	

Fonte: Própria

Tabela 2. Resultados das análises de acidez do biodiesel

Amostras	Acidez (mg KOH/g oleína)	Parâmetro ASTM D664
Biodiesel de oleína	0,22	0,5 mg KOH/g óleo
Biodiesel de soja	0,22	

Fonte: Própria

De acordo com os dados das Tabelas 1 e 2, e em concordância com Queiroz (2016) as amostras de óleo e oleína apresentaram índices de acidez baixos e consequentemente as amostras do biodiesel produzido a partir da oleína de dendê e do óleo de soja apresentaram resultados em conformidade com a norma ASTM D664, com valor inferior a 0,5mg KOH/g óleo em acidez. O índice de acidez revela o estado de conservação da amostra, em que valores elevados fazem referência a quantidades excessivas de impurezas presentes no óleo e do biodiesel. Sendo assim foi possível observar que as amostras analisadas, oleína de dendê, óleo de soja e as duas amostras do biodiesel produzidas, apresentaram valores viáveis para a utilização do óleo para produção do biodiesel e as amostras de biodiesel apresenta acidez satisfatória para comercialização.

Os resultados da determinação do teor de água obtida através do método coulométrico Karl Fischer das matérias-primas e das amostras de biodiesel foram de 0,021 e 0,053% de umidade presente respectivamente na oleína de dendê e no biodiesel produzido a partir da oleína de dendê, e 0,018% e 0,048% de umidade presente respectivamente no óleo de soja e no biodiesel produzido a partir do óleo

de soja. Os resultados referentes ao biodiesel apresentaram conformidade segundo o método da ASTM 2709, que delimita o percentual volumétrico de umidade inferiores a 0,05%. Baseado nos estudos de Freedman (1984) o teor de água aceitável para matéria-prima deve ser inferior a 0,5%, visto que a umidade abaixo deste percentual apresenta resultados favoráveis quanto ao rendimento em biodiesel.

Na análise de cromatografia gasosa foi determinado o teor de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total, através da cromatografia gasosa, baseado na norma ASTM D6584-13. Os resultados obtidos na cromatografia sobre o biodiesel produzido a partir da oleína de dendê e do óleo de soja estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da análise de cromatografia gasosa

Propriedade Analisada	Biodiesel de oleína de dendê (%m)	Biodiesel do óleo de soja (%m)	Parâmetro ASTM D6584-13
Glicerol Livre	ND	ND	0,02
Glicerol Total	0,660	0,096	0,25
Monoacilglicerol	0,045	0,006	0,70
Diacilglicerol	4,359	0,636	0,20
Triacilglicerol	ND	ND	0,20

Fonte: Própria

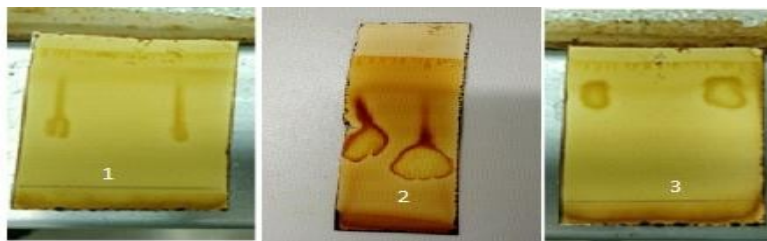
Conforme demonstrado na Tabela 3, verificou-se quanto às propriedades analisadas das amostras de biodiesel produzidas, a presença de glicerol livre e o triacilglicerol não foram detectados em ambas as amostras pelo equipamento, logo os mesmos estão de acordo com as especificações da ANP que delimita o percentual destes componentes de 0,02 e 0,20% mássico, respectivamente. O teor de monoacilglicerol também está em conformidade com as especificações da norma, em que o limite requerido é 0,70% em massa. No entanto, as análises de glicerol total e diacilglicerol não estão em conformidade com as especificações do biodiesel produzido pela oleína de dendê, pois os valores se mostraram superiores aos requeridos pela resolução nº 51 da ANP (2015) que seriam 0,25 e 0,20 % em massa, respectivamente. Já a análise de glicerol total do biodiesel produzido pelo óleo de soja não está em conformidade com as especificações da resolução nº 51 da ANP (2015), apresentando valores superiores aos requeridos.

Segundo Pelisson (2008) o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes, monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou triacilglicerídeos e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo senão traços de glicerina, de catalisador residual, ou de álcool excedente da reação. Portanto, a presença de diacilglicerídeos e glicerol total nas amostras de biodiesel é uma das maneiras de indicar a ineficiência da reação.

O excesso de glicerol total no biodiesel do óleo de soja e da oleína de dendê se deve a não conversão total de diacilglicerol em monoacilglicerol, tanto que o mesmo apresenta valor abaixo do requerido pela resolução nº 51 da ANP (2015). Portanto os valores de diacilglicerol na amostra do biodiesel de óleo de soja é menor que o apresentado a partir da oleína, logo o óleo de soja apresentou uma conversão maior em ésteres em relação a oleína de dendê.

Os resultados das análises de cromatografia por camada delgada foram expressos nas placas de alumínio apresentadas na Figura 1.

Figura 1. Placas de alumínio da cromatografia por camada delgada. (1- amostra de biodiesel de oleína de dendê, 2-amostra de biodiesel de óleo de soja, 3 - amostra de biodiesel padrão)



Fonte: Própria

Na placa 1 tem-se os resultados das amostras de biodiesel produzida com oleína de dendê, na placa 2 tem os resultados da amostra de biodiesel produzido com óleo de soja e na placa 3 tem-se uma amostra de biodiesel padrão produzido por catálise homogênea seguindo as características do biodiesel especificado pelas normas da ANP.

Levando-se em consideração que a fase estacionária utilizada (sílica) é caracteristicamente polar e a fase móvel apolar, pode-se constatar que nos casos onde o valor da maior distância percorrida pelo soluto, têm-se um maior número de compostos apolares, pois possui maior afinidade com a fase móvel, apolar. Sendo assim com o valor de distância percorrida determinado, tanto do padrão usado, como do biodiesel produzido, pode-se afirmar que se trata de substâncias semelhantes, logo as amostras obtidas com óleo vegetal de soja e com a oleína de dendê trata-se de ésteres alquílicos, ou seja, biodiesel. No entanto, devido parte da amostra ter escorrido sob a superfície da placa, pode ser que parte da oleína de dendê e do óleo de soja não tenha sido convertido 100 % em biodiesel.

Estes resultados confirmam os dados obtidos com a cromatografia gasosa, sendo possível justificar o alto teor de diacilglicerol com a não conversão total do óleo de soja e da oleína de dendê em biodiesel, sendo estes componentes, os intermediários da reação de transesterificação.

Ambas amostras de biodiesel produzidas apresentaram aspecto visual límpido, isento de impurezas e materiais particulados em sua composição, com coloração homogênea e característica de biodiesel, estando de acordo com a especificação da ANP.

Conclusões

Com base nas análises realizadas do biodiesel produzido nas condições de temperatura e razão molar, pode-se inferir que os resultados de caracterização do biodiesel a partir de oleína de dendê e óleo de soja foram em sua maioria positivos e significativos para o avanço dos estudos desta alternativa de produção a partir destas matérias-primas.

O teor de umidade, assim como os resultados de glicerol livre, monoacilglicerol e triacilglicerol para as duas amostras de biodiesel produzidas estão dentro das especificações estabelecidas pela resolução nº 51 da ANP (2015), sendo os ensaios realizados nas mesmas condições para ambas as amostras. Para o valor de acidez, foram encontrados resultados que atendem à norma de comercialização de biodiesel, os valores de acidez para os dois tipos de biodiesel, apresentaram valores menores que o correspondente máximo de 0,5 de acordo com a ASTM D664. Quanto aos resultados de glicerol total para os dois tipos de biodiesel estavam fora das especificações requeridas pela ANP. Já o resultado de diacilglicerol para o biodiesel da oleína de dendê estava fora das especificações requeridas pela ANP.

Ambas matérias-primas apresentaram resultados satisfatórios para a transesterificação, no entanto o biodiesel produzido a base de óleo de soja apresenta uma maior conversão, visto que há uma quantidade menor de diacilglicerol que não foram convertidos em monoacilglicerol do que na amostra do biodiesel da oleína, tornando-o uma alternativa mais viável do ponto de vista reacional. O catalisador de CaO, se mostrou uma alternativa viável por ser de baixo custo e elevada atividade catalítica.

Agradecimentos

As autoras agradecem a UNIFACS, a UFBA e ao CAPES por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:< www.anp.gov.br >. Acesso em: 31 de Março 2017.

CESAR, A. **A competitividade da produção de biodiesel no Brasil: Uma análise comparativa de mamona, dendê e soja**. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de São Carlos – UFSC, São Paulo, 2012.

CORDEIRO, C. SILVA, F. RAMOS, L. WYPYCH, F. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. v.34, p.37-53, 2011.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 118 f.- Ciências Térmicas. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, 2010.

FREEDMAN, B; PRYDE, E. H; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable Oils. **Journal American Oil Chemists Society**. v. 61, p.1638-1643, 1984.

GANDÍA, L. M.; REYERO, I.; ARZAMENDI, G. **Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts**. Chemical Engineering Research and Design, v. 92, p. 1519 - 1530, 2014.

LEE, K. T.; BHATIA, S.; KANSEDO, J. **Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification**. Biomass and bioenergy, v. 33, p. 271 - 276, 2009.

PELISSON, L. **Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química-USP. São Paulo. 2008.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. **Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst**. Energy Conversion and Management, v. 108, p. 459 - 467, 2016.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S. ZHU, G. Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol Catalyzed by Zeolite Beta Modified with La³⁺. **Catalysis Communications**, v. 8. p. 2158-2164. 2007.

VENKATESLU, R.; PRAKASH, M. S.; MYTHILI, K.; VELAYUTHAM, R.; MUTHU, M. **Mahua oil methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics**. IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering, v. 11, p. 1 - 4, 2014.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; KRASAE, P. **Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity**. Chemical Engineering Journal, v. 162 p. 135–141, 2010.