

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA A REDUÇÃO DA ACIDEZ DE BIOCOMBUSTÍVEIS – EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO

A. A. MANCIO¹, E. S. PAMPOLHA JUNIOR², M. E. C. CORDEIRO², N. T. MACHADO³

¹ Universidade Federal do Pará, Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA)

² Universidade Federal do Pará, Discente da Faculdade de Engenharia Química

³ Universidade Federal do Pará, Docente da Faculdade de Engenharia Química
e-mail para contato: dedeiamm@yahoo.com.br

RESUMO - Os biocombustíveis gerados por craqueamento termocatalítico têm quantidade substancial de ácidos orgânicos, principalmente, ácidos carboxílicos. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo principal investigar três variáveis (temperatura, solvente e teor de água no solvente) importantes na extração líquido-líquido como um processo alternativo para reduzir a acidez de biocombustíveis ácidos gerados por craqueamento termocatalítico, visando a prevenção de corrosão durante o processamento. A acidez dos biocombustíveis foi determinada segundo o método padrão ASTM D974, o qual fornece o Número de Ácidos Totais (NAT). Nos experimentos, um biocombustível com NAT igual a 51,6 mg KOH/g foi submetido a um contato com um solvente adequado (álcool etílico ou álcool isopropílico) para a realização da desacidificação em temperaturas distintas, 25 e 35°C, e cinco teores de água. Os resultados mostram que não houve efeito significativo das temperaturas e que a eficiência do solvente combinado (álcool etílico + água) foi levemente melhor do que o solvente combinado (álcool isopropílico + água) em relação à remoção de AGLs. Os melhores resultados são obtidos com o menor teor de água para ambos os solventes combinados empregados neste estudo, os quais foram utilizados álcool etílico com 10% de água e álcool isopropílico com 20% de água, que conseguiram remover 48% (25°C) e 44% (35°C), respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

O processo de craqueamento de óleos vegetais ou gorduras animais ocorrem em dois estágios sucessivos e distintos. O primeiro estágio, conhecido como craqueamento primário, é caracterizado pela formação de espécies ácidas através da decomposição das moléculas de triglicerídeos que ocorrem através da quebra de ligações C-O dentro da parte glicerídica da cadeia do triglicerídeo. O segundo estágio é caracterizado pela degradação de ácidos produzidos no primeiro estágio levando a formação de hidrocarbonetos com propriedades similares aqueles

produtos do petróleo. Este estágio é chamado de craqueamento secundário (PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009).

Uma desvantagem do craqueamento é a acidez do produto final obtido, devido principalmente à presença dos ácidos carboxílicos na mistura (QUIRINO, 2006). Em alguns casos, o produto final apresenta quantidades significativas de ácidos graxos que elevam a acidez do biocombustível, podendo assim danificar o motor que utiliza derivados de petróleo (PRADO e ANTONIOSI FILHO, 2009). Um exemplo deste fato é apresentado na Tabela 1, onde o índice de acidez foi determinado com o objetivo de avaliar o conteúdo de ácidos graxos presentes nos produtos do craqueamento.

Tabela 1 – Índice de acidez dos produtos obtidos no processo de craqueamento em diferentes condições

Sistema usado	Índice de acidez (mg KOH/g)	Quantidade de catalisador	Índice de acidez (mg KOH/g)
	Biocombustível bruto		Biocombustível bruto
Craqueamento simples	90,8	10% de bauxita	44,6
Craqueamento simples modificado	44,6	20% de bauxita	35,0
Craqueamento fracionado	82,7	30% de bauxita	27,1

Fonte: PRADO e ANTONIOSI FILHO (2009).

Têm-se relatos na literatura de que biocombustíveis foram melhorados por adição de água ou soluções aquosas levemente básicas para neutralizar ou aumentar o pH dos mesmos (ZILNIK e JASBINSEK, 2012). Moens *et al.* (2009) estudaram a neutralização e a estabilização do biocombustíveis produzidos por pirólise rápida e usaram o NAT como uma indicação da mudança na acidez. Eles concluíram que o tratamento do biocombustível bruto com metanol na presença de um catalisador sólido ácido não é um processo eficiente para a neutralização e estabilização dos biocombustíveis brutos. Outras técnicas estão sendo exploradas para reduzir o NAT destes biocombustíveis.

Como certos componentes presentes no biocombustível apresentam pontos de ebulição similares, a destilação não pode ser usada como uma técnica de separação para produzir químicos oxigenados distintos ou frações bem definidas de químicos. A extração por solvente a temperatura ambiente e pressão atmosférica foi sugerida como uma operação unitária promissora para remover os compostos oxigenados dos biocombustíveis (ZILNIK e JASBINSEK, 2012).

WANG *et al.* (2001) investigaram a remoção de ácidos (desacidificação) por extração líquido-líquido em destilado de frações pesadas da indústria de petróleo. Porém, nenhum solvente econômico e adequado foi encontrado, inviabilizando sua aplicação na indústria do petróleo. Os métodos antigos focam principalmente no método álcool-amônia em que foi empregado álcool etílico, álcool isopropílico e assim por diante como solvente e amônia como componente da

desacidificação. A água foi geralmente adicionada para aumentar a massa específica do solvente combinado. Dados da refinaria de petróleo indicam que, quando o índice de acidez da matéria prima é menor do que 0,5 mg KOH/g, o processo de refino por extração líquido-líquido pode tornar o índice de acidez do óleo refinado inferiores a 0,03 mg KOH/g.

Portanto, se os ácidos graxos livres (ácidos carboxílicos) forem removidos dos biocombustíveis, as propriedades de biocombustíveis melhorados estariam muito mais próximas da alimentação de hidrocarbonetos típicos do que o biocombustível original, e assim, o mesmo protocolo analítico aplicado para as alimentações das refinarias de petróleo poderiam ser usadas (OASMAA; ELLIOTT; KORHONEN, 2010).

Neste contexto, o desenvolvimento deste trabalho tem como objetivo principal investigar três variáveis de processo: (1) efeito da temperatura, (2) efeito do solvente e (3) efeito do teor de água no solvente sobre processo de desacidificação através de extração líquido-líquido, a partir do produto líquido orgânico extremamente ácido, obtido por craqueamento termocatalítico de óleo de vegetal realizado em uma planta piloto de craqueamento termocatalítico (FEQ/ITEC/UFGA).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Uma amostra de Produto Líquido Orgânico (PLO) com número de ácidos totais (NAT) igual a 52,63 mg de KOH/g e produzido por craqueamento termocatalítico do óleo de palma em escala piloto foi utilizada para avaliar o processo de desacidificação do PLO através da extração líquido-líquido empregando dois solventes combinados, sendo um destes constituído por uma combinação de álcool etílico (99,5%) e água destilada e o outro composto de álcool isopropílico (99,8%) e água destilada.

2.1. Desacidificação por extração líquido-líquido

Para a realização dos experimentos de desacidificação por extração líquido-líquido, manteve-se constante a razão mássica alimentação/solvente combinado de 1/1 e as seguintes variáveis de processo foram alteradas: (1) temperatura do processo de desacidificação; (2) solvente combinado e (3) teor de água presente nos solventes combinados. Para a realização dos experimentos do presente trabalho, manteve-se constante a razão mássica alimentação/solvente combinado de 1/1.

Efeito da temperatura: com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram selecionadas duas temperaturas diferentes: 25 e 35°C.

Efeito do solvente combinado: com o objetivo de avaliar o efeito do solvente combinado sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram selecionados dois solventes diferentes: álcool etílico e álcool isopropílico. Quantidade de água pré-estabelecida foi adicionada a ambos os solventes a fim de aumentar a massa específica dos mesmos e, dessa

forma, conseguirmos favorecer a formação das duas fases que é fundamental na extração líquido-líquido.

Efeito do teor de água presente nos solventes combinados: com o objetivo de avaliar o efeito do teor de água presente nos solventes combinados sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido, foram preparadas cinco soluções (álcool + água) com teores de água diferentes, tanto para o álcool etílico como para o álcool isopropílico, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Teor de água no solvente combinado empregado em cada experimento

Experimentos	Teor de água no solvente combinado (%)	
	Etanol/Água	Isopropanol/Água
Exp. 1	10	20
Exp. 2	15	25
Exp. 3	20	30
Exp. 4	25	35
Exp. 5	30	40

Após a preparação das soluções (solvente combinado), pesou-se a massa de solvente combinado e a massa de produto líquido orgânico a fim de se ter uma razão mássica de alimentação/solvente combinado de 1/1. Em um vaso agitado de aço inoxidável e encamisado com capacidade de 2L acoplado a um banho ultra-termostático com controle de temperatura, adicionou-se, primeiramente, o produto líquido orgânico e, em seguida, adicionou-se a massa de solvente combinado. Em seguida, agitou-se o material adicionado ao vaso por um período de 60 minutos para que o solvente combinado tivesse um contato adequado com a alimentação. Após o término da agitação, a mistura foi introduzida em um funil de separação e ficou em repouso até alcançar a separação total das fases. Neste estudo, cada experimento permaneceu em repouso por um período de 24 h.

Passada o período de repouso, separou-se a fase leve da fase pesada. A fase leve (refinado) é caracterizada pela presença de PLO desacidificado contendo um pouco de solvente combinado, enquanto a fase pesada (extrato) é caracterizada pela presença de solvente combinado e compostos ácidos extraídos do PLO. Em seguida, determinou-se o número de ácidos totais, conforme o método padrão da ASTM D 974 de ambas as fases, refinado e do extrato.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da temperatura sobre a desacidificação

Duas temperaturas diferentes, 25°C e 35°C, foram empregadas no processo de desacidificação de AGLs, por extração líquido-líquido, a partir de um produto líquido orgânico com número de ácidos totais (NAT) igual a 52,63 mg KOH/g com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura sobre a remoção dos AGLs e, os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4 e Figuras 1 e 2.

Tabela 3 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (etanol + água) a 25 e 35°C

Teor de água (%)	NAT (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
10	26,6901	27,901	48,2349	45,8863
15	27,2636	27,7238	47,1226	46,2300
20	32,763	31,7495	36,4566	38,4222
25	35,8142	37,2489	30,5388	27,7562
30	36,6722	36,8464	28,8747	28,5369

Tabela 4 – Valores de número de ácidos totais (NAT) do refinado para diferentes teores de água no solvente combinado (álcool isopropílico + água) a 25 e 35°C.

Teor de água (%)	NAT (mg KOH/g)		Ácidos removidos (%)	
	25°C	35°C	25°C	35°C
20	29,498	28,5979	42,7890	44,5347
25	30,5361	31,6405	40,7756	38,6336
30	30,4015	33,3865	41,0367	35,2473
35	34,633	41,409	32,8297	19,6877
40	36,9774	35,2255	28,2828	31,6806

A partir dos resultados, observou-se que a remoção dos ácidos é pouco afetada pelas duas temperaturas empregadas no presente trabalho, ou seja, o aumento da temperatura de 25 para 35°C não favorece uma maior remoção dos ácidos graxos livres presentes no PLO.

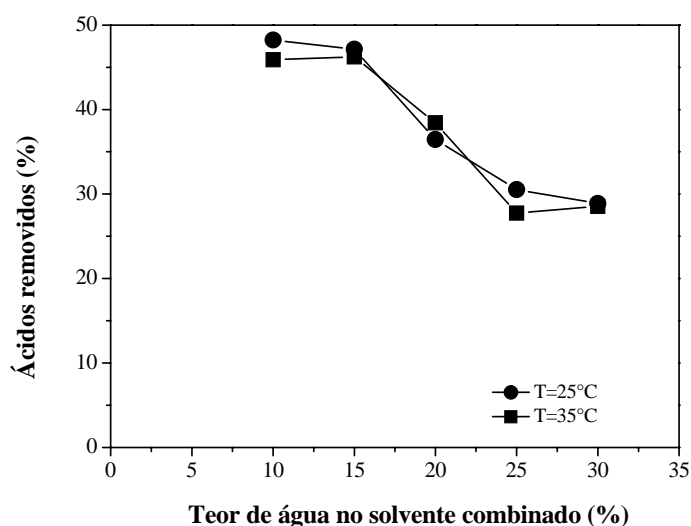


Figura 1 – Efeito da temperatura sobre a remoção de ácidos empregando solvente combinado (álcool etílico + água).

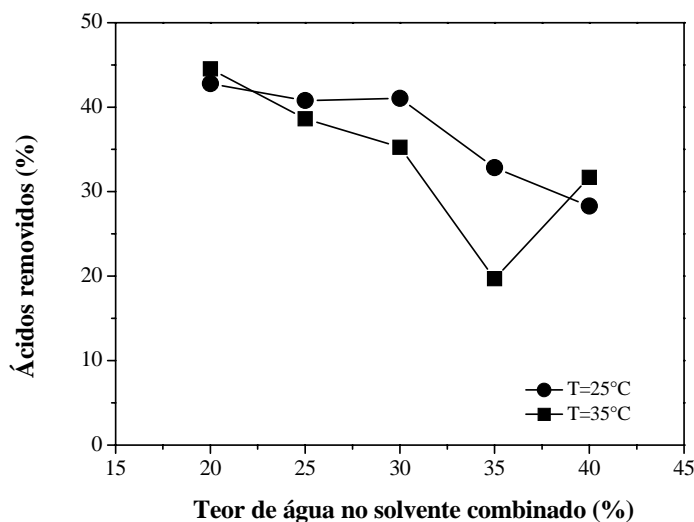


Figura 2 – Efeito da temperatura sobre a remoção de ácidos empregando solvente combinado (álcool isopropílico + água).

3.2. Efeito do solvente combinado sobre a desacidificação

Além do efeito da temperatura também foi investigado o efeito do solvente combinado sobre a desacidificação, em que os resultados também são apresentados nas Tabelas 3 e 4 e Figuras 1 e 2.

Os resultados mostram que o solvente combinado formado por álcool etílico e água foi levemente mais eficiente na remoção dos AGLs presentes em um PLO com número de ácidos totais (NAT) igual a 52,63 mg KOH/g do aquele formado por álcool isopropílico. Apesar da diferença na remoção de AGLs entre um solvente combinado e outro não ter sido significativo, é notável no presente trabalho que a seleção do solvente é de fundamental importância na aplicação da extração líquido-líquido a desacidificação, assim como em outros processos investigados na literatura.

3.3. Efeito do teor de água presente no solvente combinados sobre a desacidificação

O efeito de cinco diferentes teores de água presente no solvente combinado sobre a remoção dos AGLs por extração líquido-líquido também foram estudados e, os resultados são apresentados tanto na Tabela 3 como na Tabela 4, para álcool etílico e álcool isopropílico a 25 e 35°C. Tal efeito também pode ser visualizado através das Figuras 1 e 2.

De acordo com as tabelas e as figuras dispostas acima, observou-se que tanto a 25°C como a 35°C e independente dos solventes empregados no presente trabalho, o teor de água no solvente combinado tem um efeito significativo sobre a remoção dos ácidos graxos livres presente no PLO. Além disso, quanto maior o teor de água no solvente combinado seja álcool etílico ou

álcool isopropílico, menor é a eficiência dos mesmos sobre a remoção dos AGLs, indicando que a quantidade de água deve ser a mínima possível, apenas o suficiente para aumentar a massa específica do solvente a fim de separar as duas fases coexistentes (refinado e extrato) no processo em questão, conforme foi feito por WANG *et al.* (2001).

Os melhores resultados deste estudo foram obtidos quando se utilizou álcool etílico com 10% de água a temperatura de 25°C, condição em que o solvente combinado conseguiu remover um pouco mais de 48% de AGLs e, quando se utilizou álcool isopropílico com 20% de água a temperatura de 35°C, condição em que o solvente combinado conseguiu remover em torno de 44% de AGLs presentes no produto líquido orgânico produzido por craqueamento térmico catalítico de óleo vegetal.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, verificou-se que não houve efeito significativo das temperaturas (25 e 35°C) empregadas sobre o processo de desacidificação por extração líquido-líquido. Além disso, outras variáveis também foram investigadas e constatou-se que a eficiência do solvente combinado (álcool etílico + água) foi levemente melhor do que o solvente combinado (álcool isopropílico + água) em relação à remoção de AGLs. Por último, o teor de água presente no solvente combinado foi a variável estudada que realmente produziu um efeito sobre a remoção dos ácidos graxos livres, pois quando o teor de água no solvente foi elevada, notou-se uma redução na quantidade de AGLs removidos, ou seja, os melhores resultados são obtidos com o menor teor de água para ambos os solventes combinados empregados neste estudo, os quais foram utilizados álcool etílico com 10% de água e álcool isopropílico com 20% de água, que conseguiram remover 48% (25°C) e 44% (35°C), respectivamente.

6. REFERÊNCIAS

FRANK, T. C.; DAHURON, L.; HOLDEN, B. S.; PRINCE, W. D.; SEIBERT, A. F.; WILSON, L. C. *Perry's Chemical Engineer's Handbook - Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment* (Section 15). 8th edition. McGraw-Hill, United States of America, 2008.#

OASMAA, A.; ELLIOTT, D. C.; KORHONEN, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy Fuels*. V. 24, pag. 6548–6554, 2010.

PRADO, C.M.R.; ANTONIOSI FILHO N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. V. 86, pag. 338-347, 2009.

QUIRINO, R.L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja. 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília, 2006.