

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO

## AUTORES:

Rosana Maria A. Saboya<sup>1</sup>; Izabelly Larissa Lucena<sup>1</sup>; João Felipe G. de Oliveira<sup>1</sup>; Marcelo de L. Rodrigues<sup>1</sup>; Antônio Eurico B. Torres<sup>1</sup>; Célio L. Cavalcante Jr.<sup>1</sup>; Expedito José S. Parente Jr.<sup>2</sup>

## INSTITUIÇÃO:

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará

Campus do Pici, Bloco: 709 – CEP 60455-760 – Fortaleza-CE – Brasil.

2- Tecnologias Bioenergéticas Ltda (TECBIO)

Avenida Santos Dumont 02088 SA 605, CEP: 60000-000 Aldeota – Fortaleza – CE - Brasil.

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. 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 5ºPDPETRO.*

## PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO UTILIZANDO ETANOL HIDRATADO

### Abstract

The esterification reaction of pure oleic acid with hydrous ethanol was studied when the process was carried out using sulfuric acid as catalyst. The negative effect of the water on the yield of biodiesel obtained by this reaction was reduced by adsorption techniques in an experimental apparatus. It contains a column filled up with Zeolite 3A which removed the water formed in this reaction. The aim of this work was to optimize the experimental conditions to produce biodiesel using low cost raw materials so that this biofuel could be more competitive with petroleum diesel. Several factors can affect the yield of the esterification reaction as the alcohol to the free fatty acid molar ratio, the catalyst amount, and the temperature. The effect of these factors on the yield of biodiesel was studied. To evaluate each parameter to be studied, it was elaborated a  $2^3$  experimental design. Based on this design, the alcohol to the free fatty acid molar ratio, the catalyst amount, and the temperature were studied and the data was handled using software STATISTICA v7.0 (Statsoft, Tulsa, OK). The results showed that the reaction carried out using the adsorption apparatus to reduce the amount of water in the system presented the highest yield of biodiesel. Due to this less amount of water, it was not necessary to use a large alcohol to free fatty acid molar ratio to obtain yields of biodiesel over 99 %. The best operation condition was observed when the temperature, alcohol to oleic acid molar ratio, and catalyst amount were respectively, 110 °C, 3:1, and 1% (w/w).

Keywords: Esterification, oleic acid, hydrous ethanol, adsorption, optimization.

### Introdução

Devido ao progresso nas grandes cidades (crescimento populacional, urbanização, desenvolvimento de novas tecnologias especialmente para automóveis) tem havido um aumento gradual na taxa de emissões de poluentes para atmosfera, causando diversos problemas ambientais [1].

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos [2].

Biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel, produzido a partir de fontes de energia renováveis, tais como os óleos vegetais e gorduras animais. É biodegradável e não tóxico [3]. Quando queimado no motor a diesel, libera menos monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, material particulado que o diesel de petróleo [4].

Produzido convencionalmente pelo processo de transesterificação, que consiste na reação de um triglicerídeo em meio básico (NaOH ou KOH) com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, para formar mono-ésteres alquílicos e glicerol como co-produto. Todavia, este processo apresenta sérios inconvenientes, como a lenta e incompleta separação dos ésteres da fase glicerínica, além da reação de saponificação, favorecida pela neutralização dos ácidos graxos livres presentes nos óleos que são desprotonados em meio alcalino [6]. Portanto, o desenvolvimento de um processo que viabilize a utilização de matéria-prima de elevada acidez é essencial para tornar o biodiesel viável economicamente [7].

O processo alternativo para converter os ácidos graxos a ésteres é a esterificação, que consiste em uma reação de condensação entre um álcool e um ácido graxo em meio ácido, havendo eliminação de água [8,9]. A reação é reversível, no qual a utilização de excesso estequiométrico de um dos reagentes, geralmente o álcool, aumenta significativamente o rendimento da reação. A água formada durante a reação de esterificação prejudica a velocidade da reação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico na direção da reação inversa de hidrólise, como também por promover a desativação do catalisador ácido. Contudo, a conversão da reação também pode ser favorecida pela retirada da água (co-produto da reação) assim que é formada ao longo do processo [9].

Nesse sentido, Lucena *et al.*, [10] descreveu a esterificação do ácido oléico com metanol utilizando um aparato experimental para adsorção da água formada durante a reação. Verificando que as conversões para as reações de esterificação do ácido oléico realizadas com adsorção da água foram significativamente maiores que as conversões obtidas para o processo de esterificação realizado sem adsorção da água (processo convencional). Constatando que a utilização do aparato favoreceu a reação, uma vez que ao remover a água do meio reacional às conversões foram superiores a 99% aplicando apenas uma razão molar 3:1 a 110°C e 1% w/w de ácido sulfúrico como catalisador.

Assim, Lucena *et al.*, [10] mostrou a eficiência do aparato experimental para adsorção da água do meio reacional, promovendo elevadas conversões. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar o mesmo aparato, mas agora utilizado etanol hidratado no lugar do metanol. Possibilitando, assim, a produção de biodiesel a um custo competitivo com o diesel de petróleo, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico, oriundo da biomassa, no mundo [11]. Para otimização da reação de esterificação, foram investigadas diferentes condições experimentais, realizando um planejamento do tipo 2<sup>3</sup>, usando a metodologia de superfícies de respostas, a fim de encontrar as condições que maximizem a conversão.

## Metodologia

### *Materiais*

Todos os reagentes empregados foram adquiridos da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil). O ácido oléico comercializado pela VETEC apresentou na sua composição 94,4% de ácido oléico e 5,6% da mistura de ácido palmitoléico, ácido palmítico, e ácido mirístico. O ácido oléico teve ainda índice de acidez de 196,6 mg KOH/g. O solvente estudado foi o álcool etílico comercial (95%) e o catalisador da reação o ácido sulfúrico PA.

O adsorvente utilizado foi uma peneira molecular zeolítica do tipo 3A em sua forma peletizada (esferas) fornecida pela Grace Davison (Porto Alegre, Brasil). As partículas apresentaram uma densidade de 3,295 g/m<sup>3</sup>, uma densidade aparente de 1,563 g/m<sup>3</sup>, e porosidade de 0,53. As zeólitas foram previamente ativadas em uma mufla (Edgcon Modelo 1P) durante 24 horas a 300°C [12]. Este procedimento permitir a total dessorção de qualquer molécula de água presente na zeólita [13].

### *Aparato*

Para a realização dos experimentos foi desenvolvido um aparato experimental que consistiu de um balão de fundo redondo de 1000 mL com três saídas verticais e paralelas. Na primeira saída do balão foi acoplado um termopar para o acompanhamento da temperatura. O agitador foi inserido na segunda saída do balão e a coluna de adsorção na terceira. Uma manta aquecedora foi utilizada para aquecer a mistura reacional (Figura 1).

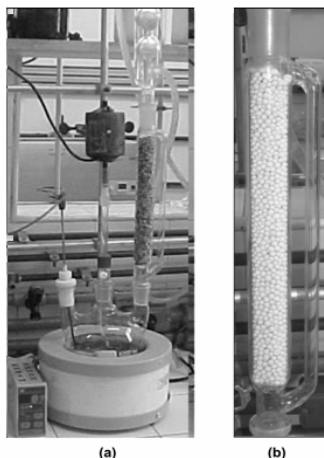


Figura 1. (a) Aparato Experimental; (b) coluna de adsorção.

A coluna de adsorção foi associada a um condensador, pois os ensaios foram conduzidos acima da temperatura de evaporação do etanol hidratado. A coluna de adsorção é constituída por um corpo central e um corpo secundário. O corpo central é o leito adsorvedor propriamente dito, o qual é preenchido com o adsorvente (zeólita 3A). O corpo secundário é a saída pela qual a mistura evaporada água/etanol hidratado, proveniente do balão de reação, atinge o condensador, sofre condensação e retorna ao meio reacional, passando pelo leito adsorvedor, onde a água que é formada na reação de esterificação fica retida nos poros do adsorvente e o etanol volta desidratado ao meio reacional. A coluna de adsorção foi construída em vidro, onde o corpo central possui 21 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno, e o corpo secundário possui 21 cm de altura e 1 cm de diâmetro.

A quantidade de zeólita adicionada na coluna foi calculada baseado na capacidade de adsorção de água pela zeólita (4,9 mol de água/Kg de zeólita a 98-107,6°C) [14]. Aproximadamente 160 g de zeólita foi adicionada à coluna, o qual é suficiente para adsorver toda água produzida pela conversão total de 200 g de ácido oléico em ésteres etílicos.

#### *Procedimento Reacional*

A reação de esterificação foi realizada no aparato experimental descrito anteriormente na Figura 1. Em todos os experimentos utilizou-se 200 g de ácido oléico. Etanol hidratado e catalisador (ácido sulfúrico) foram adicionados de acordo com o planejamento fatorial do tipo 2<sup>n</sup> utilizando o programa STATISTICA. Foram estudadas as seguintes variáveis: temperatura, concentração de catalisador, razão molar entre o etanol hidratado e o ácido oléico. A reação ocorreu durante 100 min, e amostras de 3 mL foram coletadas para análise do índice de acidez a cada 10 min. A metodologia para determinação do índice de acidez é sugerida pela AOCS (American Oil Chemist's Society) métodos oficiais Cd3d-63.

Todos os ensaios foram conduzidos a temperaturas entre 90 a 110°C para que houvesse a evaporação da mistura água/etanol hidratado, uma vez que as temperaturas de ebulição das espécies químicas puras são próximas ou superiores a faixa de temperatura escolhida para os ensaios (Álcool etílico comercial (95%)  $T_{EB} = 78^{\circ}C$  e da água  $T_{EB} = 100^{\circ}C$ ). Foram estudadas concentrações de catalisador variando 0,5 a 1,0% em relação à massa de ácido oléico utilizada. E a razão molar entre o etanol hidratado e o ácido oléico ficou entre a faixa de 3:1 a 9:1. Os intervalos estudados para a concentração de catalisador e razão molar entre o álcool e o ácido oléico estão dentro dos intervalos industriais utilizados para esterificação de ácidos graxos [15].

A análise dos resultados foi realizada pela Metodologia de superfície de resposta utilizando o programa STATISTICA v 7.0 (Statsoft, Tulsa, OK). As análises foram realizadas com um intervalo de confiança de 95%. A conversão do ácido oléico em ésteres etílicos foi calculada baseada no índice de acidez das amostras.

## Resultados e Discussão

As conversões de ácido oléico em biodiesel, obtidos após 100 min de reação são apresentados na Tabela 1. O melhor resultado experimental obtido foi de 99,56 % aplicando-se uma temperatura de 110°C, razão molar de 3:1 e 1% w/w de catalisador. O erro experimental calculado foi de aproximadamente 0,56%, mostrando uma boa reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 1. Conversão do ácido oléico em biodiesel, após 100 min de reação, em diferentes condições operacionais.

Temperatura (°C)	Conc. de Catalisador (%)	Razão Molar Álcool/Ácido oléico	Conversão (%)
90	0,50	3:1	92,84±0,56
110	0,50	3:1	95,51±0,56
90	1,00	3:1	95,93±0,56
110	1,00	3:1	99,56±0,56
90	0,50	9:1	87,84±0,56
110	0,50	9:1	92,31±0,56
90	1,00	9:1	88,48±0,56
110	1,00	9:1	93,77±0,56
100	0,75	6:1	93,63±0,56
100	0,75	6:1	94,39±0,56
100	0,75	6:1	95,21±0,56

Avaliando-se estatisticamente os resultados, foram obtidos os efeitos estimados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Estimativas dos principais efeitos e suas interações na conversão do biodiesel.

	Efeitos	Desvio Padrão	p
Média*	<b>93,58871</b>	<b>0,349270</b>	<b>0,000000</b>
T*	<b>4,01574</b>	<b>0,819110</b>	<b>0,016244</b>
C*	2,30975	0,819110	0,066748
A*	<b>-5,35791</b>	<b>0,819110</b>	<b>0,007263</b>
TxC	0,44711	0,819110	0,623143
TxA	0,86662	0,819110	0,367706
CxA	-1,25690	0,819110	0,222471
TxCxA	-0,03801	0,819110	0,965902

\* Variáveis significativas para um intervalo de confiança de 95%. T é a temperatura (°C), C é a concentração de catalisador (%), e A é a razão molar álcool/ácido oléico.

Analisando a Tabela 2, observa-se que as variáveis temperatura (T) e razão molar entre o álcool e o ácido oléico (A) foram as que apresentaram efeito significativo estatisticamente sobre a variável resposta (conversão) para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se ainda, que a variável temperatura (T) apresentou um efeito positivo no processo, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a conversão da reação (Figura 2).

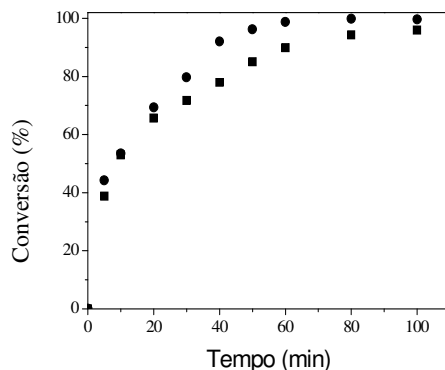


Figura 2. Efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água nas condições de 1% de  $H_2SO_4$  e razão molar de 3:1 (■ 90°C, ● 110°C).

O efeito positivo que a temperatura exerce na reação deve-se ao aumento da energia interna do sistema favorecendo a formação dos produtos, aumentando assim conversão da reação. Também observamos que a quantidade de água adsorvida no processo será maior à medida que a temperatura da reação se aproximada temperatura de ebulição da água, garantindo que toda a água formada no processo seja evaporada para posteriormente entrar em contato com a coluna preenchida com zeólita, ficando a água retida na fase adsorvida.

Contudo, a variável mais significativa para o processo foi à razão molar entre o álcool e o ácido oléico, pois apresentou o menor valor para o teste p. No entanto, a variável razão molar entre o álcool e o ácido oléico (A) apresentou um efeito negativo no processo, ou seja, quanto maior a razão molar entre o álcool e o ácido oléico menor foi à conversão da reação (Figura3).

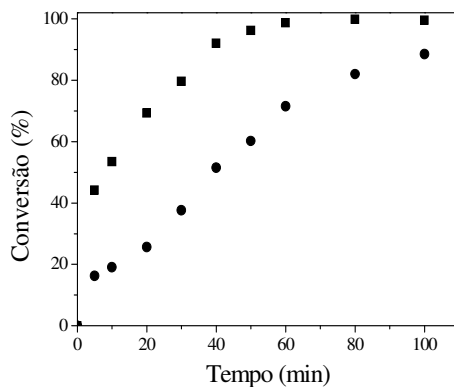


Figura 3. Efeito da razão molar na reação de esterificação do ácido oléico com adsorção de água nas condições de 1% de  $H_2SO_4$  e 110°C (■ 3:1, ● 9:1).

O efeito negativo da razão molar entre o álcool e o ácido oléico é justificado pelo acréscimo de água no sistema, uma vez que o álcool estudado (etanol hidratado) apresenta aproximadamente 5% de água na sua composição. Sendo assim, quanto maior a concentração de álcool na reação maior será a concentração de água no meio reacional, o que desloca o equilíbrio químico para hidrólise dos ésteres, diminuindo assim, a conversão da reação de esterificação. No entanto, para o processo de esterificação utilizando uma razão molar entre o álcool e o ácido oléico de 3:1, obteve-se conversões de 99% (Figura 3). Assim, o aparato de adsorção utilizado apresenta capacidade de remoção do co-produto (água) formado na reação, o que torna altamente eficiente, uma vez que a conversão obtida é bastante elevada. A utilização de menores razões molares de álcool no meio reacional, não é apenas vantajoso economicamente, mais também ambientalmente correto, já que propusemos o uso do etanol hidratado, que é um álcool produzido em grande escala no Brasil, oriundo da biomassa e que dispensa gasto com etapas de purificação. Tornando assim, o processo mais viável.

Finalmente, avaliando a relação das variáveis (temperatura e razão molar) estudadas na resposta conversão, a melhor condição otimizada para a esterificação realizada com a adsorção da água formada no processo é para razão molar entre o álcool e o ácido oléico de 3:1, temperatura de 110°C e uma concentração de catalisador de 1% w/w de ácido sulfúrico, a qual se obtém uma conversão final de 99,56%. Logo, observamos na Figura 4 que à medida que aumentamos a temperatura e diminuimos a razão molar entre o álcool e o ácido oléico da reação obtém-se maiores conversões.

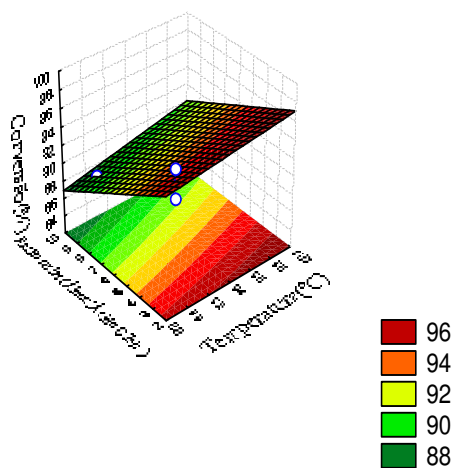


Figura 4. Superfície de resposta para conversão da reação de esterificação com adsorção da água ao longo do processo em função da temperatura e da razão molar entre o álcool e o ácido oléico.

### Conclusões

Pode-se concluir então que a reação de esterificação utilizando etanol hidratado juntamente com o aparato para adsorção de água do meio reacional foi eficiente, uma vez que permitiu a utilização de menores razões molares de álcool no meio reacional com boas conversões.

É importante observar ainda que o uso do etanol hidratado possui diversas vantagens tanto de ordem econômica como ecológica, pois é produzido em grande escala pelo Brasil a partir da biomassa, sendo de menor custo do que o etanol anidro, uma vez que dispensa uma etapa de purificação. Como o processo usual de produção de biodiesel utiliza metanol, um álcool proveniente do petróleo, o uso do etanol hidratado reduz a dependência do petróleo além de tornar o biodiesel mais ambientalmente correto. Permitindo assim, preços mais competitivos com o diesel de petróleo.

## Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq, FINEP pelo apoio financeiro e a TECBIO pelo apoio técnico.

## Referências Bibliográficas

[1] FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M.; SOUZA, G. R.; POLITO, W.P., Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by diesel–biodiesel blend and diesel oil using gas chromatography, *Energy*, v. 33, p. 1801-1806, 2008.

[2] FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A., Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia, *Química Nova*, v. 28 n. 1, p. 19-23, 2005.

[3] FANGRUI, M.; HANNA, M.A., Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, v. 70, p.1-15, 1999.

[4] VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, v. 86, p.1097, 2005.

[5] M. CANAKCI, J. H.; VAN GERPEN, Biodiesel production via acid catalysis, *Trans. ASAE*, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

[6] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource technology*, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

[7] RONNBACK, R., T. SALMI, A. VUORI, H. HAARIO, J. LEHTONEN, A. SUNDQVIST, and E. TIRRONEN, Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst, *Chemical Engineering Science*, v. 52, p. 3369- 3381, 1997.

[8] M. CANAKCI, J. H.; VAN GERPEN. Biodiesel production via acid catalysis, *Trans. ASAE*, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.

[9] SOLOMONS, T.W. GRAHAM; FRYHLE, Craig Bart o n (2005) Química Orgânica, 8. ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol II , pp . 85 -100.

[10] LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N., Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus, *Ind. Eng. Chem.*, v. 47, p. 6885-6889, 2008.

[11] LIMA, J. R. O.; et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya* sp.) obtido por via etanólica, *Química Nova*, v. 30, n. 3, 2007.

[12] American Oil Chemist's Society. Cd 1-25 Iodine value (Wijs). In *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*, 5th ed.; 2007; 2 pp.

[13] TEO, W. K.; RUTHVEN, D. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-A molecular sieves. *Ind. Eng. Chem. Process Des. DeV.* v. 25, n. 17, 1986.

[14] LALIK, E.; MIREK, R.; RAKOCZY, J.; GROSZEK, A. Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A, *Catal. Today*, v. 114, n. 242, 2006.

[15] UNNITHAN, U. R.; TIWARI, K. K. Kinetics of esterification of oleic acid and mixtures of fatty acids with methanol using sulfuric acid and p-Toluenesulfonic acid as catalysts, *Indian J. Technol.*, v. 25, n. 477, 1987.