

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO [2HEA][Hx] COMO COSSOLVENTE

Monique Eva de Jesus Trindade¹; Isis Angelica Gomez Gutierrez^{1,*}; George Simonelli¹; Silvana Mattedi¹; Luiz Carlos Lobato dos Santos¹; Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato²

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

²Escola de Engenharia, Arquitetura e TI, Universidade Salvador

*E-mail para contato: misis1901@gmail.com

Resumo: Líquidos iônicos (LIs) são largamente utilizados em diversos processos, devido às suas propriedades como favorecimento de solubilização de substâncias orgânicas, baixa tensão superficial e baixa volatilidade. Na produção de biodiesel, normalmente emprega-se quantidades consideráveis desse composto na reação como catalisadores, o que pode ser inviável devido ao seu alto custo. Os LIs possuem características tensoativas e ao ser acrescentados em uma mistura reacional como cossolvente podem melhorar a miscibilidade entre as fases melhorando consequentemente a taxa de reação. Dessa forma, este estudo avalia a utilização do líquido iônico hexanoato de 2-hidroxiethyl amônio ([2HEA][Hx]) como cossolvente na reação de transesterificação de óleo de soja em biodiesel utilizando a mistura de metanol e etanol, com objetivo de aproveitar as boas propriedades de dissolução de óleos vegetais do etanol e facilidade das condições de reação do metanol. A pesquisa preliminar apresentou um resultado promissor, indicando que o uso de pequenas quantidades de cossolvente (2 % m/m) favorece o aumento do rendimento em 4,28 %, quando comparado sem a adição de LI, alcançando 92,36 % em massa de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Transesterificação, Catálise Alcalina, Líquido Iônico, Cossolvente.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da demanda global de combustíveis e energia e o uso indiscriminado de seus derivados, proveniente de fontes não renováveis, favorece a emissão de gases de efeito estufa que ocasionam as mudanças climáticas e aumentam o aquecimento global. No marco da necessidade de preservação de meio ambiente, foca-se em procurar fontes alternativas de energia limpa, seguras, ambientalmente amigáveis, renováveis e sustentáveis no tempo, para tentar minimizar os efeitos das mudanças climáticas, diminuindo a dependência de recursos fósseis e diversificando assim a matriz energética global (Guan et al., 2016; Ma et al., 2016).

Os bicompostíveis possuem potencial para colaborar com o suprimento da demanda energética por combustíveis. Segundo os dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis (ANP), o Brasil é considerado pioneiro mundial no uso de

bicombustíveis, 18 % dos combustíveis consumidos provém de fontes renováveis (ANP, 2018).

O processo de produção mais comumente utilizado para obtenção de biodiesel de alta qualidade na atualidade corresponde a transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais, o qual consiste em uma reação de triglicerídeos com álcool em presença de catalisador homogêneo ou heterogêneo, para obter ésteres alquílicos e glicerol como subproduto (Guan et al., 2016).

O tipo de álcool escolhido para o processo influencia tanto na cinética, quanto no rendimento obtido. Tipicamente, são usados álcoois de cadeias curtas, sendo o metanol o mais comum. Isto se deve à suas propriedades físico-químicas, baixo custo, condições de reação moderadas e fácil separação de fases. No entanto, o metanol possui alta toxicidade, provém principalmente de fontes fósseis e os ésteres metílicos gerados não podem ser considerados como totalmente renováveis (Verma e Sharma, 2016).

Embora o etanol seja atualmente mais caro, apresenta vantagens de ter um poder de dissolução muito superior em óleos vegetais e baixa toxicidade em comparação ao metanol, tem melhores propriedades combustíveis e desempenho para ignição com segurança, podendo ainda ser obtido a partir de fontes agrícolas. Os ésteres etílicos obtidos são considerados verdes do ponto ambiental, além disso, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo.

Entre suas desvantagens se tem que o acionamento da etanólise procede mais lentamente, isso se deve principalmente ao impedimento estérico da cadeia de carbono mais larga. As emulsões formadas com a presença de etanol são mais estáveis, o que complica a separação e, conseqüentemente, a purificação dos produtos (Avhad e Marchetti, 2015).

As vantagens dos dois tipos de álcoois podem ser aproveitadas e conjugadas através da mistura de ambos, minimizando assim as complicações técnicas ou ambientais que cada um representa, tendo-se reportado bons efeitos sinérgicos desta mistura como agente de troca de éster (Ma, et al., 2016).

Com o intuito de melhorar o rendimento na produção do biodiesel, temperatura, diminuir o tempo de reação, custos pelos métodos tradicionais e de algumas propriedades combustíveis, recentemente, a utilização de cossolvente tem surgido como uma forma de

melhorar a solubilidade entre o álcool e o óleo, via sistema de reação homogêneo.

O cossolvente é uma substância que favorece a dissolução dos reagentes e o catalisador (Encinar, Pardal e Sanchez, 2016). A principal função dos cossolventes é basicamente diminuir a tensão interfacial entre dois líquidos não-miscíveis e a energia livre do sistema, desta forma a solubilidade entre reagentes é melhorada.

Os líquidos iônicos são sais orgânicos formados por combinações de cátions (orgânicos) e ânions (orgânicos e inorgânicos). Esses compostos são líquidos até a temperatura de 100 °C, ambientalmente amigáveis, não-voláteis, possuem fácil dissolução em compostos orgânicos e inorgânicos, além de possuírem alta condutividade térmica e iônica e excelente estabilidade química e térmica. Os LIs têm sido estudados como catalisadores na produção de biodiesel, porém os custos associados pelas quantidades requeridas para os processos são consideráveis (Muhammad et al., 2015; Troter et al., 2016).

O presente estudo tem o objetivo de testar o desempenho do hexanoato de 2-hidroxietil amônio, [2HEA][Hx], como cossolvente, no meio reacional da transesterificação alcalina de óleo de soja usando mistura metanol/etanol e avaliar se há melhoria no rendimento em massa da produção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Para este trabalho, utilizou-se óleo de soja Soya[®], metanol (Synth, pureza de 99,8%), etanol (Anidrol, pureza de 99,5%), hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich, pureza de 85%), o líquido iônico hexanoato de 2-hidroxietil amônio ([2HEA][Hx]), cedido pelo Laboratório de Termodinâmica Aplicada da UFBA, cuja massa específica, viscosidade cinemática e tensão superficial a 60°C são 1000,3 kg.m⁻³, 108,61 mm².s⁻¹ e 27,1 mN/m, respectivamente.

2.1. Caracterização do óleo de soja

Para a determinação dos parâmetros de qualidade do óleo de soja foram realizados quatro ensaios. É sabido que em uma reação de transesterificação alcalina existem limitações para a utilização de matérias-primas contendo elevado teor de ácidos graxos livres e água nos reagentes.

O índice de acidez foi determinado por titulação volumétrica, baseado no método ABNT NBR 11115, para o teor de umidade se usou o método

gravimétrico, da ANVISA (2008). As análises de massa específica e a viscosidade cinemática foram realizadas através do Viscosímetro SVM 3000, baseado nos métodos ASTM D4052 e ASTM D445, respectivamente.

2.3. Reação de transesterificação

As reações foram realizadas em escala de bancada, com um condensador de refluxo acoplado a um balão de fundo chato e, este por sua vez, foi colocado sobre uma placa de agitação com aquecimento. Foram realizados dois ensaios, um isento de [2HEA][Hx] e outro com 2% de [2HEA][Hx] em relação a massa de óleo. A mistura reacional foi preparada utilizando 100 g de óleo de soja, os quais foram colocados em um balão de fundo chato. Em seguida, foi preparada uma mistura com razão molar álcool/óleo de soja de 9:1, proporção metanol / etanol de 80:20 (v/v), 30 minutos de reação, 60 °C de temperatura e 1,5 % de catalisador (KOH) em relação a massa de óleo com agitação constante.

Ao término da reação, o produto foi transferido para um funil de separação, na qual após 24 horas de decantação, retirou-se o glicerol e, foram efetuados quatro ciclos de lavagem com água destilada a 80 °C para remover o excesso de álcool, o catalisador, o líquido iônico e o resto de glicerol ainda presentes na fase rica em biodiesel. Finalmente, o biodiesel produzido foi colocado em estufa durante 2 horas a uma temperatura de 105 °C, uma vez retirado da estufa, o produto final ou biodiesel seco foi usado para determinar o rendimento mássico a partir da Equação 1.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\text{Massa de Biodiesel (g)}}{\text{Massa de óleo (g)}} * 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram os resultados, sinalizados como parâmetros de qualidade para o óleo de soja, nas temperaturas de 20 °C e 40 °C. Pode-se observar que os valores cumprem com as normas respectivas estabelecidas na ANVISA. Isto era esperado considerando que o óleo em estudo foi previamente processado até atingir as especificações de óleo comestível.

Tabela 1 – Caracterização físico-química do óleo de soja Soya®

| Ensaio | Análise | Desvio Padrão | Método | Limite Máximo Permitido | |
|---|---------|---------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| Índice de Acidez (mgKOH.g ⁻¹) | 0,28 | 0,01 | ABNT NBR 11115 | 0,60 | ANVISA RDC n° 270/2005 |
| Umidade (%) | 0,09 | 0,03 | ANVISA (2008) | 0,10 | ANVISA IT n° 49/2006 |
| Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹) | 31,06 | 0,02 | ASTM D445 | - | - |
| Massa Específica a 20°C (g.cm ⁻³) | 0,920 | 0,001 | ASTM D4052 | - | - |

O cumprimento das normas ANVISA RDC n° 270/2005 e ANVISA IT n° 49/2006 se traduz em valores abaixo do limite máximo aceitável para o de índice de acidez e umidade. Valores elevados de índice de acidez e umidade favorecem a ocorrência de saponificação. A presença de água na transesterificação favorece a hidrólise de triglicerídeos em ácidos graxos livres, que na presença de um catalisador alcalino leva à formação de sabão no meio reacional (Encinar, Pardal e Sanchez, 2016). A qualidade do óleo está intrinsecamente associada à estabilidade oxidativa do biodiesel a ser produzido.

A Fig.1 mostra o efeito da concentração mássica de líquido iônico no rendimento de biodiesel produzido com 30 min de reação. A adição do [2HEA][Hx] ao meio reacional aumentou o rendimento mássico. No primeiro teste, na ausência de LI, foi obtido um rendimento de 88,57 % . Com a adição de LI, foi obtido um rendimento de 92,36%.

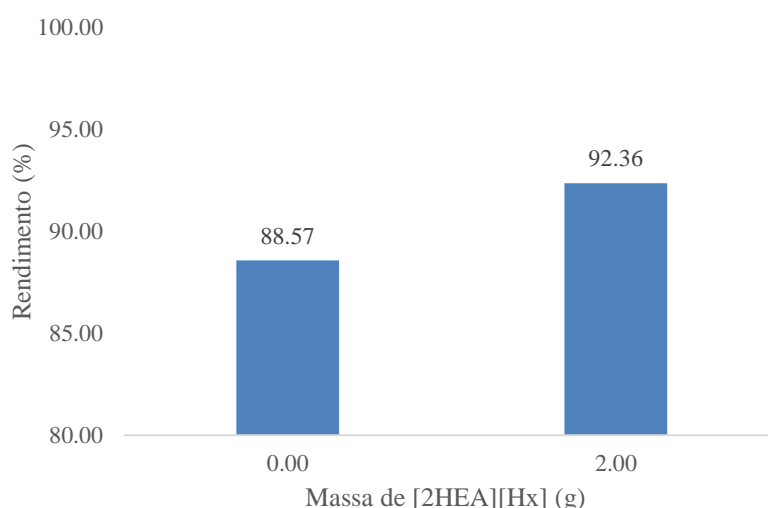


Fig. 1. Rendimento de biodiesel com adição de [2HEA][Hx] em 30 minutos de reação.

O líquido iônico pode atuar como catalisador ou como cossolvente na síntese de biodiesel. Na mistura reacional em estudo, em

presença de um catalisador alcalino, ele reage como cossolvente, aumentando a miscibilidade entre fases e vencendo as limitações da transferência de massa óleo / álcool, o qual é o princípio do método do cossolvente (Troter et al., 2016; Roosta e Sabzpooshan, 2016). Como consequência houve um aumento na taxa de produção consideravelmente maior em comparação com o sistema isento de cossolvente.

4. CONCLUSÃO

O desempenho do LI, neste estudo, foi significativo para a melhora do rendimento mássico da transesterificação alcalina do óleo de soja usando uma mistura metanol/etanol. A adição de 2 % (m/m) de [2HEA][Hx] no meio reacional aumentou o rendimento mássico em biodiesel produzido em 4,28 %. O maior rendimento em massa foi de 92,36 % utilizando 2 % (m/m) de LI, 30 minutos de reação, razão molar álcool:óleo de 9:1, proporção metanol/etanol 80:20 (v/v), 1,5 % (m/m) de KOH, temperatura de 60 °C e agitação constante. Para trabalhos futuros, pretende-se otimizar por meio de planejamento experimental as condições reacionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Processo 306640/2016-3).

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 11115. Insumos – Substâncias Graxas – Determinação do Índice de Acidez. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 09 jul. 2018.

ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D445-17a, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Dynamic Viscosity), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma abordagem sobre os

ensaios físicos e químicos. Gerência Geral de Cosméticos. 2.Ed, Brasília, 2008. p. 120.

AVHAD, J.; MARCHETTI, M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S.l.], V 50, n 1, p. 696 – 718. 2015.

ENCINAR, J.; PARDAL, A.; SANCHEZ, N. An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. *Fuel*, [S.l.], V 166, n 1, p. 51-58. 2016.

GUAN, Q.; SHANG, H.; LIU, J.; GU, J.; LI, B.; MIAO, R.; CHEN, Q.; NING P.. Biodiesel from transesterification at low temperature by $AlCl_3$ catalysis in ethanol and carbon dioxide as co-solvent: Process, mechanism and application. *Applied Energy*, [S.l.], V 164, n 1, p. 380-386. 2016

MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, L.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y.. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Energy*, [S.l.], V 107, n 1, p. 523-531. 2016.

MUHAMMAD, N.; ELSHEIKH, Y. A.; MUTALIB, M. I. A.; BAZMI, A. A.; KHAN, R. A.; RAFIQ, S.; MAN, Z.; KHAN, I.. An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions. *J. Ind. Eng. Chem*, [S.l.], V 25, n 1, p. 1-10, 2015.

ROOSTA, A.; SABZPOOSHAN, I. Modeling the effects of co-solvents on biodiesel production. *Energy*, [S.l.], V 186, n 1, p. 779-789. 2016.

TROTER, D. Z.; TODOROVIĆ, Z. B.; ĐOKIĆ-STOJANOVIĆ, D. R.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B.. Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S.l.], V 61, n 1, p. 473-500. 2016.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. *Fuel*, [S.l.], V 180, n 1, p. 164-174. 2016.