



ESTUDO DA NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Fernando Cassoli Zumach¹, George Simonelli², Lucas Stinguel¹, Vinícius Coelho Nóbrega da Motta¹

1. Alunos do curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (fernandocassoli@hotmail.com), Aracruz – Brasil.
2. Professor do curso de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz Aracruz – Brasil.

Recebido em: 30/09/2013 – Aprovado em: 08/11/2013 – Publicado em: 01/12/2013

RESUMO

O óleo de pinhão manso é uma das matérias-primas que pode ser empregada na produção de biodiesel. Porém, o elevado índice de acidez do óleo é um problema muito comum na indústria, e que pode atrapalhar o processo. Este trabalho teve como objetivo estudar a neutralização do óleo de pinhão manso em escala laboratorial em diferentes condições, a fim de torná-lo adequado para a produção de biodiesel. Para neutralizar o óleo foram analisadas variações de concentração e volume de uma solução de NaOH, bem como de temperatura, a fim de reduzir o índice de acidez do óleo de 42,25 mgKOH/g óleo, até o valor adequado para produção de biodiesel; que deve ser menor que 1 mgKOH/g óleo. Os experimentos realizados foram planejados segundo os princípios do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Os resultados do primeiro planejamento experimental levaram à realização de um segundo planejamento, no qual foram utilizados como fatores as variáveis temperatura e percentual de excesso de quantidade molar da solução de NaOH. Contudo, foram obtidas faixas de variações dos fatores para neutralização do óleo de pinhão manso, sendo elas: 48,5 à 50 °C de temperatura, e 3,4 à 5 % de quantidade molar em excesso, que propiciaram uma redução média de 99,94% da acidez da matéria-prima.

PALAVRAS-CHAVE: Biocombustível. Índice de acidez. Planejamento experimental.

STUDY OF BURNOUT JATROPHA OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

The Jatropha oil is a commodity that can be used to produce biodiesel. However, the high level of acidity of the oil is a very common problem in the industry, and can hinder the process. This work aimed to study the neutralization of Jatropha oil at laboratory scale in different conditions in order to make it suitable for the production of biodiesel. To neutralize the oil was analyzed and the volume concentration variations of NaOH solution, and temperature in order to reduce the acid number of 42,25 mgKOH oil / g oil, to the value suitable for biodiesel production; should be less than 1 mg KOH / g oil. The experiments were designed according to the principles of the central composite rotational design (DCCR). Results from the first experimental design led to the realization of a second schedule, which factors were used as the variables temperature and percentage of excess molar amount of the NaOH solution.

However, bands were obtained variations of factors for neutralizing Jatropha oil, namely: 48,5 to 50 °C temperature, and 3.4 to 5% excess molar amount which gave an average reduction of 99-94% of the acidity of the raw material.

KEYWORDS: Biofuel. Acid value. Experimental design.

INTRODUÇÃO

Ao comparar o atual cenário global em relação à demanda energética, e o constante aumento no valor do petróleo, torna-se necessário realizar o estudo de novas fontes de energia. Sendo assim, os biocombustíveis são excelentes substitutos para os combustíveis de origem fóssil, por não emitirem uma quantidade grande de compostos tóxicos e cancerígenos tal como os combustíveis fósseis; e possuírem um processo de produção menos poluente (ZANETTE, 2010).

Dentre as oleaginosas que são utilizadas na produção de biodiesel, encontra-se o pinhão manso, cujo plantio tem se iniciado nos últimos anos no Brasil, em especial no Estado do Espírito Santo. O pinhão manso é uma planta da família das Euforbiáceas, com boa capacidade de se adaptar às mais adversas condições de clima e solo. Além disso, seu fruto possui alto teor de óleo nas sementes (aproximadamente 40%) (ZANETTE, 2010).

Segundo KNOTHE et al., (2006), a principal limitação do uso de oleaginosas na produção de biodiesel se deve ao alto custo dos óleos vegetais. Dependendo do seu nível de acidez, é necessário realizar a neutralização do óleo antes de iniciar o processo de obtenção do biodiesel, o que aumenta ainda mais o custo do produto final.

O nível de acidez é um fator importante a ser estudado em oleaginosas destinadas a produção de biodiesel, uma vez que tem efeitos significativos sobre o método de produção mais utilizado para obtenção deste biocombustível (transesterificação alcalina) (GOODRUM, 2002). De acordo com CRABBE et al. (2001), um elevado índice de acidez no óleo (maior que 1% em massa) provoca a formação de sabão, que é indesejada, pois atrapalha o processo de separação do biodiesel do excesso de álcool e da glicerina, produzindo emulsões. Como resultado, tem-se uma baixa produtividade de biodiesel. Além disso, um biodiesel ácido pode provocar a corrosão dos motores automotivos.

O processo de neutralização de óleos vegetais consiste na adição de uma base forte (hidróxido de sódio) ao óleo bruto, com o intuito de diminuir ao máximo a quantidade de ácidos graxos livres. A base reage com os ácidos graxos livres convertendo-os em sabão, fazendo com que a reação de produção de biodiesel aconteça somente com os triacilgliceróis. (MORAIS et al., 2001)

Em estudo realizado por ZUMACH et al., (2012) identificou-se que as variáveis que mais influenciam o processo de neutralização do óleo de pinhão manso são: a concentração de NaOH, o volume de NaOH, e a temperatura.

Apesar de afetar o índice de acidez, a utilização da variável volume de base não foi tão relevante para o processo de neutralização como a concentração. Assim, essa variável foi estudada junto à concentração, gerando uma nova variável, a quantidade de matéria (número de mols da base). Quanto a temperatura, percebeu-se que sua influência no processo foi menor, se comparada à concentração. No entanto, a temperatura também afeta os resultados do índice de acidez (ZUMACH et al., 2012). Sendo assim, o presente trabalho levou em consideração a influência do excesso de base e da temperatura na neutralização do óleo de pinhão manso.

A fim de conhecer as variáveis que mais afetam o processo de neutralização,

esse trabalho utilizou o planejamento experimental e a metodologia de superfície de resposta. Essas metodologias possibilitam encontrar as condições que mais afetam a neutralização do óleo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais e reagentes utilizados na pesquisa foram:

- Béquer de 1 litro
- Béquer de 250 mL
- Agitador mecânico
- Banho termostático (marca Quimis)
- Chapa de aquecimento elétrico com agitação magnética (marca Quimis)
- Termômetro (medição até 100°C)
- Funil de decantação 1 L
- Funil de decantação 250 mL
- Balança de precisão (marca Quimis)
- Pipeta de 10 mL
- Pipeta de precisão (0 a 10 mL, HTL Labsolution)
- Estufa (marca Quimis)
- Centrifuga 2000 RPM
- Óleo de Pinhão manso
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Álcool etílico PA
- Éter etílico dietílico PA
- Fenolftaleína 1%
- Metanol anidro (CH_3OH)
- Hidróxido de potássio (KOH)
- Água destilada

Neutralização

Em um béquer são adicionados aproximadamente 85 g de óleo de pinhão manso com alto índice de acidez (42,25 mgKOH/g óleo). Em seguida, o béquer é posto em um banho Maria até atingir a temperatura desejada. Quando a temperatura desejada é alcançada, a solução de NaOH é adicionada, e a reação ocorre durante 15 minutos sobre agitação vigorosa.

Após a reação, a amostra é centrifugada a 2000 rpm por 15 minutos, para decantar o sabão. O óleo então é colocado em um funil de separação para lavagem para remoção de impurezas.

DCCR

Com base no estudo de ZUMACH et al. (2012), o excesso da quantidade molar de NaOH teve sua faixa de variação definida em 0 a 5 %, e a temperatura teve sua faixa de variação definida em 40 a 50 °C.

Assim, seguindo as diretrizes do DCCR, a Tabela 1 foi elaborada para o planejamento dos ensaios experimentais.

TABELA 1 – Valores utilizados do DCCR para dois fatores

Variáveis	Códigos	-1,41	-1	0	1	1,41
Excesso (%Mol)	x_1	0	0,7	2,5	4,3	5
Temperatura (°C)	x_2	40,0	41,5	45,0	48,5	50,0

Em seguida utilizando o DCCR e as faixas de variações, pode-se determinar 11 ensaios que estão descritos na Tabela 2.

TABELA 2 – Valores codificados e reais

Ensaios	Valores Codificados		Valores Reais	
	E (%Mol)	T (°C)	E (%Mol)	T (°C)
1	-1	-1	0,7	41,5
2	1	-1	4,3	41,5
3	-1	1	0,7	48,5
4	1	1	4,3	48,5
5	-1,41	0	0	45
6	1,41	0	5	45
7	0	-1,41	2,5	40
8	0	1,41	2,5	50
9	0	0	2,5	45
10	0	0	2,5	45
11	0	0	2,5	45

E – Percentual de excesso da quantidade molar de NaOH; T – Temperatura.

Determinação do índice de acidez

Foram medidos aproximadamente 2 g da amostra de óleo, na qual foram adicionados 30 mL de uma mistura éter etílico com álcool etílico (2:1) para solubilizar o óleo. A mistura foi previamente neutralizada e acrescentou-se três gotas de fenolftaleína 1%. Para os ensaios da Tabela 3 a mistura foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M. A titulação ocorreu até a mistura atingir uma coloração levemente rosada.

O volume gasto de base foi anotado, e utilizado no cálculo do índice de acidez.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada no Laboratório Central da empresa FIBRIA S/A utilizando-se um espectrofotômetro da marca ThermoNicolet, modelo Nicolet 6700 FT-IR, acessório SmartOmni – Sample, resolução 4 cm^{-1} e faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

Análises dos resultados dos planejamentos

A análise dos resultados obtidos foi realizada utilizando-se o software de uso livre ACTION versão 2.4 (ESTATCAMP, 1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neutralização do Óleo

Realizando os ensaios propostos pelo DCCR foram encontrados os valores de índice de acidez da Tabela 3.

TABELA 3 – Valores do índice de acidez no 2º planejamento experimental

Valores Reais			
Ensaios	E (%Mol)	T (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)
1	0,7	41,5	0,02229
2	4,3	41,5	0,02270
3	0,7	48,5	0,02332
4	4,3	48,5	0,01996
5	0	45	0,02372
6	5	45	0,01948
7	2,5	40	0,02526
8	2,5	50	0,01966
9	2,5	45	0,02008
10	2,5	45	0,02051
11	2,5	45	0,02045

E – Percentual de excesso da quantidade molar; T – Temperatura.

Conhecendo os valores do índice de acidez foi possível gerar a Tabela 4, que mostra uma estimativa para os valores dos coeficientes de regressão para cada variável em estudo.

TABELA 4 – Estimativa dos coeficientes de regressão do 2º planejamento experimental.

Fatores	Estimativa	Desvio Padrão	Estat. T	P-valor
Intercepto	0,01596346	0,0005005	31,89503161	5,69017E-07
E	-0,000877636	0,000306953	-2,859187064	0,035440193
T	-0,000944895	0,000306953	-3,078307565	0,027522524
I(E^2)	0,000499888	0,000366275	1,364789857	0,230527588
I(T^2)	0,000838869	0,000366275	2,29027212	0,070625338
E:T	-0,000738882	0,000433451	-1,704650768	0,148980881

De acordo com a tabela acima é possível eliminar os fatores que não foram estatisticamente significantes ($P\text{-valor} > 0,05$), sendo estes os valores quadráticos do excesso de mols e da temperatura, e a interação das duas variáveis em estudo.

Considerando apenas os valores estatisticamente significantes, obteve-se a Tabela 4, onde são encontrados os coeficientes do modelo matemático.

TABELA 5 – Coeficientes do modelo matemático.

Predictor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat. T	P-valor
Intercepto	0,021591111	0,000435839	49,53922527	3,05166E-11
E	-0,001118986	0,000511828	-2,186252944	0,060272065
T	-0,001204742	0,000511828	-2,353801562	0,046405058

Com os valores dos coeficientes estatisticamente significantes é possível escrever o modelo matemático que descreve o índice de acidez em função das duas variáveis (excesso de mols e temperatura).

$$IA=0,022-0,0011E-0,0012T$$

(Equação 1)

TABELA 6 – 2^a Análise de variância.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Grau de Liberdade	F _{calc}
Regressão	6,6325E-06	2	5,16
Resíduo	1,02829E-05	8	
Total	1,69154E-05	10	

Nota: F_{tabelado}: 4,46.

O modelo matemático é o mais simples possível e possui R² igual a 56,3%, o qual está escrito em termos das variáveis codificadas. Para determinar se o modelo matemático é estatisticamente significativo basta realizar a comparação entre F_{calc} e F_{tabelado}. Se o valor de F_{calc} for maior que o valor de F_{tabelado}, então significa que o modelo matemático foi estatisticamente significativo.

Os valores encontrados neste planejamento experimental para F_{calc} e F_{tabelado} foram, respectivamente, 5,16 e 4,46 (Tabela 6); o que faz o modelo matemático ser estatisticamente significativo.

A partir do modelo matemático, foi possível plotar a superfície de resposta e a curva de contorno para o índice de acidez (Figura 1.a e 1.b).

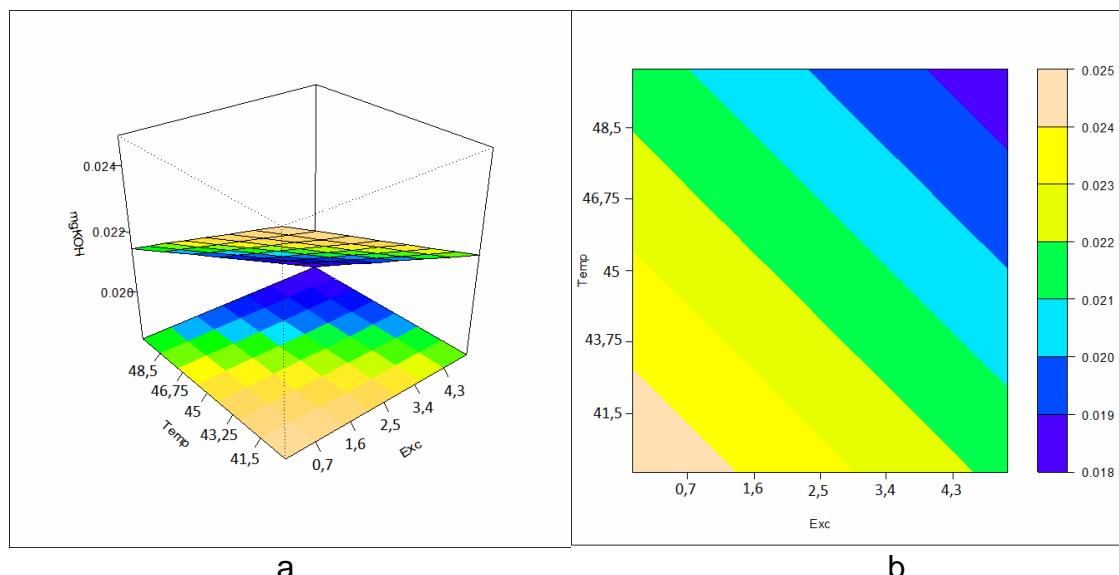


FIGURA 1 - Superfície de resposta e curva de contorno para o índice de acidez em função do excesso e da temperatura (a) e (b).

A partir da análise dos gráficos acima (Figura 1.a e 1.b), e da equação do modelo matemático, foi possível determinar que o índice de acidez depende linearmente do excesso de mols e da temperatura. A partir destes também foi possível chegar às faixas de operação bem restritas para utilização de cada variável.

A quantidade molar em excesso da solução de hidróxido de sódio teve os melhores valores na faixa de 4,3 a 5 % esta forneceu o mais baixo índice de acidez (figura 1.b), já a temperatura teve seu melhor valor na faixa de 48,5 a 50 °C (figura 1.b).

Fazendo o cálculo da média aritmética simples dos valores de índice de acidez encontrados para este planejamento experimental, obteve-se um valor médio

de 0,02159 mg KOH/ g óleo. Assim pode-se dizer que a neutralização diminuiu o valor do índice de acidez do óleo em 99,94%. Sabendo ainda que o valor do índice de acidez que o óleo deve ter para a produção de biodiesel é de 1 mg KOH/ g óleo (GONÇALVES et al., 2009), pode-se dizer que o valor médio que foi obtido nesse estudo é satisfatório para a produção de biodiesel.

PIMENTA et al., (2010) mostram que os parâmetros de excesso de base, tempo de contato e temperatura, influenciaram na acidez final do óleo, porém não é possível reduzir índice de acidez abaixo de 0,3%, com concentrações baixas de hidróxido de sódio.

O uso de ferramentas matemáticas possibilita descobrir quais os fatores que mais influenciam durante a reação de neutralização. Uma das principais ferramentas utilizadas neste sentido é o DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional). O DCCR é um método estatístico que possibilita, através do planejamento fatorial de experimentos, a otimização de produtos e processos com menor custo e tempo, maximizando a qualidade, o rendimento e a produtividade. Aliado à análise de superfícies de respostas, o DCCR fornece informações seguras sobre o processo em estudo, ao contrário da técnica de tentativa e erro (RODRIGUES & IEMMA, 2009).

Para testar a confiabilidade dos resultados da neutralização, foi produzida uma amostra de biodiesel com o óleo neutralizado. O resultado para produção de biodiesel será apresentado no próximo tópico.

Análise do Biodiesel

Com os resultados encontrados nos planejamentos experimentais da neutralização do óleo, foi determinado um ponto específico para neutralizar o óleo, com o intuito de produzir biodiesel. Assim sendo, o óleo foi neutralizado nas condições de 49 °C e 4% de excesso de quantidade molar da solução de NaOH.

Com o óleo neutralizado foi produzido biodiesel por transesterificação em rota metílica com catálise alcalina, e realizada a análise de absorção na região do infravermelho (Figura 2).

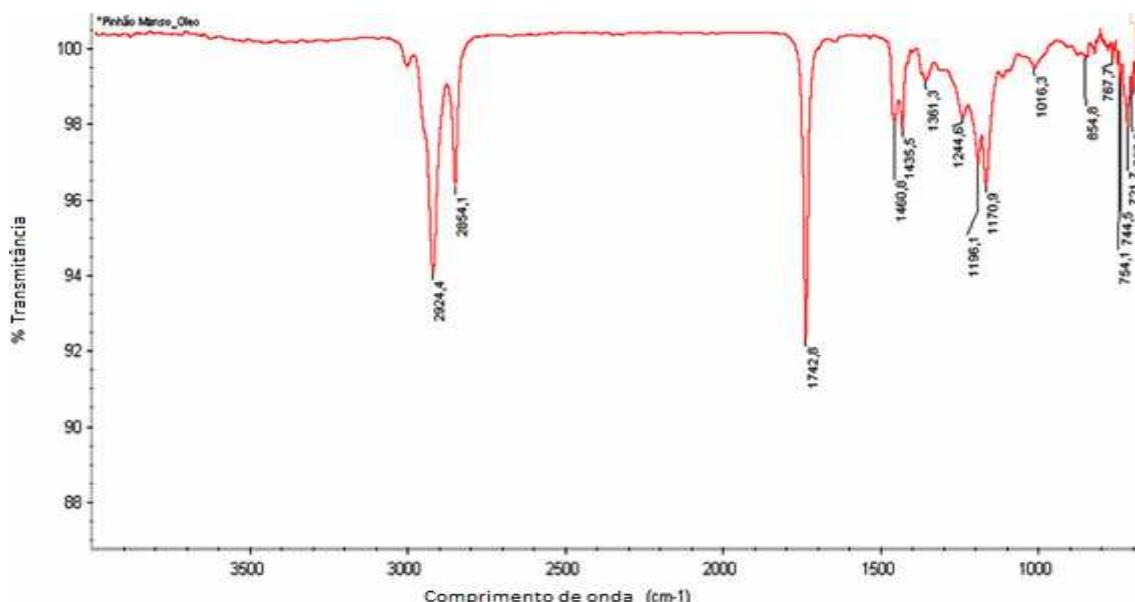


FIGURA 2 - Espectro de absorção na região do infravermelho do biodiesel de pinhão manso.

Interpretando-se o espectro obtido, observa-se que:

De acordo com SOUZA (2010), o biodiesel deve apresentar os seguintes grupos: carbonila de éster (1740 e $1163\text{-}1172\text{ cm}^{-1}$), ligação C-H (2925 - 2855 cm^{-1}) de alcanos, e ligação C-H₂ (720 cm^{-1}) de alcanos.

A ausência de bandas na região de 3100 e 3500 cm^{-1} demonstra a não ocorrência da deformação axial de grupos hidroxila (O-H). Esta é uma verificação importante, pois comprova que o biodiesel não está contaminado com álcool, glicerol ou água (SOUZA, 2010).

Com base nos valores acima foi constatado que o biodiesel produzido realmente se caracteriza como uma mistura de éster. A ocorrência dos comprimentos de onda nos valores $1742,8$ e $1170,9\text{ cm}^{-1}$ comprovam a existência da ligação C=O (carbonila). Os grupos C-H e C-H₂ também foram observados, e seus comprimentos de onda $2924,4$ e $2854,1\text{ cm}^{-1}$ para o grupo C-H e $721,7\text{ cm}^{-1}$ para o grupo C-H₂ estão de acordo com outros trabalhos (MILLI et al., 2010; SOUZA, 2010).

CONCLUSÕES

Por meio deste estudo foi possível identificar, utilizando o DCCR, quais variáveis mais influenciaram durante a neutralização do óleo de pinhão manso e suas faixas de operação, sendo elas: porcentagem da quantidade molar de base em excesso (3,4 a 5 %) e a temperatura (48,5 a 50 °C).

O biodiesel, a partir do óleo neutralizado, foi produzido por transesterificação em rota metílica com catálise alcalina. Este biodiesel foi qualificado utilizando-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho, onde identificou-se a banda forte da deformação do grupo C=O do éster metílico, confirmando assim a conversão do óleo em biodiesel, a boa lavagem e a boa secagem do produto final.

REFERÊNCIAS

CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C.N., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. **Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties.** 2001. p. 65 –71.

ESTATCAMP: ACTION software livre. Versão 2.4. São Carlos - SP, 1997. Disponível em<<http://www.estatcamp.com.br/empresa/software-action#in>>. Acessoem: 05 ago. 2012.

GOODRUM, J.W. Volatilityandboiling points of biodiesel from vegetable oil sandtallow. **Biomass Bioenergy**, 2002, v.22, p. 205-211.

GONÇALVES, A.; SOARES, J.; BRASIL, A. N.; NUNES, D. L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel.** 3º Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. Brasília, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel.** São Paulo, 2006.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D. Estudo do processo de refino do óleo de pescado. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 2001, 60(1):p 23-33.

MILLI, B. B.; GRIPA, C. D.; SIMONELLI, G.; DEMONEL, G. S. **Produção de Biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal.** Trabalho de conclusão de curso. FAACZ, Aracruz, 2010.

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; ANDRADE, M. H. C. **Neutralização do óleo da polpa da macaúba.** Artigo do 7º congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleo, gorduras e Biodiesel. Belo Horizonte, 2010.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 2. ed. São Paulo: Caso do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

SOUZA, L. T. A. **Síntese enzimática de *jatrophacurcas* pela rota etílica.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ZANETTE, A. F. **Estudo da Transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos.** Dissertação de mestrado. Toledo, Paraná, 2010.

ZUMACH, F. C., STINGUEL, L., MOTTA, V. C. N., SIMONELLI, G. Determinação das variáveis que afetam a neutralização do óleo de pinhão manso. **Encyclopédia Biosfera.**, v.8, p.2257 - 2266, 2012.