

Estudo da conversão do óleo de soja em biodiesel em função do tempo, utilizando a metodologia TDSP

Silva, R. (UFRGS) ; Guzatto, R. (UFRGS) ; Samios, D. (UFRGS) ; Albornoz, L. (UFRGS)

RESUMO

Submetido ao IISJPB. A inovação na produção do biodiesel se faz necessária para que este aumente sua competitividade econômica em relação ao diesel petroquímico. O biodiesel combustível alternativo é proveniente de fontes renováveis e resulta em menor impacto ambiental. Este trabalho se propõe a aprimorar o processo de produção de biodiesel via metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process - Transesterificação em Processo de Duas Etapas), avaliando a conversão da reação de transesterificação em função do tempo, utilizando óleo de soja e fritura como matéria prima. Obteve-se uma conversão maior de 98% de óleo de soja em biodiesel em 100 minutos de reação.

PALAVRAS CHAVES

Biodiesel; Conversão; Tempo

INTRODUÇÃO

Os grandes centros urbanos recebem em suas vias cada vez mais veículos automotores, abastecidos principalmente com combustíveis derivados de petróleo, aumentando o consumo e a poluição, elevando a necessidade de buscar combustíveis alternativos. (Zhang et al, 2003). Quando comparado ao petrodiesel, o biodiesel apresenta diversas vantagens: é menos tóxico, biodegradável, livre de enxofre, e pode ser utilizado em motores de ignição por compressão sem grandes modificações (Gerpen, 2005; Veljkovic et al, 2012). O biodiesel é definido como alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (Fangrui et al, 1999). Atualmente, a transesterificação é o método mais utilizado industrialmente para a produção do biodiesel (Dennis et al, 2010), e consiste em uma reação entre um triglicerídeo e um álcool, na presença de um catalisador, formando três moléculas de éster e uma de glicerol. Ainda não há registros na literatura de uma reação de transesterificação que tenha atingido 100% de eficiência da conversão. Porém, a metodologia TDSP (Transesterification Double Step Process), que envolve etapas sucessivas de catálise básica e ácida homogêneas, pode alcançar índices de conversão de óleo vegetal em biodiesel superiores a 97% (Samios et al, 2009; Guzatto et al, 2012). Este trabalho tem como objetivo analisar o parâmetro tempo da metodologia TDSP, visando a obtenção de dados que permitam aprimorar esse método, com um período mais curto de reação e mantendo os níveis de conversão elevados que essa metodologia garante. Os resultados obtidos servirão para a programação de automação de planta piloto, não automatizada, que produz biodiesel através do método TDSP, disponível no CECOM - Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos, dentro da UFRGS.

MATERIAL E MÉTODOS

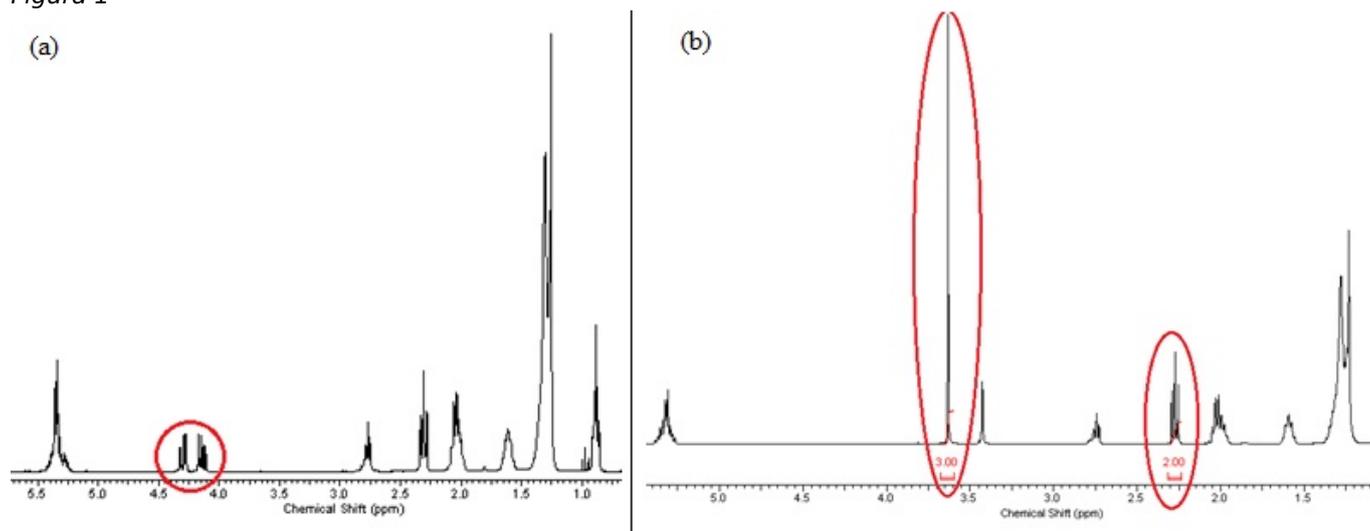
Foi utilizado óleo de soja (marca Corcovado®) e o álcool foi o metanol. O catalisador da etapa básica foi o Hidróxido de potássio. Na catálise ácida usou-se o ácido sulfúrico. O biodiesel foi sintetizado a partir da metodologia TDSP. As reações foram feitas em um balão de 250 mL, aquecido em um banho à 65° C, sob agitação. Dentro do balão foram adicionados 20 mL de óleo soja, 8,2 mL de metanol e 0,1 g de KOH, sendo o álcool e o catalisador previamente misturados, formando metóxido de potássio, espécie ativa da reação de transesterificação. Após 10 minutos foi adicionado ao balão 4,1 mL de metanol e 0,1 mL de ácido sulfúrico. O conteúdo do balão continuou sob agitação e aquecimento (65 °C) por 90 min. Após foi retirado o glicerol, através de pãra de separação e em seguida foi colocado em um balão acoplado a bomba de vácuo (160 mmHg), em um banho com temperatura de 30 °C, para retirar o álcool, durante aproximadamente 2 min. Para a catálise básica testou-se tempo de 10, 20 e 30 min e a etapa ácida variou nos tempos de 30,60 e 90 min. Cada amostra foi caracterizada por espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H),

solubilizado em clorofórmio deuterado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1(a) apresenta um espectro RMN ^1H do óleo de soja, os sinais da sequência glicéridica (4,0-4,4 ppm) correspondem a parte da molécula do óleo que será removida na forma de glicerol após a reação. O desaparecimento destes sinais indica o consumo do triglicerídeo. Na Figura 1(b) é apresentado o espectro de RMN ^1H do éster metílico derivado do óleo de soja. Comparando os espectros de RMN ^1H do óleo de soja, Figura 1(a), com o espectro do éster-metílico, Figura 1(b), pode se observar o desaparecimento total do deslocamento químico referente aos glicerídeos. O deslocamento químico referente ao pico em $\delta = 3,65$ ppm no espectro do éster metílico, confirma a conversão da reação de transesterificação, porque se trata dos prótons do grupo metila de éster. Ainda na Fig. 1(b), pode-se observar os valores das integrais do éster de metílico (ME - 3,65 ppm) e do hidrogênio do grupo metileno adjacente à carbonila (α -CH₂ - 2,3 ppm) que são respectivamente 3,0 e 2,0. Substituindo os valores na equação: $C_{ME} = 100[(I_{ME}/3)/(I_{\alpha\text{-CH}_2}/2)]$ (MIYAKE et al, 1998), se obtém uma conversão do óleo de soja em biodiesel de 100%. A Tabela 1 apresenta os valores dos resultados médios de conversão de óleo de soja em biodiesel, para as reações realizadas em duplicata, pela metodologia TDSP. O resultado mais relevante, observado na Tabela 1, é que o valor médio de conversão para a reação 4 foi maior do que para a reação 7. Uma diferença pequena, porém suficiente para concluir que 20 min de transesterificação via catálise básica mais 90 min de transesterificação via catálise ácida é o suficiente para termos uma conversão acima de 97%, que é o que a metodologia TDSP garante.

Figura 1



(a) Espectro de RMN ^1H do óleo de soja; (b) Espectros de RMN ^1H de ésteres metílicos derivados do óleo de soja.

Tabela 1

Reação	Catálise		Conversão Média (%)	Desvio Padrão
	Básica (min)	Ácida (min)		
1	10	60	86,6	2,8
2	10	90	90,1	2,1
3	20	60	91,7	0,9
4	20	90	98,7	0,5
5	30	30	96,1	0,7
6	30	60	92,8	0,3
7	30	90	97,7	0,5

Conversão de óleo de soja em biodiesel para metodologia TDSP.

CONCLUSÕES

Este trabalho analisou o parâmetro tempo da metodologia TDSP, obtendo dados que permitirão a otimização da metodologia TDSP. Os resultados das reações atingiram um nível satisfatório de conversão de óleo de soja em biodiesel, considerando o tempo máximo de reação (120 minutos), onde a conversão foi maior que 97%. Os resultados serão aplicados na automação da planta piloto, tornando assim o funcionamento da planta o mais eficiente possível.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro que permitiu a realização deste e tantos outros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- DENNIS, Y.C., LEUNG, X. W., LEUNG, M. K. H. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87: 1083-1095.
- FANGRUI, M., HANNA, M. A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70: 1-15.
- GERPEN, J.V. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol*, 86:1097-1107.
- GUZATTO, R.; DE MARTINI, T.L.; SAMIOS, D. 2011. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil, *Fuel Process Technol*, 92:2083-2088.
- MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. 1998. Rapid Determination of Iodine Value by H-1 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75: 15-19.
- SAMIOS, D. ; PEDROTTI, F. ; NICOLAU, A. ; REIZNAUTT, Q.B. ; MARTINI, D.D. ; DALCIN F.M. A 2009. Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides, *Fuel Process Technol*, 90: 599-605.
- VELJKOVIC, V. B.; AVRAMOVIC, J. M. ; STAMENKOVIC, O. S. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 1193-1209.
- ZHANG, Y.; DUBE, M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour Technol*, 90:229-240.

