



IBP253_06

**A UTILIZAÇÃO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A REDUÇÃO
DO CONSUMO DE CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**
Eduardo Goldani¹, Luis Alcides Brandini De Bonis²

IBP253_06

**A UTILIZAÇÃO DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A REDUÇÃO DO CONSUMO DE
CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**
Eduardo Goldani¹, Luis Alcides Brandini De Boni²

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

A partir da crise energética diversos combustíveis alternativos têm sido estudados com o objetivo de substituir o petróleo como único insumo energético para os motores de combustão interna. Nesse quesito aparece o biodiesel, um produto biodegradável, renovável e que obedece ao ciclo de carbono. O processo químico comumente empregado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, na qual um óleo vegetal triglicéridico como o óleo de soja, por exemplo, reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (NaOH ou KOH, por exemplo) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina. Uma das técnicas utilizadas para a determinação da quantidade de catalisador que será utilizada na reação é a titulometria baseada em indicadores colorimétricos. Com a utilização da análise potenciométrica, através da construção de um eletrodo feito com materiais recicláveis e com tecnologia 100% nacional, a quantidade de catalisador utilizada na reação pode ser reduzida em até 30%, além de propiciar um aumento na precisão do método, fato igualmente possibilitado através deste novo tratamento. Com isso, consegue-se reduzir os custos produtivos e também quantidade de resíduos gerados, caracterizando-se como um processo menos impactante ao meio ambiente.

Abstract

From the energy crisis, many alternative fuels have been studied with the objective to substitute the petroleum as only source of energy for engines of internal combustion. In this question biodiesel appears as a biodegradable and renewable product that it obeys the carbon cycle. The chemical process used for the production of biodiesel is the transesterification reaction where a vegetal oil, as the soy oil, for example, reacts with an alcohol (methanol or ethanol) in the presence of a catalyst (NaOH or KOH, for example) to form mainly alkyl monoesters (biodiesel) and glycerin. One of the techniques used for the determination of the amount of catalyst that will be used in the reaction is the colorimetric titration based on chemical pointers. The construction of an electrode made with recycled materials with 100% national technology has made possible to do potentiometric analysis. As it, the amount of catalyst used in the reaction can be reduced up to 30%, besides propiciate an increase in the precision of the method, fact equally made possible through this new treatment. With this, it's possible to reduce the productive costs and amount of residues generated, characterizing itself as a less aggressive process to the environment.

1. Introdução

Segundo Boccardo (2004), a partir da crise de energia, ocorrida em 1973, diversos combustíveis alternativos têm sido estudados com o objetivo de substituir o petróleo como único insumo energético para os motores de combustão interna, sejam eles automotivos ou industriais. No início, os estudos desse tipo eram realizados com o intuito de obter

¹ Especialista, Químico Industrial - PUCRS

² Mestrando, Químico – PUCRS

fontes alternativas seguras para o fornecimento de combustíveis. Entretanto, com o passar dos anos e sem perder de vista o propósito original, a principal motivação para esses estudos foi modificada em função da necessidade de se resolver um problema que demandava soluções mais imediatas – a redução das emissões poluentes regulamentadas produzidas pelos motores, visando atingir os padrões estabelecidos por normas ambientais que se tornavam cada vez mais exigentes. De acordo com Oliveira (2001), nos últimos anos a preocupação com o aquecimento global do planeta e a decorrente necessidade de diminuir os níveis de CO₂ na atmosfera tornaram-se mais uma motivação importante para as pesquisas sobre combustíveis alternativos.

Para Gelbard et al (1995), fora essas qualidades que o biocombustível apresenta, ainda se pode utilizar o principal subproduto da reação de obtenção, a glicerina, como matéria-prima para a indústria de saponificação ou, então, tratá-la para disposição como matéria orgânica e fonte de nutrientes na agricultura, além de se conseguir recuperar parte do álcool adsorvido para remeter de volta ao processo.

Segundo Meher et al (2004) e Haas et al (2000), o processo químico comumente empregado para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, na qual um óleo vegetal triglicéridico como, por exemplo, a soja, mamona, etc. reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino, sendo os mais utilizados o NaOH e o KOH) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos (biodiesel) e glicerina residual (Figura 1).

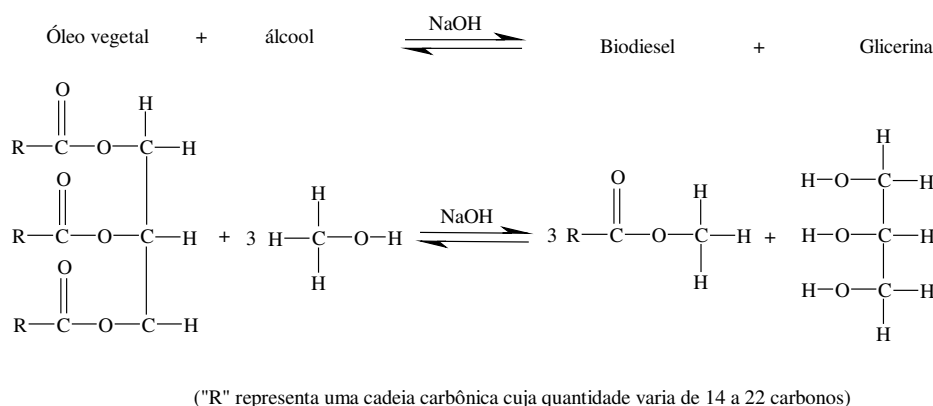


Figura 1. Reação de transesterificação

2. Materiais e Métodos

Segundo o trabalho de De Boni e Goldani (2005), o método mais utilizado para a determinação da quantidade de catalisador a ser utilizado na reação de transesterificação para a produção de biodiesel é a titulação baseada em indicadores colorimétricos.

A titulação potenciométrica, apesar de ser mais precisa, não é aconselhável pelo fato dos eletrodos oferecidos no mercado possuírem ponte salina de porcelana, que é obstruída pelas moléculas de óleo deixando o eletrodo inutilizável, fato que pode também ser explicado pela adsorção do óleo nas paredes do eletrodo.

Para solucionar este problema, foi desenvolvido um eletrodo composto por um tubo de vidro, duas rolhas devidamente perfuradas, dois fios de cobre e duas tiras metálicas, sendo uma de cobre e outra de alumínio, de dimensões aproximadamente iguais a 1,5 x 2,5 x 0,1 cm (Figuras 2 e 3).

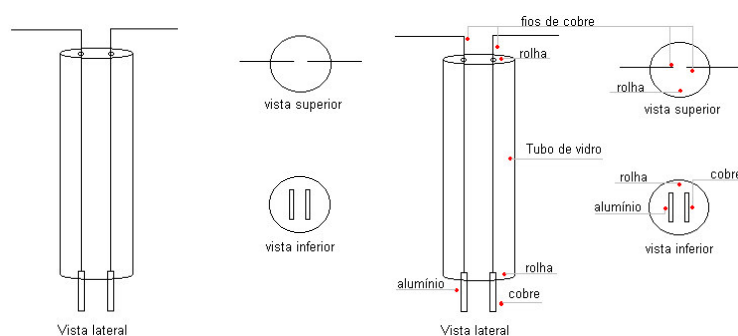


Figura 2. Esquema do eletrodo construído

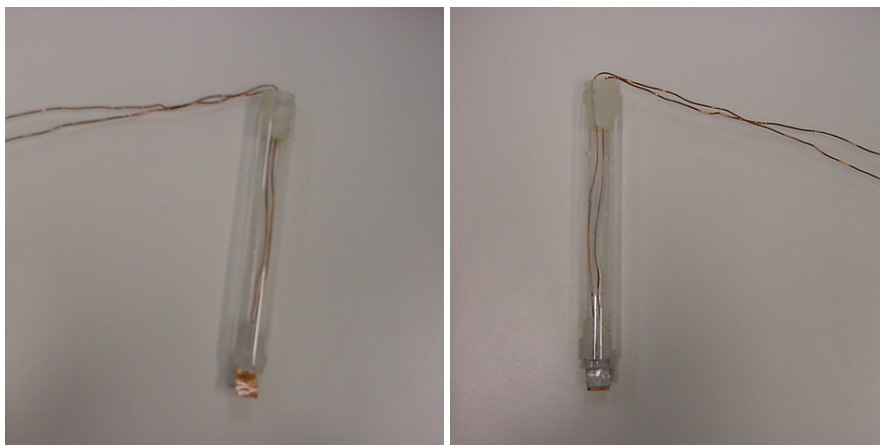


Figura 3. Vista lateral esquerda e direita, respectivamente, do eletrodo construído

A parte inferior do eletrodo (parte onde se encontram as tiras de alumínio e cobre) fica imersa na solução a ser titulada. Na parte superior, existem dois fios de cobre que precisam estar devidamente lixados. Neles, são conectados os “jacarés” que ligam o eletrodo ao voltímetro (Figura 4).



Figura 4 - Montagem da titulação durante uma calibração do eletrodo

A titulação potenciométrica de óleos para a produção de biocombustíveis é muito mais precisa que a titulação tradicional com o uso de indicadores, pois através da titulação tradicional não podemos ver o ponto de equivalência (p.e.) com exatidão, isto é, podemos apenas observar quando a reação já passou do p.e., e isto implica na adição de mais catalisador do que o mínimo necessário para que a reação ocorra, resultando em um percentual maior de subproduto (glicerina impura). A quantidade de catalisador a ser utilizado na reação é muito imprecisa, pois o pH do óleo que vai reagir pode variar de 7,5 até 12 no caso de indicadores colorimétricos. Os dados obtidos da titulação potenciométrica (Tabela 1) de uma amostra indicam com clareza o ponto de equivalência (Gráfico 1). Neste caso, a condutividade informa que o pH é aproximadamente igual a 7,0 (12,5mL – 456mV) e determina a quantidade mínima de catalisador a ser adicionada.

Tabela 1. Medidas condutimétricas de uma titulação potenciométrica

Volume (mL)	Condutividade (mV)	p(mV)	Derivada 1ª	Derivada 2ª	Volume (mL)	Condutividade (mV)	p(mV)	Derivada 1ª	Derivada 2ª
0	506	-2,7	-5,42	-5,41	7,5	563	2,75	0,01	0
0,3	525	2,72	-0,01	-0,02	8,0	572	2,76	0,01	-0,06
0,5	509	2,71	-0,03	0,03	8,6	582	2,76	-0,05	0,04
0,8	470	2,67	-0,01	-0,01	9,0	520	2,72	-0,01	0
1,0	460	2,66	-0,02	0,01	9,5	504	2,70	-0,01	0
1,3	438	2,64	-0,01	0,01	10,0	490	2,69	-0,02	0,02
1,5	430	2,63	0	0	10,5	473	2,67	0	-0,01
1,8	429	2,63	0	0	11,0	473	2,67	-0,01	0,01
2,0	430	2,63	0	0	11,5	460	2,66	-0,01	0,01
2,3	432	2,64	0	0	12,0	454	2,66	0	-5,3
2,5	432	2,64	0	0	12,5	456	2,66	-5,3	5,37
2,8	437	2,64	0	0	13,0	438	-2,64	0,07	0,08
3,0	438	2,64	0	0	14,0	510	-2,71	-0,02	-0,02
3,3	442	2,65	0	0	14,5	490	-2,69	0	-0,02
3,5	446	2,65	0	0	15,5	488	-2,69	0,02	0,01
3,8	449	2,65	0,01	0	20,0	512	-2,71	0,01	0,02
4,0	455	2,66	0,01	0	22,5	527	-2,72	-0,01	-0,05
4,3	461	2,66	0,01	0	23,5	516	-2,71	0,04	0,02
4,6	468	2,67	0,01	0,02	29,0	566	-2,75	0,02	0,03
5,0	478	2,68	0,3	-0,02	35,0	589	-2,77	-0,01	-0,01
5,5	510	2,71	0,01	0	40,0	577	-2,76	0	0,01
6,0	525	2,72	0,01	0	45,0	583	-2,77	0	2,76
6,5	540	2,73	0,01	-2,76	50,0	578	-2,76	-2,76	-2,76
7,0	556	2,75	-2,75	2,75					

Legenda: Derivada 1ª e Derivada 2ª = métodos de determinação do ponto final da titulação; p(mV) = logaritmo da condutividade;

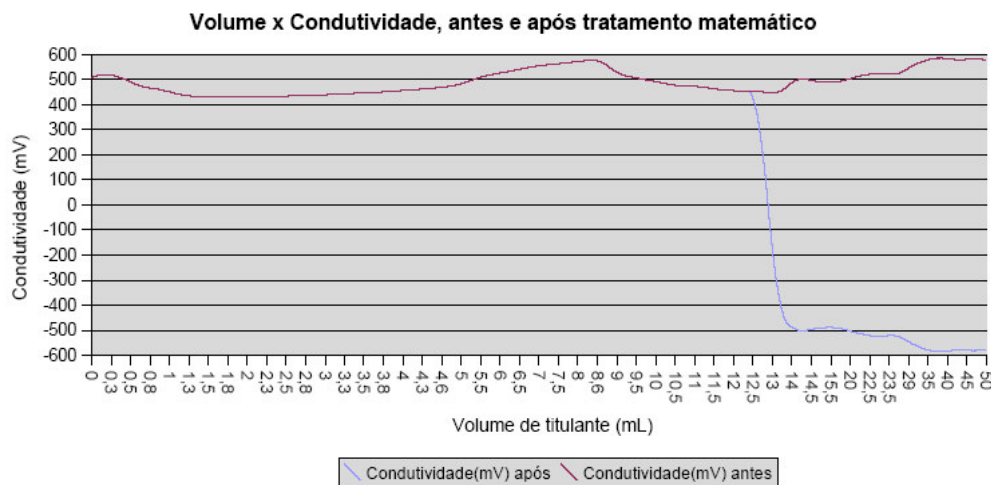


Gráfico 1. Demonstração do ponto de equivalência antes e após o tratamento matemático

A titulação do óleo foi realizada através da seguinte seqüência de procedimentos. Em um béquer de 250mL, foram adicionados 50mL de isopropanol e 5mL do óleo a ser titulado (amostra representativa). Em seguida, foi efetuada a titulação, gota-a-gota, com a solução de NaOH 0,0250M. A titulação foi feita sob agitação constante. Após a adição de cada gota é preciso esperar que o sistema estabilize, notando que o sistema está estável quando os valores apresentados no *display* do voltímetro não variam. A adição de volume pode ser realizada em intervalos de 0,3mL até cerca de 20mL. A partir de 20mL, é possível adicionar em intervalos de 2,50mL até 30mL e, a partir dos 30mL, pode-se realizar a adição do NaOH em intervalos de 5mL. Os valores obtidos são, posteriormente, transferidos para uma planilha

eletrônica, onde é feita a requisição do gráfico correspondente, Condutividade (mV) x Volume (mL), e o tratamento matemático adequado. Pelo fato da área sensível do eletrodo ser muito grande, os volumes adicionados ao béquer foram multiplicados por 5, pois a área sensível do eletrodo precisa estar totalmente submersa na solução. Desta forma, o resultado precisou posteriormente ser dividido por 5 para que fosse possível efetuar os demais cálculos. Com isso, o p.e., determinado em 9,5mL, teve que ser dividido por 5, tornando-se igual à 1,9mL. Tal valor confere com resultados estudados anteriormente e obedece às leis ponderais de Lavoisier, Proust, Dalton e de Richter-Wenzel, assim como princípios das leis volumétricas de Gay-Lussac e Avogadro.

Então, com o aumento da precisão da titulação se reduz a quantidade de catalisador a ser adicionado na reação e procede-se com o uso da seguinte equação empírica (1):

$$m = 3,5 + X, \quad (1)$$

onde m = massa de NaOH que será adicionada ao etanol ou metanol para gerar ânion reativo; 3,5 é um valor médio arbitrário de NaOH que é utilizado para reagir com os ácidos graxos de óleos virgens e X = quantos mililitros de NaOH foram utilizados na titulação. Pelo exemplo, tem-se $m = 3,5g + 1,9mL \rightarrow m = 5,4g$ de NaOH. Esta é a massa mínima de NaOH que deve ser adicionada ao etanol para gerar o etóxido de sódio necessário para transformar 1 litro de óleo de fritura em biodiesel. A concentração do NaOH é ajustada de modo que 1mL de NaOH represente 1g de NaOH, para simplificar os cálculos. Note que, quanto mais usado ou mais ácido for o óleo, maior será a quantidade de catalisador necessária para o andamento da reação.

3. Conclusões

Neste trabalho pôde-se comprovar que, ao fazer uma mudança na tecnologia da análise com a construção de um eletrodo alternativo, os resultados obtidos foram satisfatórios, ou seja, esta técnica apresenta diversos aprimoramentos ou vantagens em relação às técnicas tradicionais de produção do biodiesel. Destacam-se os seguintes itens, dentre outros:

- a) Toda a tecnologia e procedimentos de produção foram desenvolvidos no Brasil e isto garante facilidade de assistência técnica e consultoria para treinamento de pessoal;
- b) A maior precisão e exatidão dos resultados das titulações acarretam em uma produção de resíduos muito menor do que nos processos tradicionais;
- c) Economia média de até 30% no consumo de catalisador;
- d) Não é necessário importar qualquer componente do sistema de titulação;
- e) Qualquer técnico com um conhecimento básico pode consertar o eletrodo. Desta forma, uma linha de produção instalada em qualquer parte do Brasil não sofre interrupções de produção ou perda de qualidade dos produtos por ter que esperar que peças de reposição sejam importadas;
- f) Menor quantidade geral de resíduos produzida durante a fabricação do biodiesel, ou seja, produção mais limpa;
- g) A glicerina bruta gerada como subproduto do biodiesel é mais pura, pois, após a reação, o catalisador tende a se depositar na fase inferior do reator, junto com a glicerina. Como é adicionado menos catalisador, a glicerina é mais pura;
- h) As águas de lavagem do produto final necessitam de menos tratamento químico (neutralização) para serem descartadas;

4. Referências

- BOCCARDO, R.C.; Panorama Atual do Biodiesel. Programa Brasileiro de Formação em Motores e Combustíveis, PUC-PR, CEFET-PR, UFPR, UFSC, 2004.
- DE BONI, L.A.B., GOLDANI, E. Titulação Potenciométrica de Óleos/Gorduras para a Produção de Biodiesel. Prêmio Petrobrás de Tecnologia, 2005.
- GELBARD, G., BRE`S., O., VIELFAURE-JOLY, F. J. Am. Oil. Chem. Soc. 72 (1995).
- HAAS, M.J., BLOOMER, S., SCOTT, K., 2000. Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock. J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (4), 373–379.

- MEHER, L.C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S.N. Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi 110016, India.
- OLIVEIRA, L.B. 2001. Biodiesel – Combustível limpo para o transporte sustentável *in* RIBEIRO, S.K (coord). Transporte Sustentável: alternativas para ônibus urbanos. COPPE/UFRJ.