

OBTENÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA por transesterificação COM MISTURAS DE METANOL E ETANOL

Santos, V.O.B. (ULBRA/CIENTEC) ; de Oliveira, D.M. (ULBRA/CIENTEC) ; Fontoura, L.A.M. (CIENTEC/ULBRA) ; Samios, D. (UFRGS) ; Naciuk, F. F. ()

RESUMO

O Brasil domina a tecnologia para produzir etanol, mas quase todo o biodiesel (BD) produzido no país segue a rota metílica. A utilização de EtOH é acompanhada de dificuldades experimentais levando ao BD, normalmente, com pureza menor que a necessária. Neste trabalho, BD de óleo de soja foi obtido por metodologia TDSP por rota metílica ou a partir de misturas de MeOH e EtOH em diversas proporções. O protocolo TDSP consiste em um estágio de catálise básica (KOH) seguido de uma etapa com catálise ácida (H₂SO₄). A reação com MeOH puro levou ao BD com pureza superior a 99 %. Qualquer substituição de MeOH por EtOH produziu BD com pureza abaixo da necessária (96,5 %). Modificações ao protocolo original foram, a seguir, estudadas.

PALAVRAS CHAVES

biodiesel; etanol; metanol

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis como carvão e petróleo são não renováveis e tendem a se esgotar. Em 2007, as fontes fósseis representaram 80 % da energia consumida no mundo. Questões políticas, econômicas e ambientais levaram à busca de alternativas a partir de fontes renováveis que diminuíssem a dependência dos combustíveis fósseis. Na década de 70, o Brasil introduziu o projeto PROÁLCOOL, visando à produção de etanol para uso em motores de ciclo Otto. Mais recentemente, foi criado PNPB, programa com o objetivo de substituir parcialmente o diesel fóssil por biodiesel. O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres graxos obtidos através de uma reação de alcoólise de triglicerídeos utilizando um catalisador alcalino ou ácido. No Brasil, as fontes mais usadas de triglicerídeos são a soja e sebo. O Brasil domina a tecnologia para produzir etanol, mas quase todo o biodiesel produzido no país segue a rota metílica. O Biodiesel etílico tem como vantagens o maior número de cetano, menor tendência a se cristalizar a frio e maior lubrificidade. Porém, a utilização de etanol é acompanhada de dificuldades experimentais levando ao biodiesel, normalmente, com pureza menor que a necessária. O objetivo deste trabalho foi verificar os resultados obtidos com o protocolo TDSP (SAMIOS et al., 2009) quando o MeOH é parcialmente substituído por EtOH.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizadas transesterificações com MeOH e EtOH puros e suas misturas em diversas proporções (Tabela 1). Um procedimento típico é descrito a seguir: 50 g de óleo de soja são pesados, introduzidos em um balão de 250 mL e aquecidos a 65 oC. A seguir, 24 mL de uma solução 0,25 mg mL⁻¹ de KOH em MeOH são adicionados. A mistura é deixada em agitação por 1 h. Em seguida, uma mistura de 36 mL do álcool e 0,75 mL de H₂SO₄ são adicionados. A mistura é agitada por 1 h adicional, filtrada e levada ao rotavapor para a remoção do excesso do álcool. A seguir, o biodiesel é separado da glicerina em funil de separação, lavado com água a 90 oC (2 x 25 mL) e, mais uma vez, levado ao rotavapor para a remoção dos voláteis. A pureza é determinada por CG-FID segundo a norma EN14103:2003.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais resultados são apresentados na tabela 2. Nas condições experimentais originais do protocolo de transesterificação, entrada 1, uma pureza de 99,1 % foi observada. A seguir, o número de mols de MeOH foi reduzido para 80 e 60 % do seu valor original, sofrendo substituição parcial por etanol. Nas entradas 2 a 7, o número de mols de EtOH adicionado correspondeu a 1,5 vezes ao de MeOH retirado. Nas entradas 8 a 11, o acréscimo foi de 2,0 vezes. Em todos os casos, observou-se

que a substituição do álcool foi acompanhada de uma diminuição na pureza do biodiesel. Mantidas as demais condições experimentais, o aumento do excesso de EtOH não se refletiu na pureza, como pode ser observado quando são comparadas as entradas 2 e 8, por exemplo. A seguir, foi estudado o efeito do volume de H₂SO₄ adicionado na segunda etapa. As entradas 2, 4 e 6 mostram que o aumento do catalisador ácido não levou a melhores resultados. Por fim, a influência da temperatura foi examinada. As entradas 2, 4 e 6 correspondem a experimentos realizados a 65 oC. As entradas 12 a 14, a 75oC. Também nestes casos, não foram observadas alterações significativas.

Tabela 1

Tabela 1. Proporções de álcoois e excesso molar.

MeOH (%)	Etapa	V MeOH (mL)	V EtOH (mL)	n MeOH (mol)	n EtOH (mol)	Excesso EtOH
100	1	24	0	0,59	0,00	-
	2	36	0	0,88	0,00	-
80	1	19	10	0,47	0,18	1,5
	2	29	15	0,71	0,26	1,5
60	1	14	21	0,35	0,35	1,5
	2	21	31	0,53	0,53	1,5
80	1	19	14	0,47	0,24	2,0
	2	29	21	0,71	0,35	2,0
60	1	14	27	0,35	0,47	2,0
	2	21	41	0,53	0,71	2,0

Tabela 2

Tabela 2. Condições de reação e resultados.

entrada	% MeOH	Excesso EtOH	V H ₂ SO ₄ (mL)	T (°C)	P (%)
1	100	x	0,75	65	99,1
2	80	1,50	0,75	65	94,7
3	60	1,50	0,75	65	96,3
4	80	1,50	1,00	65	91,7
5	60	1,50	1,00	65	92,1
6	80	1,50	1,25	65	94,9
7	60	1,50	1,25	65	88,7
8	80	2,00	0,75	65	94,9
9	60	2,00	0,75	65	87,9
10	80	2,00	1,00	65	94,3
11	80	2,00	1,25	65	94,5
12	80	1,50	0,75	75	96,1
13	80	1,50	1,00	75	94,5
14	80	1,50	1,25	75	91,9

CONCLUSÕES

A reação com MeOH puro levou ao biodiesel com pureza superior a 99 %. Qualquer substituição do álcool metílico por etílico levou à produção de biodiesel com pureza abaixo da necessária (96,5 %). Modificações ao protocolo original foram, a seguir, estudadas. O aumento da temperatura para 75 oC, do excesso de etanol ou da quantidade de H₂SO₄ não levaram, entretanto, a resultados satisfatórios.

AGRADECIMENTOS

FAPERGS, FINEP

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. 2009. A transesterification Double step process - TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. Fuel Processing Technology, 90: 599-605.