

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



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO RESIDUAL DE COCO APLICANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO

AUTORES:

Izabelly Larissa Lucena¹; Rosana Maria A. Saboya¹; João Felipe G. de Oliveira¹; Marcelo de L. Rodrigues¹; Antônio Eurico B. Torres¹; Célio L. Cavalcante Jr.¹; Expedito José S. Parente Jr.²

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.

OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO RESIDUAL DE COCO APLICANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO

Abstract

Many researches have pointed out biodiesel as new possible substitute to diesel from petroleum in the direct inject engines. A process using esterification reaction to produce biodiesel from waste coconut oil was studied in this work. The reaction was carried out with and without adsorption of the water formed in the process. The aim of this work was to evaluate the effect of the water on the yield of biodiesel produced by esterification. This reaction was carried out using methanol and ethanol (to compare the influence of these two types of the alcohol in the system) and the waste coconut oil as the reactants and it was observed that the conversion was over 99% whatever the alcohol used. Therefore, the adsorption of the water permitted to use less alcohol to waste oil ratio which means a reduction in the amount of alcohol used and also an economic viability to the process.

Keywords: Biodiesel; esterification; residual coconut oil; adsorption.

Introdução

Os derivados do petróleo, ao longo dos anos, tornaram-se as principais fontes energéticas em uso em nosso planeta. Os biocombustíveis vêm sendo constantemente estudados, visto que os combustíveis fósseis são mais poluentes e não renováveis [1].

A utilização de óleos vegetais em motores de ignição por compressão a diesel em substituição ao óleo diesel vem sendo estudada desde o século passado [1,2,3]. Entretanto, foi constatado que as características físico-químicas destes óleos (alta viscosidade e densidade, baixa volatilidade, formação de depósito de carbono, entre outras) inviabilizam a utilização dos mesmos nos motores devido à formação de substâncias que danificam a engenharia dos motores [3,4]. A fim de tornar as propriedades dos óleos vegetais mais próximas das do diesel utilizado nos motores foram desenvolvidos alguns métodos como a reação de transesterificação [4,5]. O produto desta reação que ocorre entre o óleo vegetal ou gordura animal [5] e um álcool na presença de um catalisador foi denominado biodiesel. Portanto, o biodiesel é um mono alquil éster (ASTM; American Standard for Testing Materials) gerado a partir de óleos vegetais ou gordura animal [5] sendo desta forma um combustível renovável, não tóxico e biodegradável.

O processo de transesterificação via catálise básica, utilizando óleos vegetais e gordura animal que apresentam quantidades apreciáveis de ácidos graxos livres é desfavorecida pela formação de sabões que dificultam a separação do biodiesel formado da fase glicerínica [2]. A fim de reduzir a quantidade de ácidos graxos livres, Canakci and Van Gerpen [2] propuseram um método para produção de biodiesel partindo-se de óleos e gorduras com grandes índices de acidez livre através de um pré-tratamento baseado em uma reação de esterificação utilizando catalisador ácido seguido pelo processo usual de transesterificação.

A esterificação é um processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila (-OH) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila (-OR), ou seja, os ácidos carboxílicos reagem com os álcoois para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácidos fortes. Na produção do biodiesel, trata-se de uma reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água [6]. É tipicamente de segunda ordem [7] e diversos fatores podem afetar a

velocidade desse tipo de reação como temperatura, concentração do catalisador e concentração dos reagentes [8]

A água formada no processo prejudica a velocidade da reação de esterificação tanto pelo deslocamento do equilíbrio químico a favor da reação inversa de hidrólise, como também promove a desativação do catalisador ácido, pois o íon H^+ na presença de água sofre solvatação formando o íon hidrônio H_3O^+ o que torna a reação mais lenta, pois a protonação da carbonila dos ácidos graxos torna-se muito mais difícil devido à estabilidade química do íon hidrônio formado ao longo da reação [9]. Lucena *et al.*, [10] propôs um procedimento utilizando adsorção da água formada na esterificação entre ácido oléico e metanol que apresentou conversões superiores a 98%, enquanto o processo realizado sem remoção da água apresentou conversões inferiores a 80% e, em alguns casos, não atingiu uma conversão superior a 70 %, mesmo para grandes razões molares entre o álcool e o ácido graxo como proposto por Liu *et al.*, [9]. No procedimento realizado por Lucena *et al.*, 2008 utilizou-se como adsorvente a Zeólita 3A (seletivo para água).

Os álcoois mais frequentemente utilizados são os de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol apresenta vantagens como maior reatividade e menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico quando comparado a outros álcoois, já que possui uma menor cadeia carbônica [6]. Entretanto, o principal processo de obtenção desse álcool envolve derivados do petróleo, tornando-o não renovável e ambientalmente incorreto, além de ser tóxico.

No Brasil, o uso do etanol anidro torna-se mais vantajoso, visto que é produzido em larga escala para ser misturado à gasolina, além de ser um produto obtido da biomassa, o que o torna biodegradável e não tóxico [4]. O catalisador mais amplamente utilizado na reação de esterificação de ácidos graxos é o ácido sulfúrico [9], pelo fato de apresentar baixo custo, ser relativamente abundante, de alta reatividade e isento de água, fator essencial para evitar baixo rendimento do processo. A reação de esterificação do óleo de coco residual (matéria-prima de baixo custo) com metanol anidro e, alternativamente, com etanol anidro catalisada com ácido sulfúrico foi o objeto do estudo deste trabalho. As reações foram realizadas com adsorção da água formada e sem a remoção da mesma. Dados cinéticos e de conversões do processo foram obtidos.

Metodologia

Materiais

Nos experimentos utilizou-se óleo de coco residual como matéria-prima graxa, gentilmente fornecida pela empresa Ducoco alimentos S.A (São - Paulo, Brasil). O catalisador empregado no estudo foi o ácido sulfúrico e os solventes estudados foram o etanol e metanol ambos com pureza de 99,8% adquiridos da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil).

O adsorvente estudado foi a Zeólita 3A (Sylobead MS 562 ET) em forma esférica cedida pela Grace Davison (Porto Alegre, Brasil). Este adsorvente apresentou partículas em uma faixa de diâmetros compreendidos entre 2.0 a 5.0 mm. As partículas apresentaram uma densidade de $3,295 \text{ g/m}^3$, uma densidade aparente de $1,563 \text{ g/m}^3$ e porosidade de 0,53. A ativação foi realizada em uma mufla Edgou 1P, onde as partículas foram aquecidas por 24 horas à temperatura de 300°C .

Aparato experimental

O sistema de reação experimental encontra-se detalhado abaixo (Figura 1a). O aparato é constituído por um balão de vidro com fundo redondo de 1000 mL que apresentava três saídas cilíndricas verticais e paralelas. Na primeira foi acoplado um termopar, na segunda, um agitador e, na terceira, uma coluna de adsorção preenchida com Zeólita 3A (figura 1b). A coluna apresenta duas seções: uma de maior diâmetro, que foi preenchida com a Zeólita 3A, e outra de menor diâmetro que não continha o adsorvente. Acima da coluna de adsorção, encontrava-se um condensador de bolas responsável pela condensação do álcool e da água evaporados no processo de esterificação, uma vez que se trabalhou com temperaturas superiores a de ebulição da água e dos álcoois. Como a seção de menor diâmetro não foi preenchida com adsorvente, o álcool e a água atravessavam preferencialmente essa seção devido a menores quedas de pressão ali encontradas. Ao serem condensados, a água e o álcool atravessam a seção preenchida com Zeólita 3A, o que permitiu a adsorção da água e o retorno do álcool ao meio reacional para promover a reação. O aquecimento do sistema foi mantido pelo uso de uma manta térmica.

No caso de reações realizadas sem adsorção, a seção de maior diâmetro da coluna foi preenchida de forma a simular o leito adsorvente, entretanto as partículas utilizadas na coluna não apresentavam capacidade de adsorver água.

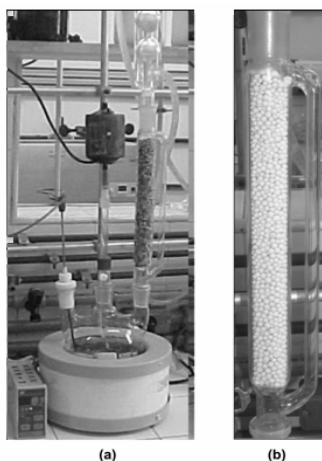


Figura 1. (a) Aparato Experimental; (b) coluna de adsorção.

Procedimento Reacional

A reação de esterificação foi realizada no aparato descrito anteriormente. No balão, adicionou-se 207,47 g de óleo de coco. As razões molares entre o álcool e o óleo utilizada nesse estudo foram de 3:1 e 9:1. Quando o sistema óleo e álcool atingiu a temperatura desejada, adicionou-se 1% w/w de catalisador em relação a massa de óleo. No caso da temperatura, os valores estudados foram de 100 a 110 °C. A reação foi acompanhada durante 100 minutos e a cada 10 minutos foi retirado amostras de aproximadamente 2 mL para realização de análises de índice de acidez.

Análise do óleo de coco e do biodiesel.

Utilizaram-se vários métodos analíticos na caracterização do óleo residual e do biodiesel produzido. Os procedimentos utilizados seguem a metodologia oficial sugerida pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S) e pela American Society for Testing Materials. O índice de acidez foi determinado segundo os métodos Cd 3d-63 e Ca 5a-40 e indicaram o grau de acidez do óleo e do biodiesel, visto que, durante a esterificação há redução da acidez devido à diminuição do teor de ácido graxo presente no óleo (que é convertido em éster).

Cromatografia gasosa foi o método utilizado na caracterização do óleo de coco residual utilizado. O perfil cromatográfico permitiu a determinação da composição de ácidos graxos presentes no óleo e foi obtido no cromatógrafo SATURN 2000 MS/MS. A densidade e viscosidade cinemática foram determinadas respectivamente seguindo as normas ASTM D-4052 e ASTM D445 e utilizando equipamento digital de marca Anton Paar (Áustria) modelo SVM 3000-Stabinger.

Outro método importante utilizado na caracterização do óleo consistiu na determinação do índice de iodo. O procedimento utilizado seguiu a norma Cd 1-25 da A.O.C.S e indica o grau de insaturação das cadeias carbônicas do óleo.

Resultados e Discussão

Caracterização do óleo de coco

Os resultados da caracterização físico-química do óleo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do óleo residual de coco.

Parâmetros físico-químicos	Óleo residual
Índice de Acidez (mg KOH/mg)	195,80
Densidade 20 °C (Kg/m ³)	917,36
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	35,70
Índice de Iodo (g/100g)	7,21

Observa-se (Tabela 1) que óleo residual utilizado apresentava elevado índice de acidez (aproximadamente 98 % de ácidos graxos livres) o que torna a esterificação o processo mais viável para produção do biodiesel a partir desta matéria prima. A análise cromatográfica do óleo permitiu quantificar o conteúdo de ácidos graxos presentes no óleo utilizado (Tabela 2). Observa-se que os ácidos graxos predominante são o ácido Linoléico e o Oleico, respectivamente.

Tabela 2: Composição do óleo residual obtida através de cromatografia gasosa (CG/MS).

Ácidos orgânicos	Porcentagem da composição total (%)
Linoléico	47,45
Oleico	27,47
Palmítico	21,40
Esteárico	2,98
Mirístico	0,48
Palmitoléico	0,22

Efeito do sistema de adsorção na reação de esterificação com etanol.

Com os valores de acidez determinados pelo método sugerido pela AOCS, foi possível calcular as conversões das reações realizadas. A Figura 3 mostra um gráfico de conversão versus tempo para reação de esterificação do óleo de coco residual com etanol, realizada com e sem adsorção para uma razão molar entre álcool e óleo de 3:1, temperatura de 100°C e 1% w/w de catalisador.

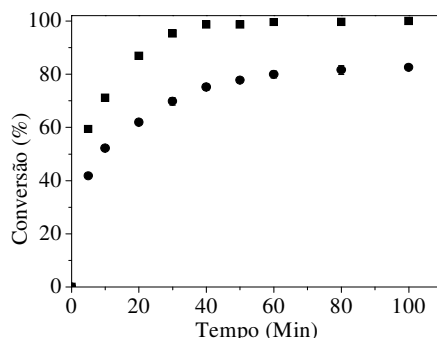


Figura 2: Efeito da remoção da água formada na reação utilizando o aparato experimental apresentado (■ com adsorção da água e ● sem adsorção da água).

Observa-se (Figura 2) que ao fim do processo (100 minutos), a reação realizada utilizando-se a Zeólita 3A para adsorver a água produzida permitiu que a conversão fosse superior a 99 %, enquanto sem adsorção obteve-se conversão inferior a 80 %. De fato, a remoção da água formada na esterificação proporciona um efetivo aumento na conversão do processo, já que a água produzida desloca o equilíbrio da reação no sentido contrário (hidrólise) reduzindo a quantidade do mono-álquil-éster (biodiesel) formado, além de desativar o catalisador ácido.

Desta forma, confirma-se que Zeólita 3A possui maior especificidade na adsorção de moléculas de água que na de moléculas do etanol [11], já que no procedimento utilizando estas partículas, maiores valores de conversões foram obtidos. Em ambos os casos, com e sem adsorção, é possível também observar que as conversões passam a apresentar crescimento acentuado durante os 40 minutos iniciais de reação e, após esse tempo, os valores de conversão tornam-se aproximadamente constantes, isto mostra que a reação atingiu o equilíbrio.

Efeito da razão entre o álcool e ácido oléico.

A figura 3 ilustra o comportamento da reação de esterificação do óleo residual com etanol realizada com adsorção de água e utilizando duas razões molares entre o álcool e óleo, 3:1 e 9:1, mantendo-se a temperatura de 100 °C e concentração de solução catalisadora de 1% w/w constantes. É possível observar que durante quase todo tempo de reação as conversões para as diferentes razões molares são bem próximas e, ao fim do processo, os valores de conversão são praticamente iguais. Isto nos permite afirmar que a adsorção da água do meio reacional favorece a esterificação a tal ponto que a quantidade de álcool utilizada no processo não altera significativamente a conversão da reação. Assim, utilizando um menor excesso de álcool é possível obter conversões superiores a 99 %. Desta forma, para esta matéria-prima residual de elevada acidez, a utilização de um aparato que permita a adsorção da água produzida durante a esterificação tornou o processo menos dispendioso, na medida em que evita-se o desperdício de álcool e permite, conseqüentemente, maior viabilidade econômica ao processo.

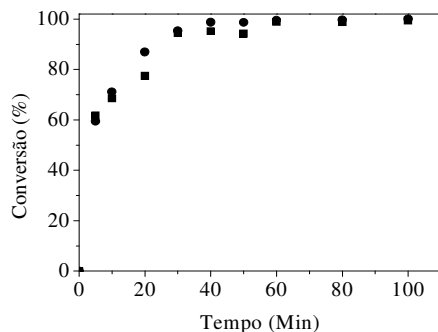


Figura 3: Efeito da razão entre o álcool e o ácido oléico na reação realizada com a remoção da água formada na reação utilizado o aparato experimental apresentado (▪ 3:1 e • 9:1).

Efeito do tipo de álcool utilizado.

A figura 4 mostra o efeito do tipo de álcool sobre a conversão da reação. Na figura, é possível observar que, ao final do processo, as conversões para reação (realizada a 110 °C com 1 % de catalisador e 3:1 de razão molar) apresentaram praticamente o mesmo valor, superior a 99 %.

No entanto, a utilização do etanol no processo é mais vantajoso, já que é menos tóxico que o metanol e produzido em larga escala no Brasil. Além disso, a cadeia produtiva do etanol utiliza a biomassa, o que o torna renovável e biodegradável. Apesar de apresentar uma cadeia carbônica maior do que a do metanol, não houve desfavorecimento do processo devido ao maior impedimento estérico da molécula de etanol, o que confirma novamente a vantagem da utilização deste álcool no processo.

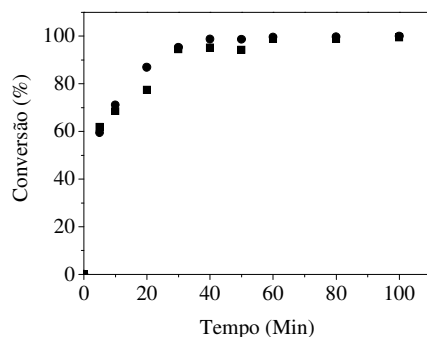


Figura 4: Efeito do tipo de álcool na esterificação do óleo de coco residual com a remoção da água formada na reação utilizado o aparato experimental apresentado (▪ Metanol e • Etanol).

Conclusões

A utilização do aparato experimental para adsorção da água mostrou-se satisfatória, fato confirmado pelos resultados obtidos e explicitados anteriormente. A utilização de matérias-primas de elevada acidez na reação de esterificação utilizando técnicas de adsorção possibilita agregar valor aos resíduos (que geralmente apresentam as características que permitem a realização da reação) gerados no processo de refino de óleos vegetais e que são usualmente descartados pelas indústrias. Uma vez que o método usual de produção de biodiesel, a transesterificação, se torna inviável quando se utilizam

óleos de elevada acidez, é importante buscar um procedimento que permita obter melhores conversões utilizando essa matéria-prima, como o apresentado neste trabalho. É válido salientar novamente que a utilização do aparato permitiu a utilização de menores razões molares de álcool no meio reacional (resultados utilizando um excesso de 200 % no procedimento com adsorção superam valores de conversões para processos utilizando 800% de excesso de álcool em um sistema sem remoção da água formada na esterificação), o que não é apenas economicamente vantajoso, mas também ambientalmente correto, já que a cadeia produtiva de alguns álcoois envolve direta ou indiretamente derivados do petróleo.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- [1] Fangrui Ma, Milford A. Hanna.; Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology*, 1999.
- [2] M. CANAKCI, J. H.; VAN GERPEN, Biodiesel production via acid catalysis, *Trans. ASAE*, v. 42, n. 5, p. 1203-1210, 1999.
- [3] Ejaz M. Shahid, Younis Jamal. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.12, p. 2484–2494, 2008.
- [4] Ferrari, R. A; Oliveira, V. S.; Scabio,A.; Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etfílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. *Química. Nova*, v. 28, No. 1, p. 19-23, 2005.
- [5] Nouredini; H. Zhu, D. Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *Biocatalysis Articles, Jaocs*, v. 74, n. 11, 1997.
- [6] SOLOMONS, G.T.w.; FRYLE, C.B. Química Orgânica. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livro Técnicos e Científicos, v. 2 , p. 85-100, 2002.
- [7] UNNITHAN, U.R & TIARI, K.K. Kinetics of Esterification of Oleic Acid and Mistures of Fatty Acids with Methanol Using sulphuric Acid and p-Tolueneulphonic Acid as Catalist. *Indian Journal of Technology*, v. 25, p. 477-479, 1997.
- [8] Ronnback, R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A., Tirronen, E. Development of a kinetic model for tthe esterificaytion of acetic acid with methanol i n the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engeneering Science*, v. 52, p. 3369-3381, 1997.
- [9] Liu. Yijun, Lotero. Edgar, G. Goodwin.James. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. *Journal of Catalysis*, n. 243, p. 221–228, 2006.
- [10] Lucena, I. L.; Silva, G.F.; Fernades, 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] 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, p. 242, 2006.