

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO BRUTO DE SOJA EXTRAÍDO COM ETANOL

Filipe Alonso Saad*

Marisa Aparecida Bismara Regitano-d'Arce**

Celso Tomazin Júnior***

Thaís Maria Ferreira de Souza Vieira****

Érico Rolim de Mattos*****

RESUMO: O trabalho teve o objetivo de identificar as condições de determinação e obtenção de óleo de soja, extraído com etanol anidro (99 v/v %), para a transesterificação direta e produção de biodiesel. Foi adotado um procedimento de extração de óleo vegetal em escala de laboratório que permitiu atingir a formação das duas miscelas, uma rica e uma pobre em óleo. A partir da recuperação do etanol na miscela rica, obteve-se óleo de soja, o qual participou da reação de transesterificação, servindo como matéria-prima para obtenção do biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Etanol; Óleo de soja.

BIODIESEL PRODUCTION FROM SOYBEAN OIL EXTRACTED WITH ETHANOL

ABSTRACT: This work had the objective of identifying the conditions for the determination and attainment of soybean oil extracted with anhydrous ethanol (99 v/v %), for direct transesterification and production of biodiesel. A procedure for the extraction of vegetable oil in laboratorial scale was adopted, which permitted to reach the formation of two micelles, one rich and one poor in oil. From the recovery of ethanol in the rich micelle soybean oil was obtained,

* Graduando em Engenharia Agrônoma do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ-USP. E-mail: fasaad@esalq.usp.br

** Docente Titular do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ-USP. E-mail: mabra@esalq.usp.br

*** Mestrando do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ-USP. E-mail: celsojr@cena.usp.br

**** Docente Doutora do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ-USP. E-mail: tvieira@esalq.usp.br

***** Graduando em Engenharia Agrônoma do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ-USP. E-mail: erico@esalq.usp.br

which participated in the transesterification reaction, working as a raw material for obtaining biodiesel.

KEYWORDS: Biodiesel; ethanol; soybean oil.

INTRODUÇÃO

A possibilidade de se usarem combustíveis de origem vegetal em motores do ciclo *diesel* é bastante atrativa, tendo-se em vista o aspecto de ser uma fonte renovável de energia. Seu desenvolvimento permite a redução da dependência de importação do petróleo e sua queima resulta em menor emissão de partículas tóxicas, como HC, CO e CO₂.

O Brasil vem ganhando o mercado mundial de soja a cada ano. Essa *commodity* é responsável pela captação de divisas no mercado internacional da ordem de US\$ 10 bilhões (ABIOVE, 2006). A estimativa da Abiove, segundo seu presidente Carlo Lovatelli, é de que, em 2007, pelos menos 250 mil toneladas de óleo de soja sejam destinadas para produção de biodiesel.

Na extração industrial de oleaginosas utiliza-se um solvente que separa o óleo do farelo. Regitano-d'Arce (1991) considerou a influência da temperatura no processo de extração do óleo. Segundo a autora, o trabalho no ponto de ebulição do solvente pode até substituir qualquer tipo de agitação. Existe, ainda, alta importância no preparo do grão, ou seja, nos processos de trituração e aquecimento para obtenção do óleo. Embora os óleos vegetais sejam solúveis em álcool, a solubilidade aumenta com a elevação de temperatura e da concentração etanólica (REGITANO-D'ARCE; LIMA, 1987; REGITANO-D'ARCE, 1991; GANDHI et al., 2003). Segundo Gandhi e colaboradores (2003), um alto grau de pureza do óleo é obtido com a extração com os solventes *n*-propanol, isopropanol e com o etanol.

No Brasil, o etanol é um solvente que apresenta essas qualidades citadas. Afinal, além de ser renovável, é facilmente produzido e não é considerado tóxico nas condições industriais. Estudos para a avaliação da viabilidade da extração de óleo e oligossacarídeos na soja, através do emprego de etanol, estão sendo desenvolvidos pela equipe do Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ/USP, dando continuidade a pesquisas iniciadas há 25 anos. O propósito deste trabalho foi produzir biodiesel a partir de soja, através do processo de extração de óleo com etanol, seguido da transesterificação química a partir da miscela rica em óleo.

Segundo Ramos e Zagonel (2001), o biodiesel pode ser definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos obtidos através da transesterificação de matérias graxas com álcoois de cadeia curta, como o etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados foram matéria-prima e solvente. Inicialmente, soja - cultivar BRSMG-68 -, e posteriormente soja laminada fornecida pela CARGILL.

Como solvente, foi utilizado etanol anidro 99 v/v (%).

Foi desenvolvido no laboratório de óleos um equipamento para realizar a extração do óleo de soja conforme desenho apresentado na Figura 1. O aparelho permitiu obter uma maior quantidade de miscela e, conseqüentemente, de óleo para a produção do biodiesel.

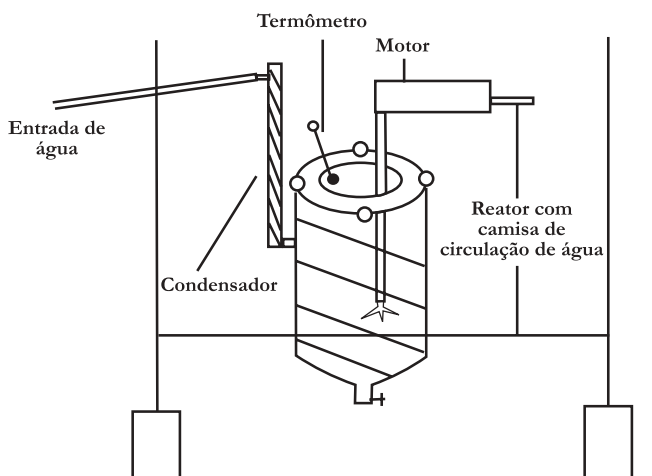


Figura 1. Esquema do aparelho desenvolvido para extração de óleo de soja.

A extração do óleo a partir da soja laminada foi realizada no reator, provido de camisa de circulação de água aquecida e com agitação mecânica. O sistema foi mantido a 78 °C e se trabalhou com 1,0 kg de soja laminada, 2,5 L de etanol anidro 99 v/v (%), no primeiro banho, e agitação mecânica.

Foram realizados dois banhos numa mesma massa de soja, sendo que no segundo banho o volume de solvente adicionado foi de 2,0 L.

O tempo de extração em cada banho foi de 50 minutos. Essa diferença de 500mL em volume de etanol nos banhos se destinou à embebição da massa de soja. Depois de formadas as misturas, ambas foram reunidas em um mesmo *erlenmeyer* para a coleta de uma maior quantidade de amostra. Em seguida, a mistura rica foi separada da pobre, identificada na parte inferior da mistura total num funil de separação. Essa separação deu-se por decantação. O óleo foi, então, coletado e analisado seu índice de acidez e teor de fosfolípidos, para ser utilizado na reação de transesterificação (AMERICAN..., 2003), respectivamente, Ca 5a-40 e Ca 12-55.

Essa reação foi realizada em um balão de fundo chato de 500ml, no qual se adicionou o óleo de soja obtido, hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, e etanol anidro 99 v/v (%), sobre placa de aquecimento com agitação magnética da marca IKA® RH – KT/C, numa rotação de 1400rpm. O sistema permaneceu sob reação à temperatura ambiente durante uma hora, até que a máxima quantidade de ésteres fosse formada, identificada pela alteração na cor.

Em seguida, o biodiesel formado, que ainda continha glicerina, foi transferido para funil de separação. Como não se observou a separação entre biodiesel e glicerina, adicionou-se certo volume de glicerina p.a., com a finalidade de acelerar essa separação. Após 12 horas se observou a separação ideal, que permitiu o recolhimento do residual de glicerina e água e a manutenção do biodiesel no funil de separação para que as lavagens com água destilada fossem realizadas. As três lavagens, feitas em seqüência com 20%, 30% e 20% da massa de óleo de soja inicial, buscaram retirar qualquer resíduo de glicerina presente no biodiesel.

Em seguida, realizou-se outra transesterificação com o biodiesel formado, que permitisse um maior rendimento do biodiesel final, essa, com metade das quantidades de catalisador e etanol anidro, que foram colocadas na primeira reação. Por fim, realizaram-se, da mesma forma, outras três lavagens com água destilada, separando e avaliando qualitativamente o biodiesel formado. Essa análise foi feita a partir da cromatografia em camada delgada, para se verificar a conversão em ésteres etílicos. Já quantitativamente, foram determinados o rendimento e os compostos voláteis formados, por análise gravimétrica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção de uma maior quantidade de miscela a partir do equipamento desenvolvido no laboratório permitiu uma avaliação mais precisa da qualidade do óleo vegetal extraído da soja, e conseqüentemente, do biodiesel.

Na reação de transesterificação foram adicionados 50 gramas de óleo de soja, 0,35 gramas de NaOH e 15 gramas de etanol anidro. O sistema permaneceu na placa de agitação magnética por 1 hora, para que a máxima quantidade possível de ésteres fosse convertida. O tempo de reação foi de 3 minutos, pois neste tempo foi constatada a conversão completa de ésteres pelo escurecimento brusco da amostra. Após o término da reação e a inserção da amostra num funil de separação, 2,5 gramas de glicerina p.a. foram adicionados para acelerar a formação da fase inferior. Isso resultou na formação de uma fase superior correspondente aos ésteres etílicos e biodiesel e de uma fase inferior contendo a glicerina formada pela reação e adicionada; o etanol, o mono e os diglicerídeos foram formados durante a reação.

Verificou-se a formação de uma massa de 43,60g de biodiesel e 18,18g de glicerol. Uma nova reação de transesterificação, essa com o biodiesel já formado, foi realizada

para que maior quantidade de ésteres etílicos fosse convertida. Para isso foram utilizados 7,5g de etanol anidro e 0,175g de NaOH, no processo, com o tempo de uma hora e a temperatura ambiente. Após a separação das duas fases por decantação e o recolhimento da fase inferior, os ésteres obtidos foram purificados através de três lavagens com 10, 15 e 10mL com água destilada, respectivamente, à temperatura ambiente. Foi determinado um intervalo de 5 horas entre cada lavagem, com o objetivo de obter o rendimento máximo em biodiesel. Com isso o excesso de impurezas foi lavado.

A fase inferior separada foi submetida a uma destilação a 78°C sob vácuo moderado, para recuperação do excesso de etanol, e a glicerina permaneceu.

As análises feitas com óleo de soja bruto indicaram um teor de fósforo de 200ppm. Com base nesse valor, utilizando-se um fator de correção 30, que representa a relação entre o peso molar do fósforo e dos fosfolipídios, obteve-se um valor de 0,6% de fosfatídeos. Já o teor de ácidos graxos livres foi de 0,4%.

Deve-se considerar que, visualmente e através da cromatografia, a produção de ésteres foi bastante eficiente, além de a separação das fases e o rendimento serem, também, mais favoráveis do que em outras amostras utilizando diferentes proporções dos reagentes. A partir desses dados, foi produzido o biodiesel com óleo de soja bruto, extraído no reator de maior capacidade.

Analisando-se o rendimento em massa de biodiesel, percebe-se que, após a primeira reação de transesterificação, foram obtidos 43,60g de biodiesel e 18,18g de glicerina. Considerando-se que inicialmente foram utilizados 50g de óleo de soja, temos uma conversão de 87,2% em ésteres. Já o rendimento, em massa, dessa primeira reação de transesterificação, considerando-se o total de massa que entrou e saiu do sistema, foi de 91,05%. Afinal, utilizaram-se 50g de óleo de soja, 15g de etanol anidro, 0,35g de NaOH, e 2,5g de glicerol, resultando em 43,60g de biodiesel e 18,18g de glicerina.

Foi realizada uma segunda transesterificação com o biodiesel que já havia sido produzido. Nessa reação foram adicionados 7,5g de etanol anidro, e 0,175g de NaOH. O peso final obtido do biodiesel, após as três lavagens com água destilada, foi de 36,22g. Desse resultado se depreende que as três lavagens foram eficientes, retirando boa parte de compostos voláteis, resíduos de catalisador e glicerina.

A determinação de compostos não voláteis foi realizada tarando-se duas placas de Petri e adicionando, a cada placa, 4,27g de biodiesel (equivalente a 5mL). As placas foram colocadas em estufa, a 120°C, durante duas horas. A quantidade de compostos não voláteis presente no biodiesel, considerando-se a média de uma duplicata, foi de 0,0905g. Observou-se que não houve resíduo de catalisador no biodiesel formado. Ao aplicar o indicador fenolftaleína em uma amostra com 5mL de biodiesel, não houve alteração de cor da amostra.

A análise de cromatografia em camada delgada (Figura 2) indica a presença de uma boa quantidade de ésteres etílicos formada no biodiesel produzido a partir do óleo de

soja bruto. Além disso, a presença de poucos ácidos graxos livres indica que a reação de transesterificação foi bastante favorecida com as quantidades determinadas dos reagentes (massa de óleo de soja: massa de etanol anidro: massa de catalisador).

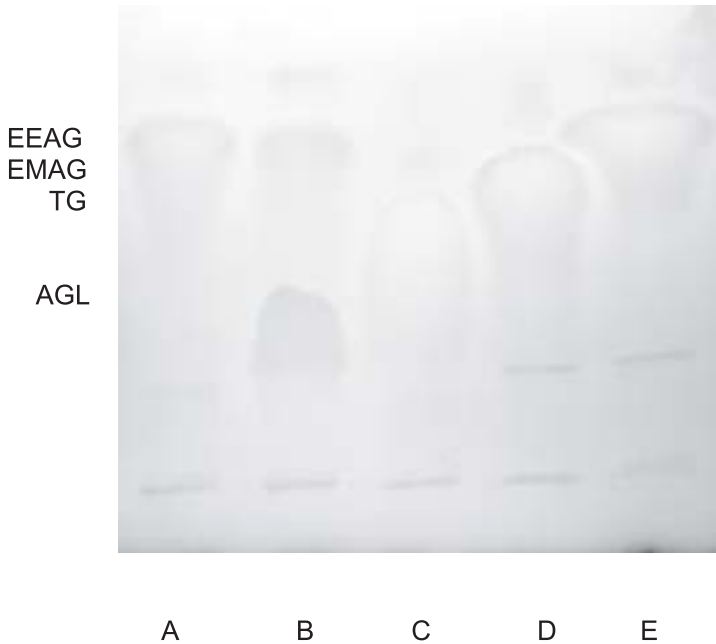


Figura 2 Cromatografia em camada delgada: (A) Biodiesel, a partir de óleo de soja refinado; (B) Biodiesel fornecido pela Biomais (UFLA); (C) Ácido Oléico; (D) óleo de soja bruto, extraído no laboratório; (E) Biodiesel, a partir do óleo de soja bruto, extraído no laboratório (EEAG – éster etílico de ácidos graxos; EMAG – éster metílico de ácidos graxos; TG – triglicerídeos; AGL – ácidos graxos livres).

Com a montagem do extrator de maior capacidade e o emprego de soja laminada, conseguiu-se tanto um maior rendimento em óleo, que garantiu misturas mais ricas, permitindo a separação nas duas fases de interesse, quanto a produção do biodiesel através da transesterificação a partir do óleo de soja bruto, originado da mistura rica.

O catalisador mais barato e conhecido pôde ser empregado quando se avaliaram as características da mistura, como baixo teor de fósforo e de acidez do óleo.

O biodiesel produzido pela via etílica apresenta um grande potencial, cujas pesquisas ainda precisam ser incentivadas. Com os dados obtidos em laboratório, percebe-se que, a partir de suas análises qualitativas e quantitativas, o biodiesel etílico pode substituir facilmente, e com a mesma qualidade, o metílico.

4 CONCLUSÃO

O biodiesel produzido pela via etílica apresenta um grande potencial, cujas pesquisas ainda precisam ser incentivadas. Com os dados obtidos em laboratório, percebe-se que, a partir de suas análises qualitativas e quantitativas, o biodiesel etílico pode substituir facilmente, e com a mesma qualidade, o metílico.

Esse seria um processo de caráter totalmente renovável, visto que não se utiliza nenhum derivado de petróleo para produção do biocombustível.

REFERÊNCIAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetal. Estatísticas do complexo soja no Brasil. Disponível em:<<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: maio 2006.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. Official Methods and recommended practices of the AOCS. fifth edition. [s. l.]: AOCS, 2003.

GANDHI, A. P. et. al. Studies on alternative solvents for the extraction of oil - I soybean. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 369-375, 2003.

RAMOS, L. P.; ZAGONEL, G. F.; Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, p. 17-23, 2001.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. **Extração de óleo de girassol com etanol**: cinética, ácido clorogênico, fração insaponificável. 1991. 145 fls. Tese (Doutorado em Agronomia, Área de Concentração Ciência e Tecnologia de Alimentos) Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; LIMA, V. A. Emprego do álcool etílico na extração de óleo de girassol (*Helianthus annuus*). **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 7, n. 1, p. 1-14, 1987.