

OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS REACIONAIS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA

Jullyana da Silva Bernardo

Graduanda em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Potiguar.
E-mail: jullyana.bernardo@hotmail.com

Wellington Pereira de Oliveira Junior

Graduando em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Potiguar
E-mail: w_julhao@hotmail.com

Fábio Pereira Fagundes

Doutor em Química. Professor da Universidade Potiguar.
E-mail: fabiofagundes_unp@yahoo.com.br

ENVIO EM: Novembro de 2013

ACEITE EM: Novembro de 2013

RESUMO: A crescente demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, assim como os problemas de poluição causados devido ao uso e à produção dos combustíveis a diesel têm sido fatores que justificam a necessidade de desenvolver fontes de energias renováveis e de menor impacto, estimulando, assim, a produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel. Nesse contexto, existem inúmeras variáveis que influenciam o rendimento desse processo, tais como: catalisador, tempo de reação, razão molar álcool:óleo e temperatura. Dessa forma, este trabalho visa a otimizar o processo de produção do biodiesel de soja via rota metílica, avaliando as principais variáveis que ditam os mecanismos da reação. De acordo com os resultados obtidos, observa-se, claramente, uma maior influência da quantidade de catalisador no processo de transesterificação; nisso, em concentrações acima de 1.2%, foi observada uma redução no rendimento do processo, justificado pelo favorecimento de reações paralelas.

Palavras-chave: Biodiesel de soja. Transesterificação. Temperatura. Concentração de catalisador. Razão Álcool: Óleo.

OPTIMIZATION OF REACTION VARIABLES FOR MODELING FACTOR IN SOYBEAN BIODIESEL PROCESS OF OBTAINING

ABSTRACT: The growing demand for energy in the industrialized world and the domestic sector as well as the pollution problems caused due to the use and production of diesel fuels have been the factors that justify the need to develop renewable and low-impact resources, thereby stimulating the production of biofuels, in special biodiesel. In this context, there are several variables that influence the yield of this process, such as: catalyst, reaction time, alcohol: oil molar ratio and temperature. Therefore, this work aims to optimize the process of biodiesel production derived from soybean oil by methyl route, evaluating the mechanisms inherent for each reaction. According to results, clearly it is observed the huge influence of amount of catalyst in the transesterification process, where concentrations above 1.2% provoked reduction in process yield, justified by facilities of parallels reactions (Saponification).

Keywords: Soybean Biodiesel. Transesterification. Temperature. Catalyst concentration. oil: alcohol ratio.



1 INTRODUÇÃO

A utilização de biodiesel como combustível alternativo vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente, devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental - diminuição do efeito estufa e chuva ácida (DAROCH et al. 2013), bem como devido ao fato de ser uma fonte estratégica de energia renovável em substituição ao diesel e a outros derivados de petróleo. Esse tipo de combustível é fabricado a partir de um processo de transesterificação, que consiste em transformar o óleo vegetal ou a gordura em um produto bifásico, glicerina e ésteres, em que, posteriormente, é realizada sua purificação para adequar suas propriedades físicas e químicas dentro das normas regulamentadoras (AMARO et al, 2011). Além disso, existem inúmeras variáveis que influenciam o processo de transesterificação, tais como: temperatura, razão molar álcool: óleo, tipo e quantidade de catalisador.

Nesse contexto, o presente artigo tem como finalidade demonstrar, em escala piloto, o processo de transesterificação e purificação do biodiesel de soja, bem como realizar um estudo das variáveis reacionais envolvidas e a otimização das mesmas através de um planejamento fatorial, para que se possam obter as melhores condições operacionais que conduzam a uma maior conversão em ésteres oriundos do óleo de soja.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

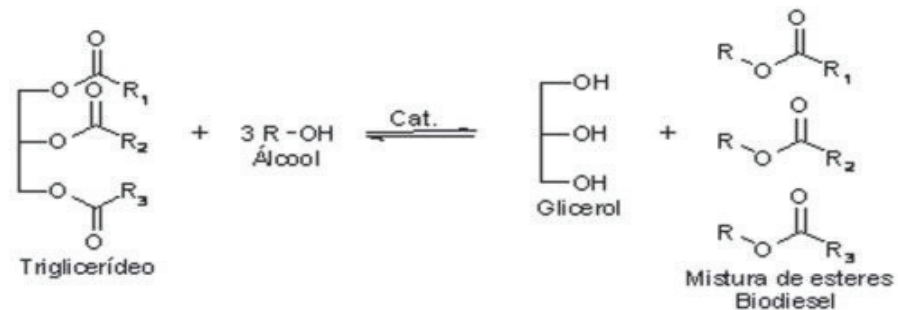
Segundo a literatura, quase todos os óleos vegetais podem ser misturados ao diesel ou diluídos em outros solventes, como álcoois, para redução de sua viscosidade e sua posterior utilização em motores do ciclo diesel (PRAMANIK, 2003). A blenda de óleos vegetais com diesel foi testada com sucesso em meados dos anos 80, quando foram misturados 95% de óleo de fritura (filtrado) a 5% de diesel, obtendo-se resultados satisfatórios de eficiência do motor. Em 1982, *Caterpillar Brazil Company* usou a mistura de 10% de óleo vegetal a 90% de diesel, em uma câmara de pré-combustão do motor, sem haver necessidade de modificação. Outros trabalhos relatam que a mistura 20:80 (óleo vegetal:diesel) se mostrou bastante eficiente (RAMADHAS et al., 2004). Mesmo diante de todas essas evidências, o uso de blends de óleo vegetal:diesel vai depender de inúmeras variáveis, como: viscosidade do óleo, proporção de óleo na mistura, temperatura e o uso de cosolventes, para se obter resultados satisfatórios de miscibilidade.

Consideráveis esforços têm sido realizados a fim de desenvolver melhorias na qualidade do “bio-óleo”, de maneira a se obter um combustível com propriedades similares ao diesel. A literatura descreve, basicamente, alguns tratamentos possíveis (LEUNG et al., 2006): craqueamento catalítico, pirólise, microemulsificação e transesterificação. Dentre os processos destacados acima, a reação de transesterificação vem se apresentando como a melhor alternativa para o desenvolvimento de novos combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais (MEHER et al., 2006), principalmente, devido à simplicidade do processo e a uma menor demanda de energia (FERRARI et al., 2005).

A transesterificação (alcoólise) é um tipo de reação de interesterificação, que envolve a reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, geralmente de cadeia curta, em presença de um catalisador adequado, para a formação de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol como subproduto (NDIAYE et al., 2006). Este último, o glicerol, inicialmente recuperado em sua forma bruta por pro-

cessos de decantação, deve ser considerado um coproduto de alto valor agregado, pois existem importantes aplicações comerciais para seu uso nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos (DAROCH et al., 2013; QI et al., 2009; VICENTE et al., 2004). A estequiometria da reação requer a razão molar álcool:triacilglicerol de 3:1, como mostrado na Figura 1.

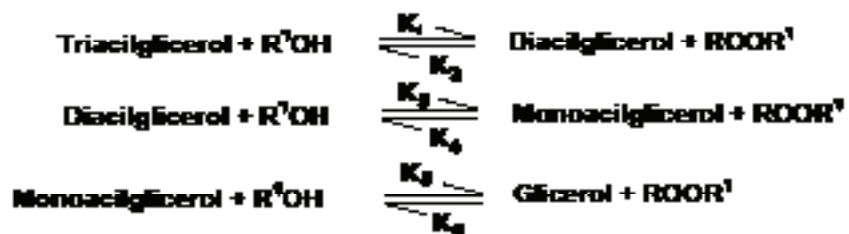
Figura 1 – Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação.



Fonte: WESLEY PEREIRA, 2009.

Esse processo é conduzido por três reações consecutivas e reversíveis, em que os diglicerídeos e monoglicerídeos constituem os produtos intermediários (MEHEL et al., 2006; KARMEE; CHADHA, 2005), como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Ilustração das etapas de reação de transesterificação.



Fonte: Ma & Hanna, 1999.

As etapas da reação são reversíveis, por isso, uma quantidade maior de álcool é utilizada, favorecendo o deslocamento da reação para direita (formação de produtos), sendo considerada de 1º ordem, enquanto que, no sentido inverso, de 2º ordem (MEHER *et al.*, 2006).

2.1 VARIÁVEIS QUE AFETAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

2.1.1 Influência do catalisador

Os catalisadores responsáveis pela reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os homogêneos incluem os álcalis e os ácidos. De acordo com a literatura, os álcalis são os mais empregados, em virtude de condições reacio-

nais mais amenas (MEHER et al., 2006; SRIVASTAVAS; PRASAD, 2000), em que são incluídos os hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio. Enquanto que os catalisadores ácidos mais utilizados são: ácido sulfúrico, sulfônico, clorídrico e fosfórico (MEHER et al., 2006). Finalmente, os catalisadores heterogêneos, representados pelas lipases (CASTRO et al., 2005), silicatos de titânio, resina de traça iônica, dentre outros (VICENTE et al., 2004).

A catálise alcalina, mesmo apresentando condições reacionais mais favoráveis que as demais, possui algumas desvantagens relacionadas à emulsificação do éster e do glicerol produzido, interferência dos ácidos graxos livres e presença de água na reação, além de requerer etapas de purificação para os produtos finais, fatores esses que afetam, diretamente, o rendimento da reação (VICENTE et al., 2004). A Tabela 1 ilustra a influência de diferentes catalisadores em função de diferentes parâmetros.

Tabela 1 – Efeito dos catalisadores nas variáveis reacionais.

	Álcalis	Ácidos	Lipases
Temperatura de reação	60-70 °C	55-80	30-40 °C
Ácidos graxos Livres	Produtos saponificados	Ésteres	Ésteres
Água	Interferência no rendimento	Interferência no rendimento	Não interfere
Rendimento de ésteres	Normal	Normal	Alta
Recuperação Glicerol	Difícil	Difícil	Fácil
Purificação dos ésteres	Lavagens repetidas	Lavagens repetidas	Produtos purificados
Custo de produção do catalisador	Baixo custo	Baixo custo	Relativamente caro

Fonte: Autor.

2.1.2 Razão molar dos reagentes (álcool:triacilglicerol)

A razão molar álcool:triacilglicerol constitui-se uma das mais importantes variáveis que influenciam no rendimento da reação (MEHER et al., 2006). A estequiometria da reação requer 3 mols do álcool utilizado para 1 mol do triacilglicerol, obtendo-se, como produto, 3 mols de ésteres alquílicos de ácidos graxos, além de 1 mol do glicerol como subproduto (VICENTE et al., 2004). A transesterificação é uma reação de equilíbrio, em virtude disso, um excesso de álcool é utilizado para o deslocamento da reação para direita (produtos); em parte, o aumento da razão molar álcool:triacilglicerol não afeta as propriedades físico-químicas, como: índice de acidez, saponificação, índice de iodo e teor de peróxido dos ésteres produzidos. Contudo, uma alta concentração molar de álcool influencia diretamente na separação das fases (fase superior – ésteres/ fase inferior – glicerina), devido ao aumento de solubilidade dos produtos no meio reacional (MEHER et al., 2006).

Os álcoois primários e secundários de cadeia alifática (1-8 carbonos) usados no processo de transesterificação são: metanol, etanol, propanol e butanol; dentre esses, o metanol e o etanol são os mais utilizados. De acordo com inúmeros pesquisadores, o metanol apresenta-se como a alternativa mais viável (DEMIRBAS, 2005; FERRARI et al., 2005), devido, principalmente, à polaridade de sua cadeia, menor massa molar, melhor solubilidade do catalisador, além de reagir mais rapidamente com o triacil-

glicerol (DEMIRBAS, 2005). Em relação à rota etílica, inúmeros estudos relatam a utilização do etanol como a melhor rota, em virtude de ser um produto completamente agrícola, representando um recurso biorenovável e de um menor impacto ambiental, comparado ao metanol (o etanol é facilmente oxidado pelo CO₂, em contraste ao metanol), conseqüentemente, tornando o processo totalmente independente do petróleo (DEMIRBAS, 2005).

2.1.3 Efeito do tempo de reação e temperatura

A taxa de conversão aumenta com o tempo da reação. De acordo com a literatura, em condições ótimas de reação, a conversão do triacilglicerol em ésteres de ácidos graxos, através de catálise alcalina ocorre, em geral, após 1 hora, com rendimentos em torno de 90-98% (MEHER et al., 2006; DEMIRBAS, 2005). No primeiro minuto, a reação é muito lenta, devido ao processo de mistura dos reagentes, entretanto, no período de 1-5 minutos, a transesterificação ocorre rapidamente (FERRARI et al., 2005), em que, após 15 minutos, têm-se taxas de conversão bastante satisfatórias (MEHER et al., 2006; MADRAS et al., 2004).

Em relação à temperatura, essa influencia diretamente o rendimento dos ésteres alquílicos, estando correlacionada com o tempo de reação, em que, normalmente, em temperaturas próximas do ponto de ebulição do álcool na pressão atmosférica, têm-se resultados mais expressivos de rendimento (MEHER et al., 2006). Entretanto, na catálise alcalina, alguns autores afirmam que temperatura acima de 60 °C deve ser evitada, pois esta tende a acelerar a saponificação dos glicerídeos pelo catalisador alcalino antes da completa alcoólise e que a transesterificação pode ser realizada, satisfatoriamente, à temperatura ambiente (AMARO et al., 2011; SRISVASTAVA; PRASAD, 2000).

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As reações de transesterificação foram realizadas em sistemas reacionais, sendo cada um composto por um balão de uma boca de fundo chato, termômetro, condensador de refluxo com válvulas de entrada e saída de ar e um banho de óleo. Sendo 40g de óleo de soja adicionados ao balão de fundo chato e mantido à temperatura de análise sob agitação constante, a partir de então, foi adicionado ao meio reacional uma solução, contendo álcool metílico P.A/catalisador KOH, estabelecendo o tempo zero de reação (tempo reacional – 1 hora). Dessa forma, serão averiguadas as possíveis influências da razão molar álcool/óleo vegetal, o tipo e a quantidade do catalisador, além do efeito do tipo de álcool utilizado, seguindo o planejamento experimental adotado, como mostra a Tabela 2. Posteriormente, será utilizado um planejamento fatorial para otimizar a produção do biodiesel.

Tabela 2 – Planejamento Experimental adotado para determinação do rendimento mássico da reação.

Planejamento Experimental	Temperatura (°C)	Álcool	Volume de Álcool (g)	Tipo de Catalisador	(%) Catalisador	Massa KOH (g)
1	25	CH3OH	15	KOH	0,5	0,075
1	50	CH3OH	15	KOH	0,5	0,075
1	70	CH3OH	15	KOH	0,5	0,075
2	25	CH3OH	15	KOH	1,0	0,150
2	50	CH3OH	15	KOH	1,0	0,150
2	70	CH3OH	15	KOH	1,0	0,150
3	25	CH3OH	15	KOH	1,2	0,180
3	50	CH3OH	15	KOH	1,2	0,180
3	70	CH3OH	15	KOH	1,2	0,180
4	25	CH3OH	15	KOH	1,4	0,210
4	50	CH3OH	15	KOH	1,4	0,210
4	70	CH3OH	15	KOH	1,4	0,210
5	25	CH3OH	15	KOH	1,5	0,225
5	50	CH3OH	15	KOH	1,5	0,225
5	70	CH3OH	15	KOH	1,5	0,225
6	25	CH3OH	15	KOH	1,6	0,240
6	50	CH3OH	15	KOH	1,6	0,240
6	70	CH3OH	15	KOH	1,6	0,240
7	25	CH3OH	15	KOH	1,8	0,270
7	50	CH3OH	15	KOH	1,8	0,270
7	70	CH3OH	15	KOH	1,8	0,270

Fonte: Autor.

2.2.1 Determinação do rendimento mássico da reação

Partindo do pressuposto que o óleo é constituído principalmente de triglicerídeos, e, considerando a estequiometria da reação de transesterificação, pode-se estimar o rendimento teórico médio da reação nos diferentes ensaios realizados. O rendimento (Y1) será definido como o valor que expressa a massa da fração superior (MFS), depois do processo de purificação, em relação à massa de óleo de partida (40 g).

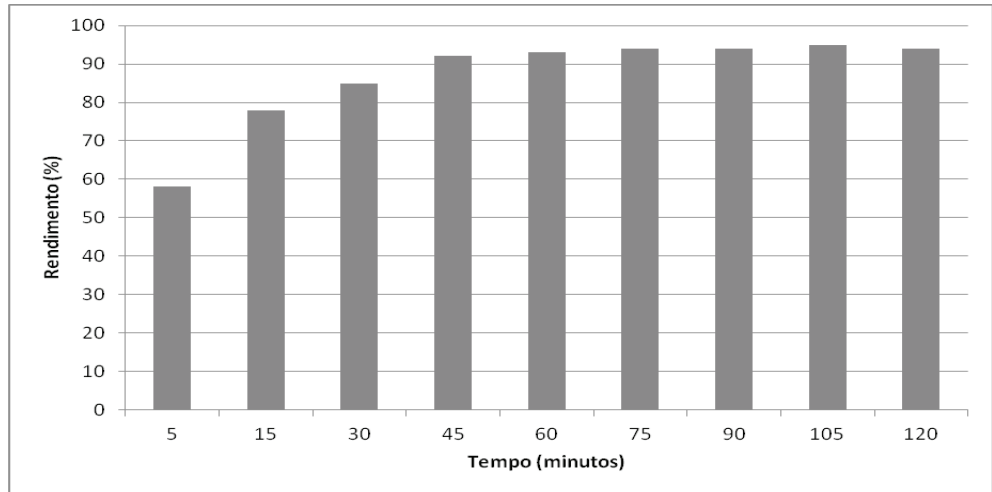
2.2.2 Purificação dos ésteres metílicos

A fase éster será submetida a lavagens intercaladas com água destilada a 80 °C e solução aquosa de HCl 0,5%, com o intuito de ajudar na quebra da emulsão e na neutralização de possíveis traços do álcalis. Em seguida, serão adicionados 5% em massa de sulfato de sódio anidro P.A (em relação massa de óleo de partida) à fase éster, para a retirada de traços de umidade presentes, em que, posteriormente, será centrifugada a 4000 rpm. A eficiência da lavagem será indicada, qualitativamente, através da determinação do grau de alcalinidade da água do produto de lavagem (pH).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada um dos planejamentos experimentais adotados, foi avaliada a cinética da reação de transesterificação. A figura 3 sintetiza a cinética da reação de transesterificação em função do rendimento para o planejamento experimental na temperatura de 50 °C.

Figura 3 – Rendimento mássico em relação ao tempo de reação.

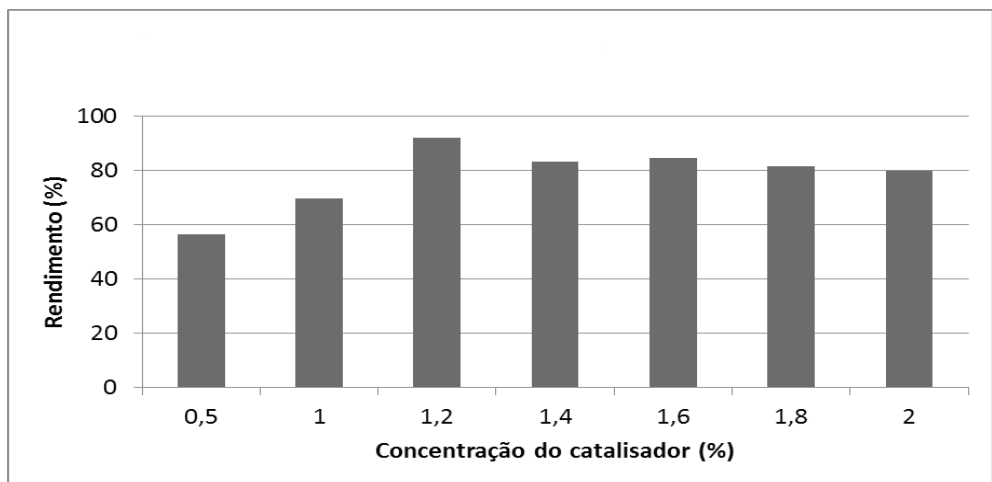


Fonte: Autor.

Claramente, de acordo com a Figura 3, o tempo em que foi observado um maior percentual de produção de ésteres metílicos foi a partir de 45 minutos. Esse resultado também foi comprovado em relação aos demais experimentos, justificando, assim, o tempo reacional utilizado (60 minutos).

A figura 4 mostra o rendimento das reações de transesterificação em função do percentual de catalisador utilizado.

Figura 4 – Rendimento em função da concentração do catalisador.

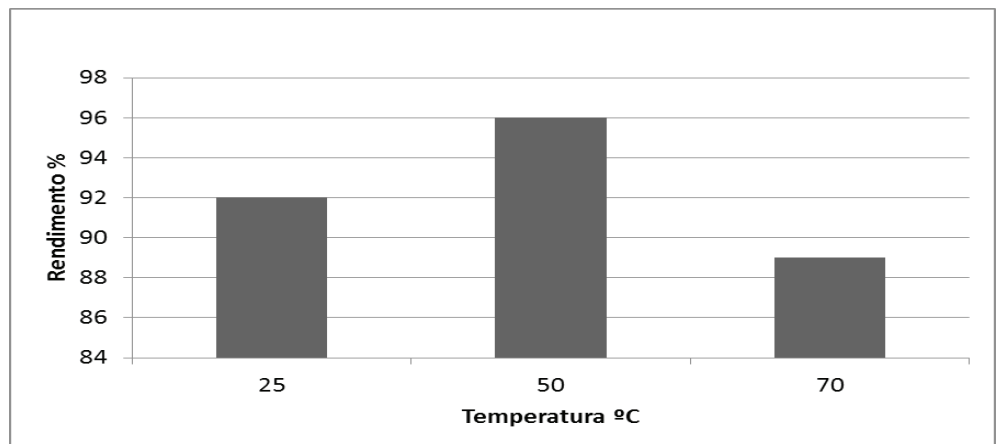


Fonte: Autor.

De acordo com os dados apresentados na Figura 4, fica evidenciado que concentração ótima de catalisador está em torno de 1.2% à temperatura de 25 °C e sob o planejamento experimental adotado. Acima desse patamar, ocorre a redução da eficiência da reação, devido a uma maior formação de sabão no meio, que compete com a formação dos ésteres metílicos formados.

A figura 5 mostra o rendimento das reações de transesterificação em função da temperatura.

Figura 5 – Rendimento em função da temperatura.

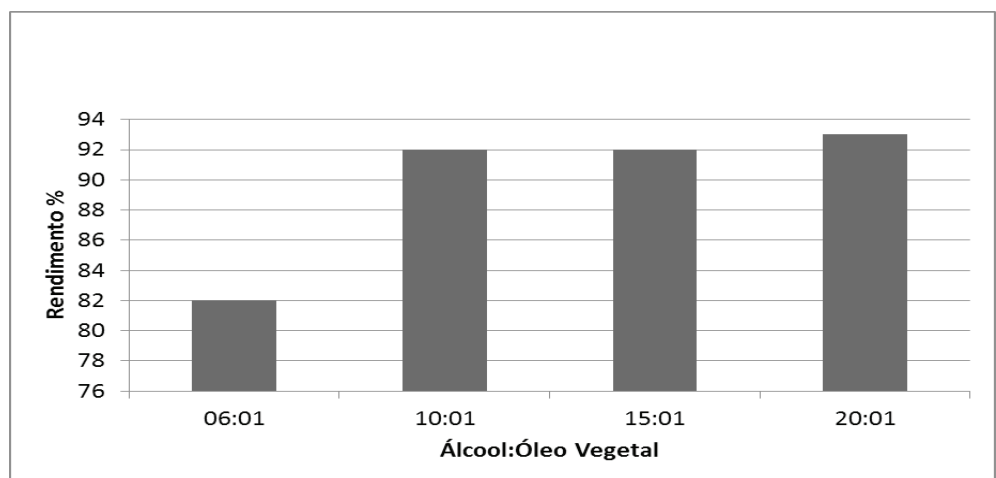


Fonte: Autor.

A temperatura, por sua vez, foi responsável pelo aumento da energia cinética das moléculas e, conseqüentemente, pelo aumento na cinética da reação e no rendimento dos ésteres metílicos formados, atingindo um ponto ótimo em torno de 50 °C. Entretanto, em temperaturas próximas de 70 °C, foi observado um efeito negativo, justificado, provavelmente, devido à formação de sabão no meio.

A figura 6 mostra o rendimento das reações de transesterificação em função da razão molar álcool:óleo.

Figura 6 – Rendimento em função da razão molar álcool:óleo vegetal.



Fonte: Autor.

Em relação ao efeito da razão molar álcool-óleo, praticamente não foi observado um ganho significativo de rendimento com o aumento da quantidade de álcool na reação acima de 10:1, tornando-se evidente que não há necessidade de uma quantidade maior de álcool.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de transesterificação do óleo de soja refinado, empregando o catalisador hidróxido de potássio mostrou-se eficiente. Os resultados foram satisfatórios e permitiram as seguintes conclusões:

A concentração de catalisador ótima foi de 1,2%, obtendo um rendimento mássico de 94%.

A partir da razão molar álcool:óleo (10:1), o rendimento da reação praticamente não sofreu alteração, enfatizando, assim, o ponto ótimo.

A temperatura, por sua vez, apresentou um máximo de rendimento por volta de 50 °C com 96%, ao passo que 70 °C, 89 %.

Pelo fato de ser usado um catalisador homogêneo e básico (KOH), ocorre a presença de água no produto da reação de transesterificação, promovendo, assim, reações paralelas com a formação de ácido graxo e sabão. Além da saponificação dos triglicérides, verificou-se uma perda de rendimento decorrente da solubilidade dos ésteres metílicos na fase glicérica. Isso ocorre devido à presença de sabão no meio reacional, que se dissolve na glicerina durante a separação de fases (VICENTE et al., 2004).

Finalmente, é importante ressaltar que este trabalho vem sendo avaliado através das iterações das variáveis reacionais pelo uso de planejamentos fatoriais, a fim de encontrar um ponto ótimo para a produção do biodiesel derivado do óleo de soja.

REFERÊNCIAS

AMARO, H. M.; GUEDES, C.; MALCATA, F. X. Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel. **Applied Energy**, v.88, p. 3402–3410, 2011.

CASTRO, M. P. P. et al. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. **Chemical Physical Letters**, v. 411, p. 18-22, 2005.

DAROCH, M.; GENG, S.; WANG, G. Recent advances in liquid biofuel production from algal feedstocks. **Applied Energy**, v. 102, p. 1371–1381, 2013.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in energy and combustion science**, v. 30, p. 220-229, 2005.

FERRARI, A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel from soybean: characterization and consumption in energy generator. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 250-256, 2006.

MADRAS G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, p. 2029-2033, 2004.

MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S.N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

NDIAYE, P et al.,. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 29-37, 2006.

PRAMANIK K. Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. **Renewable energy**, v. 28, p. 239-248, 2003.

QI, D.H.; GENG, L.M.; CHEN, H.; BIAN, Y.ZH.; LIU, J.; REN, X. CH. Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. **Renewable Energy**, v. 34, p. 2706-2713, 2009.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; Muraleedharan, C. Characterization and effect of using rubber seed oil as fuel in the compression ignition engines. **Renewable Energy**, v. 30, p. 795-803, 2005.

SRIVASTAVA, A.; PRADAS, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 4, p. 111-133, 2000.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

