

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

TRANSESTERIFICAÇÃO DIRETA DE MISCELA DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Samuel Schievano Groppo¹; Naiane Sangaletti.²; Thais M. F. S. Vieira³; Marisa A.B. Regitano d'Arce,³.

Resumo

A miscela rica em óleo obtida a partir da extração do óleo de soja utilizando etanol apresenta características químicas e físicas que permitem a produção de biodiesel por transesterificação direta. Pode ser uma matéria-prima promissora para ignorar o processo de refinação de óleo, reduzindo assim o custo de produção de biodiesel, bem como aumentando a sustentabilidade ambiental do processo, substituindo o solvente por etanol de fonte renovável no processo de extração de óleo. O objetivo deste trabalho foi realizar catálise básica (NaOH) da miscela etanólica de óleo de soja e avaliar a qualidade do biodiesel de acordo com a legislação brasileira. A razão molar 01:12, e NaOH a 0,6% a temperatura de 30 ° C, foram os melhores condições, atingiu 97,2% de rendimento de ésteres de etílicos, e a sua qualidade cumpridos com os parâmetros da especificação biodiesel brasileiras. A miscela rica em óleo provou ser uma matéria-prima tecnicamente viável para a produção de biodiesel, devido à sua reação de alto rendimento sob catálise com base alcalina.

Palavras-chave: biodiesel, ésteres etílicos, solvente de tecnologia alternativa, limpa

ABSTRACT

The rich-in-oil rich miscella obtained from the soybean oil extraction using ethanol shows chemical and physical characteristics that allow production of biodiesel by direct transesterification. It may be a promising raw material for skipping the oil refining process, thereby reducing the biodiesel production cost, as well as increasing the environmental sustainability of the process by replacing the hexane by ethanol from renewable source in the oil extraction process. The aim of this work was to perform alkaline-catalyzed (NaOH) ethanolysis of soybean oil ethanolic miscella and assess the biodiesel quality according to the Brazilian legislation. The molar ratio 1:12, NaOH 0.6% and temperature 30°C were the best conditions, reached 97.2% of ethyl esters yield, and its quality complied with the Brazilian biodiesel specification parameters. The rich-in-oil miscella proved to be a technically viable feedstock for biodiesel production due to its high yield reaction under alkaline-based catalysis.

Keywords: biodiesel, ethyl esters, alternative solvent, clean technology

¹Graduando em Agronomia/ESALQ/USP;

²Doutoranda/CENA/USP, ³Professor Titular/ESALQ/USP

INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel desperta interesse, principalmente pelo benefício ambiental, por ser derivada de fonte renovável e poluir menos que o diesel de petróleo, além de poder substituir totalmente o diesel (SINGH; SINGH, 2010). A via mais utilizada para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação.

O metanol como aceptor de acila é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel pela rápida conversão e altos rendimentos no processo (MENEGHETTI, et al., 2006a), entretanto tem a desvantagem de ser derivado de petróleo e altamente tóxico comparado ao etanol, o qual é facilmente manipulável, de fonte renovável e de uso plenamente justificável em um país como o Brasil.

Os catalisadores básicos homogêneos apresentam um papel importante na reação de transesterificação em escala industrial sendo, os mais comuns os hidróxidos (NaOH e KOH) e os alquilados metálicos (metóxido ou etóxido de sódio), que são de fácil emprego e baixo custo (GERPEN; KNOTHE, 2006; REGITANO-D'ARCE, 2006).

A miscela rica proveniente da extração de óleo de soja com etanol a 99% permite a transesterificação direta. A transesterificação direta de miscela rica pode reduzir o custo de produção de biodiesel, por dispensar a etapa de dessolventização e refino, que envolvem custos energéticos e geração de co-produtos que devem ter um destino.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de transesterificação direta de miscela rica aplicando catalisador alcalino e etanol como o acil-acceptor.

MATERIAL E MÉTODOS

A miscela rica (óleo:etanol) em óleo de soja foi à matéria-prima utilizada para produção de biodiesel. A miscela rica foi obtida através da extração de óleo por imersão de soja laminada com solvente etanol.

A miscela rica foi caracterizada quanto ao teor de lipídeos de soja, pelo método de extração líquido-líquido segundo Hara e Radin (1978), teor de álcool assumido como o teor de etanol (%m/m) foi realizado por destilação e densímetro digital modelo DMA-48 marca Anton Paare, teor de água pelo

¹Graduando em Agronomia/ESALQ/USP;

²Doutoranda/CENA/USP, ³Professor Titular/ESALQ/USP

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

método D6304 (ASTM, 2003), ácidos graxos livres método Ca 5a-40 da AOCS (2003), fósforo pelo método D4951 da ASTM (2003).

O hidróxido de sódio em micropérolas, etanol a 99% e sulfato de sódio anidro foram de grau analítico.

Teor de ésteres etílicos segundo *Comité Européen de Normalisation* (EN14103), índice de acidez pelo método Ca 5a-40 da AOCS (2003), teor de álcool assumido como o etanol foi determinado por destilação e densímetro digital modelo DMA-48 marca Anton Paare, fósforo (método Ca 12-55 da AOCS (2003)), estabilidade à oxidação a 110°C em Rancimat (método EN 14112), teor de sabões (método Cc-17-95 da AOCS (2003)).

Foi aplicado um planejamento experimental fatorial 2^3 com delineamento do ponto central e analisada a superfície de resposta nos ensaios com o objetivo de definir as condições em que foi obtido o maior rendimento de ésteres etílicos, através do ajuste de modelo linear ou quadrático.

O delineamento experimental (Tabela 1) foi aplicado com três variáveis explanatórias (temperatura, catalisador NaOH e razão molar óleo:etanol) e 5 níveis.

Os ensaios foram efetuados em ordem aleatória, segundo o procedimento determinado por Barros Neto et al. (2010). Com os valores resultantes do rendimento de ésteres etílicos (RE) foi realizada a análise de regressão múltipla pelo método de superfície de resposta para estabelecer os parâmetros que levaram ao máximo rendimento.

Tabela 1 – Faixas de estudo das variáveis explanatórias na transesterificação química da miscela oleosa.

Variáveis		Níveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Óleo:etanol (mol/mol)	RM	1: 3	1:5	1:7,5	1:10	1:12
Temperatura (°C)	T	30	36	45	54	60
Catalisador (NaOH % p/p)*	C	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

*em relação à massa de óleo na miscela

¹Graduando em Agronomia/ESALQ/USP;

²Doutoranda/CENA/USP, ³Professor Titular/ESALQ/USP

RESULTADOS

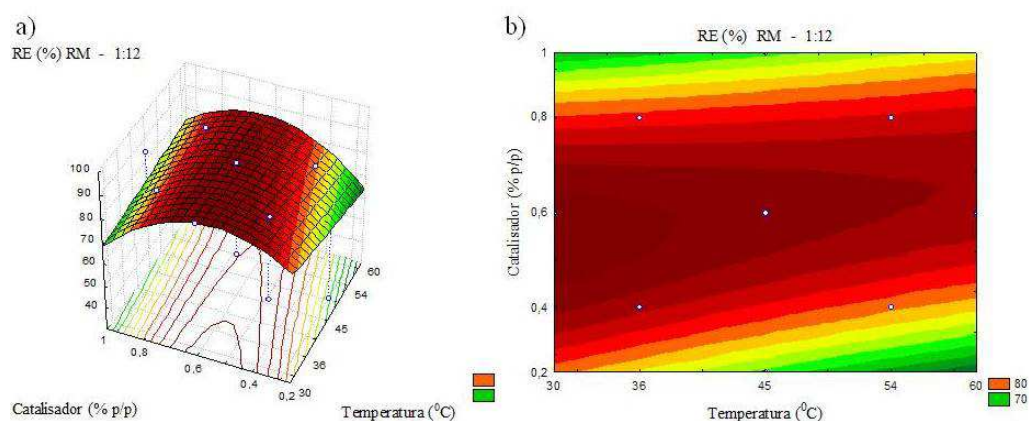


Figura 1 – Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno (b) proveniente do modelo empírico (eq. 4.5) quando RM for 1:12 (óleo:etanol). (Condições experimentais: C 0,67% e T 30° C, sob agitação constante por 60 min).

CONCLUSÃO

As condições ótimas de transesterificação direta da miscela etanólica de óleo de soja com catalisador químico (NaOH), definidas por meio da aplicação da metodologia de superfície de resposta, foram RM 1:12, C 0,67% e T 30°C, por 60 min sob agitação constante, promovendo um rendimento de 97,2% em ésteres etílicos. Para que atenda totalmente aos parâmetros estabelecidos pela ANP (2008), a etapa de purificação necessita mais estudos.

A miscela etanólica de óleo de soja mostrou-se uma alternativa tecnicamente viável para produção de ésteres etílicos por transesterificação direta com catalisador básico.

¹Graduando em Agronomia/ESALQ/USP;
²Doutoranda/CENA/USP, ³Professor Titular/ESALQ/USP

05 e 06 de junho de 2013 - Ribeirão Preto SP

Referências:

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL – ANP. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 30 de janeiro de 2012.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY – AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5 ed. Champaign, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). EUA, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414p.

HARA, A.; RADIN, N. S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. **Analytical Biochemistry**, v.90, n.1, p.420-426, 1978.

GERPEN, J.V.; KNOTHE, G. Produção de Biodiesel. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; FRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 340p.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; COIMBRA, M.A.; SILVA, L.L.; SERRA, T.M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L.G.. Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolysis versus metanolysis. **Energy & Fuels**, Champaign: v. 20, p. 2262-2265, 2006a.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Extração e refino de óleos vegetais. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo: Manole, 2006. cap. 7, p. 300-351.

SINGH, S.P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 200-216, 2010.