

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização do Processo de Refino do Óleo de Algodão para Produção de Biodiesel

AUTORES:

Regina C.R. dos Santos, Breno da S. Rocha, Mônica C.G. Albuquerque, Célio L. Cavalcante Jr.

INSTITUIÇÃO:

UFC - Universidade Federal do Ceará/GPSA_ Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção

Otimização do Processo de Refino do Óleo de Algodão para Produção de Biodiesel

Abstract

Alkali refining of cottonseed oil was carried out using the conventional caustic soda (NaOH) batch refining method. A factorial design of experiments with three center points was used to study the effect of operating conditions in order of study and to optimize the cottonseed oil refining. The chosen responses were: oil color, ratio of soap, free fatty acids content and soapstock yield. The variables that were studied were sodium hydroxide solution concentration and excess, initial and final temperature. Sodium hydroxide solution excess and initial temperature were the most significant variables affecting the responses of cottonseed oil refining. The oil produced was used for alkaline-catalyzed transesterification process with methanol and the optimal refining conditions that produce the maximum ester yield were determined.

Introdução

Os óleos vegetais ocupam uma importante posição no desenvolvimento de combustíveis alternativos no mundo. Dentre as várias justificativas estão a alta demanda por energia no mundo industrializado, problemas de poluição com uso dos combustíveis fósseis, tornando-se necessário o desenvolvimento de fontes energéticas renováveis e de baixo impacto ambiental [1]. Desde que haja preços competitivos, o espaço para os biocombustíveis no mercado está garantido. Geralmente na produção do biodiesel é utilizado óleo vegetal refinado/desodorizado. Este óleo tem um custo relativamente alto, resultando em um biodiesel que não pode competir economicamente com o petrodiesel [2]. Então o alto custo do biodiesel é o maior obstáculo a sua comercialização, visto que aproximadamente de 70 a 95% do custo total da produção de biodiesel é devido aos custos dos óleos vegetais [2]. Dentre as matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis o óleo de algodão se destaca por seu baixo valor, comparado às outras oleaginosas como soja, além de ser um subproduto da indústria têxtil [3]. O caroço de algodão possui em média 19% (p/p), de óleo, com qualidade dependente das condições de armazenamento e extração das sementes [4]. No caso do refino alcalino convencional do óleo bruto de algodão, o qual possui alta acidez, coloração escura (vermelho-marron) devido à presença de pigmentos (sendo o gossipol o mais importante) e impurezas relativamente altas para fins comestíveis, são utilizadas condições bastante severas no processo de refino industrial como: elevadas concentrações e excesso de soda cáustica, além de uma segunda etapa de neutralização com solução de hidróxido de sódio, conhecido como (re-refino), para remoção completa do gossipol [5]. Essas condições acabam produzindo altas quantidades de “borras” ou “SOAPSTOCK” constituindo um grave problema para a indústria.

Neste trabalho, realizou-se um estudo de otimização das condições para refino do óleo de algodão com redução dos custos de processamento e quantidade de borra gerada, buscando viabilizar sua utilização na produção de Biodiesel

Metodologia

Materiais

O óleo bruto de algodão foi cedido pela empresa COCENTRAL-Cooperativa Central dos Produtores de Algodão e Alimentos. De acordo com AOCS método padronizado (1998) [6], esse óleo vegetal foi caracterizado com relação ao percentual de ácidos graxos livres, Impurezas insolúveis em óleos e Color Lovibond, assim como as amostras de óleo geradas após cada refino (cor, acidez, sabão em óleo e percentual de borra produzido. Hidróxido de sódio (VETEC) foi usado tanto na preparação das soluções de 12% e 25% (p/p), usadas no refino como catalisador para transesterificação. Metanol (VETEC) com 99,8% de pureza foi utilizado na preparação do catalisador e como álcool transesterificante. As análises de teor de metil-éster do biodiesel produzido foram realizadas em cromatógrafo a Gás (Varian) com um detector de ionização em Chama (FID) e coluna capilar de polietileno glicol como fase estacionária de 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,5µm de espessura do filme líquido.

Planejamento Experimental

O planejamento experimental aplicado nesse estudo foi um planejamento fatorial 2^4 com quatro variáveis, dois níveis e três pontos centrais. Assim, o mesmo foi desenvolvido e otimizado, através do estudo da influencia e dos efeitos de interação entre as variáveis no processo de refino sobre as respostas, utilizando metodologia de superfície de resposta. As variáveis selecionadas foram concentração e excesso de solução de hidróxido de sódio, temperatura inicial e final de refino. As respostas selecionadas foram: cor, acidez, teor de sabão no óleo obtido e percentagem de borra gerada no refino. A cor, acidez e teor de sabão no óleo influenciam na conversão a metil-éster. A superfície de resposta foi aplicada para otimizar o processo para viabilizar a utilização do óleo de algodão semi-refinado na produção de biodiesel.

Tabela 1: Planejamento experimental fatorial 2^4 para refino do óleo de algodão

Variáveis	Nível (-1)	PC (0)	Nível (+1)
Temperatura Inicial (°C)	20	40	60
Temperatura Final (°C)	60	70	80
Concentração da Solução de NaOH (%)	12	19	25
Excesso de NaOH em relação a estequiometria da reação(%)	30	65	100

Refino do óleo bruto de algodão para produção de biodiesel

O refino foi simulado em laboratório usando método padronizado AOCS Ca 9a-62. Inicialmente é adicionada ao reator a quantidade determinada de óleo (500g), então o mesmo foi colocado em um banho com água. Solução alcalina de NaOH de concentração 12, 19 ou 25%, juntamente com excesso 30, 65 ou 100% foram adicionados ao óleo na temperatura inicial de 20, 40 ou 60 °C. Esta mistura foi agitada vigorosamente (250rpm) por 45minutos para neutralizar os ácidos graxos livres e remoção de impurezas de acordo com planejamento da tabela 1. Posteriormente a agitação foi reduzida (70rpm) e o óleo foi aquecido até temperatura final 60, 70 ou 80°C. Essa agitação e temperatura foram mantidas por 12 minutos. Depois, suspendeu-se a agitação e a mistura foi mantida por

1 hora nessa temperatura final. A temperatura foi reduzida para 20-24°C, e mantida por 30 minutos, permanecendo em repouso por 12 horas, sendo depois o sabão formado [borra] separado do óleo neutro por simples decantação. Após cada refino todas as amostras de óleo foram analisadas em relação à sua qualidade [cor, acidez, sabão] de acordo com o método oficial AOCS [12] e quantificado a quantidade de borra gerada. Após refino as amostras foram secadas sob vácuo e submetidas à reação de transesterificação alcalina usando como catalisador NaOH e metanol a temperatura de 25°C, e analisada o teor de metil-éster.

Resultados e Discussão

O óleo bruto de algodão, usado nos experimentos de refino foi caracterizado de acordo com metodologia analítica descritos pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) com relação ao percentual de ácidos graxos livres (**1,7% ácido oléico**), Impurezas insolúveis em óleos (**1,0%**) e Color Lovibond (**524**). Sabe-se que a qualidade do óleo refinado está principalmente ligada às características da matéria-prima bruta (óleo bruto), o qual está diretamente atrelada a procedimentos de limpeza e cuidados no armazenamento do caroço de algodão e do processo de extração do óleo. Os resultados encontrados encontram-se dentro do limite considerado aceitável para processo de refino alcalino do óleo de algodão, com obtenção de produto final com qualidade e maiores rendimentos.

A matriz experimental para o planejamento experimental fatorial 2^4 é ilustrada na Tabela 2. Cabe ressaltar que os experimentos foram realizados randomicamente e o erro experimental do planejamento foi obtido através da média e desvio padrão dos pontos centrais que foram repetidos.

Tabela2: Característica do óleo semi-refinado de algodão produzido e sua conversão a metil-éster (biodiesel).

Experimento	Variáveis do planejamento				Respostas				Biodiesel
	Refino do óleo								Produzido
	C _{NaOH} %	EXC _{NaOH} %	T _{inicial} °C	T _{final} °C	Acidez %	Cor Lovibond	T. Sabão (ppm)	Borra %	Teor de Ester %
1	25	100	60	80	0,081	73,5	365,5	10,2	94,26
2	25	100	60	60	0,065	72,6	293,1	14,9	94,53
3	25	100	20	80	0,084	53,3	440,8	6,5	93,53
4	25	100	20	60	0,058	62,9	515,5	7,4	93,82
5	25	30	60	80	0,142	261,4	1287,1	11,3	91,55
6	25	30	60	60	0,248	322,1	877,2	6,1	88,41
7	25	30	20	80	0,103	194,3	3314,2	5,2	91,52
8	25	30	20	60	0,082	157	2858	5,9	92,34
9	12	100	60	80	0,108	109,6	364,6	7,5	93,05
10	12	100	60	60	0,101	105	287,4	8,8	94,06
11	12	100	20	80	0,106	130,4	1312,6	8,7	93,58
12	12	100	20	60	0,076	52,6	864,4	9,2	93,28
13	12	30	60	80	0,158	287,5	1592,5	6,9	91,87
14	12	30	60	60	0,154	252,9	1832,1	8,5	91,27
15	12	30	20	80	0,131	282,3	2114,7	7,7	91,71
16	12	30	20	60	0,083	245,6	1959,2	7,4	91,98
17 C	19	65	40	70	0,104	248,4	656,3	8,1	91,85
18 C	19	65	40	70	0,103	248,8	657,1	7,8	91,12
19 C	19	65	40	70	0,105	246,9	656,6	8,5	91,63

O uso do planejamento experimental e a análise estatística permitiram otimizar as principais variáveis do processo de refino do óleo de algodão, e avaliar a qualidade do óleo gerado na conversão a metil-ester. Através dos resultados expressos na Tabela 2 e utilizando o programa Statistica®, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (concentração e excesso de NaOH, temperatura inicial e final) sobre a cor, acidez, teor de sabão no óleo, e percentagem de borra gerada. Efetuou-se a análise da influência e interações dos parâmetros em função das respostas. Para tanto é necessário determinar quais variáveis realmente apresentam influência estatística significativa ao nível de significância de 90 a 95 %, e isso pode ser observado por meio do Diagrama de Pareto abaixo.

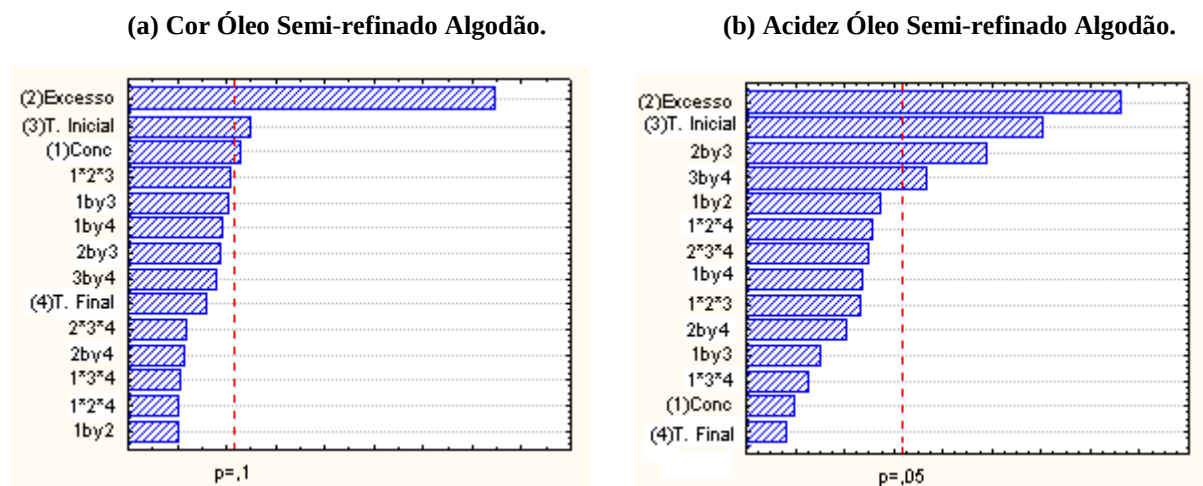


Figura 1 Gráfico de Pareto para (a) Cor e (b) Acidez do óleo semi-refinado de algodão.

Na Figura 1(a) pode-se verificar que o excesso de NaOH, concentração e temperatura inicial, mostraram-se estatisticamente significante no intervalo de confiança de 90% para a cor do óleo. Das variáveis avaliadas a temperatura final e suas interações apresentaram menor efeito sobre a cor. Nas Figuras 1b e 2c e d, observa-se que as variáveis, excesso de NaOH e a temperatura inicial e suas interações com concentração foram as que apresentaram efeito mais significativo sobre as respostas a 95% de confiança. Entretanto, a variável com maior influencia estatística foi o excesso de NaOH.

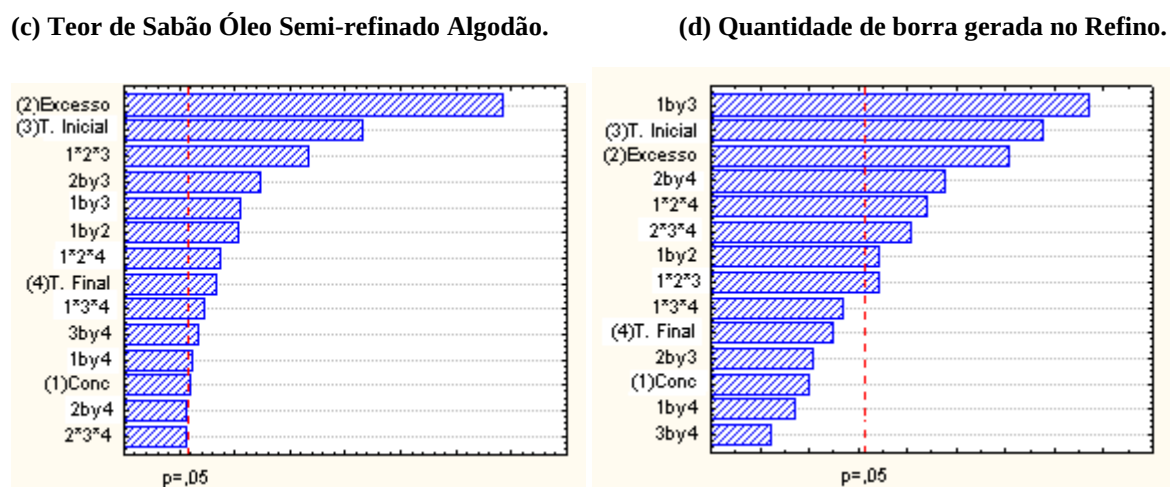


Figura 2 Gráfico de Pareto para (a) Sabão e (b) Percentagem de Borra

As amostras de óleo que apresentaram os menores valores para cor, acidez, e teor de sabão do óleo gerado no refino, apresentaram as maiores conversões a metil-ester na reação de transesterificação, como mostram os gráficos de curva de nível abaixo (Figura 3).

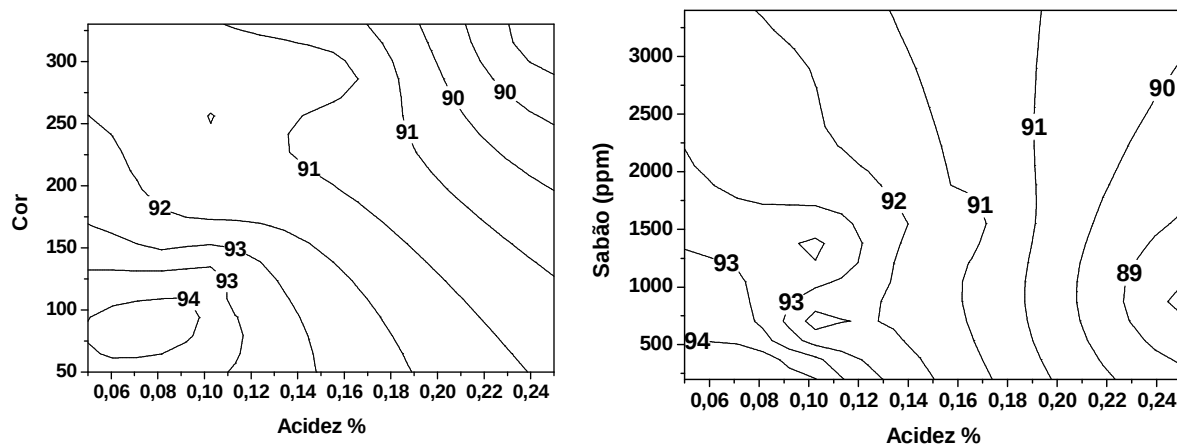


Figura 3 Representação em curva de nível da conversão (ester) em função da acidez e cor, acidez sabão

De acordo com o observado na Figura 3, a máxima conversão a metil-ester é obtido a partir de óleo com baixa cor, acidez e teor de sabão. Entretanto, tais condições de operação produzem elevada quantidade de resíduo (borra). Durante o refino, como pode ser confirmado na Tabela 2. Isto sugere o uso da metodologia de superfície de resposta para otimizar o processo, e obter o refino “ótimo” com baixa quantidade de borra, porém com óleo semi-refinado de qualidade aceitável para a utilização na reação de transesterificação com máxima conversão a metil-ester. A utilização da metodologia de superfície de resposta possibilita a pesquisa simultânea das duas variáveis interferentes nas respostas, determinando a região ótima para tais condições. Através da análise das superfícies de respostas a seguir (Figura 4), se pode chegar à otimização das variáveis do refino e, portanto, a conversão máxima do teor de ester conseguido a partir da qualidade do óleo semi-refinado de algodão na reação de transesterificação.

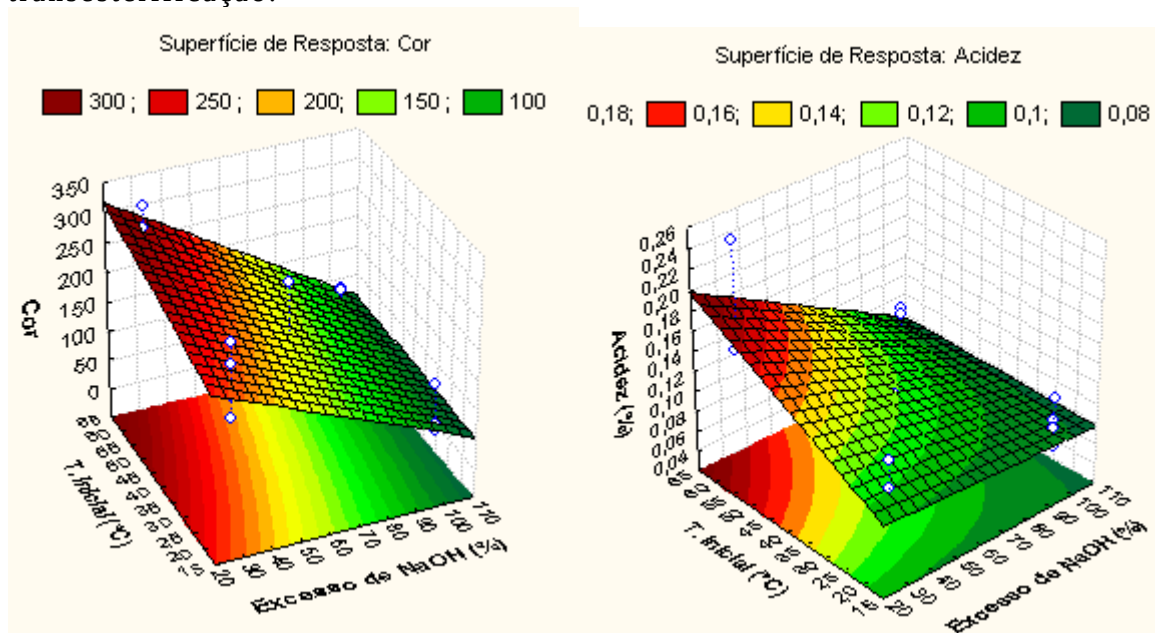


Figura 4 - Superfícies de resposta para cor do óleo em função: (a) excesso de NaOH versus temperatura inicial, (b) concentração de NaOH e temperatura inicial usadas no refino.

Na Figura 4, constata-se que os menores valores para cor e acidez do óleo são obtidos em refino utilizando altos excessos de soda cáustica e baixa temperatura inicial (limite superior máximo da faixa estudada). Altos excessos de NaOH fazem com que a soda reaja não só para neutralização dos ácidos graxos livres, mas também com outras substâncias como pigmentos (principalmente gossipol), presentes no óleo de algodão, os quais, devido às suas propriedades acídicas, tendem a reagir com a solução de NaOH formando sais solúveis em água. Dessa forma o gossipol é extraído do óleo de algodão, principalmente na etapa de neutralização.

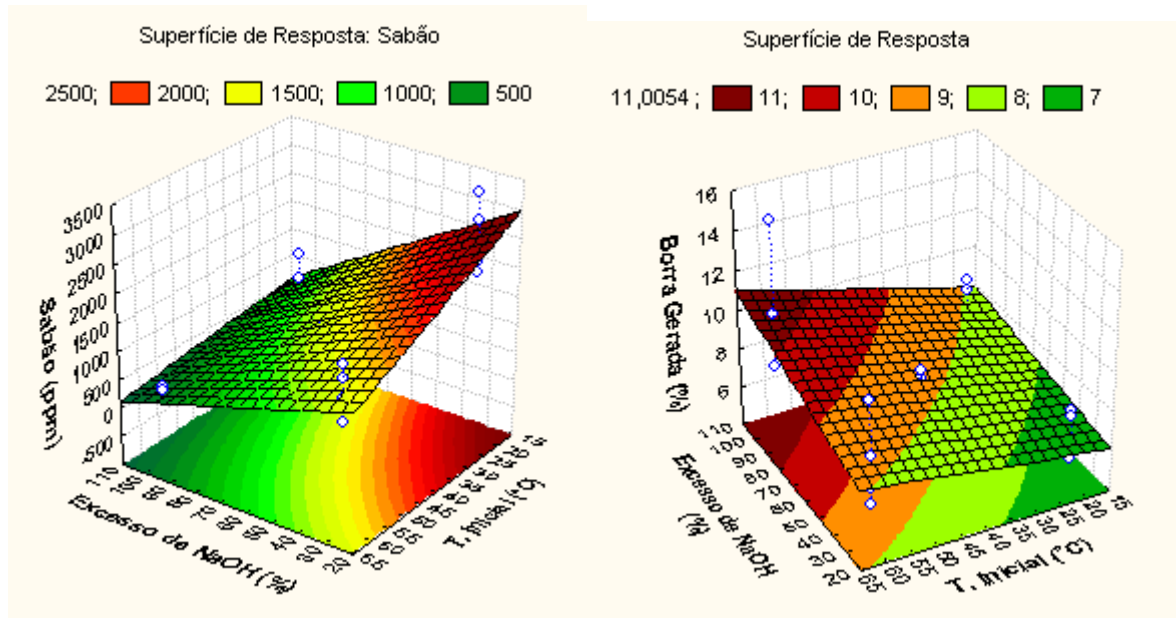


Figura 5 - Superfícies de resposta em função: (a) teor de sabão presente no óleo semi-refinado, (b) acidez, (c) borra gerada para excesso de NaOH versus Temperatura Inicial usadas no refino.

Através da análise das superfícies de resposta para cor, acidez e teor de sabão no óleo, pode-se verificar a forte influência do excesso de NaOH indicando que quanto maior o excesso menores são seus valores obtidos, o que produziu os melhores resultados de conversão a metil-ester (figura 4), apesar de gerar um pouco mais de borra. Para utilizar elevados excesso de NaOH (100%) com controle na elevação da borra gerada, faz-se o refino com alta concentração de NaOH, limite superior estudado (25%), pois em baixas concentração de soda cáustica há uma maior perda de óleo neutro, o qual é arrastado juntamente com a borra formada. A temperatura inicial apresenta uma forte influencia sobre as respostas como pode ser visualizado nas superfícies de resposta acima. Observa-se que em menores temperaturas iniciais de refino são obtidos óleos com menor acidez, cor e percentual de borra, porém a superfície para teor de sabão (Figura 5a) mostra altos valores de sabão. Esses altos valores de sabões presentes no óleo diminuem o rendimento e o teor de metil-ester quando o mesmo é submetido à reação de transesterificação. Finalmente, avaliada a relação entre as variáveis (Exc, Conc, Ti e Tf) estudadas nas respostas, a melhor condição experimental para refino do óleo de algodão é para excesso de 100% de NaOH, concentração de 25% de NaOH, temperatura inicial de 40°C e final de 60°C. Em tais condições, o óleo apresentou cor (75,5), acidez (0,06%), teor de sabão (420,2ppm), borra(7,98%) e teor de ester (94,12%). Após lavagem do óleo com água para

redução do teor de sabão (102,2ppm) e realizada uma nova transesterificação, pode-se atingir 95,99%p/p de metil-ester.

Conclusões

- O estudo dos fatores que afetaram as respostas (cor, acidez, sabão e percentual de borra) mostra que, dentro da faixa considerada, os mais importantes foram o excesso de NaOH e a temperatura inicial de refino. A concentração de NaOH e a temperatura final tiveram uma menor influência sobre as respostas.
- Entre as características do óleo de algodão analisadas (cor, acidez, sabão), as que têm maior efeito na conversão a metil-ester na reação de transesterificação-alcalina foram a acidez (percentagem de ácidos graxos livres) e a cor do óleo, ou seja, quantidade de pigmentos presentes no mesmo, principalmente gossipol, o qual tendem a consumir catalisador (NaOH) durante a reação de transesterificação. O teor de sabão presente no óleo tende a aumentar as perdas de metil-ester durante reação transesterificação, diminuindo o rendimento de ester e a conversão.
- De acordo com esse estudo, os valores ótimos das variáveis para o refino do óleo de algodão, voltado à produção de biocombustível, foram excesso e concentração de solução de NaOH (100% p/p e 25%p/p respectivamente), temperatura inicial e final (40°C e 60°C), obtendo conversão (94,12%). Atribuindo uma etapa de lavagem ao óleo após refino, para redução no teor de sabões, é obtido o teor de 95,99 %(p/p) de metil-ester.

Agradecimentos

COCENTRAL, CNPq, UFC, GPSA

Referências Bibliográficas

- [1] Meher, L.C.; Sagar D. V.; Naik, S.N.: **Technical aspects of biodiesel production by Transesterification -a review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews10 248–268(2006).
- [2] Krawczyk, T.: *Biodiesel: alternative fuel makes inroads but hurdles remain*, INFORM 7 801-829(1996).
- [3] Agência Sebrae, Disponível em:<<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel-mais-viavel-caroco-algodao>.
- [4] Moretto, E.: *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, São Paulo: Varela editora e Livraria LTDA, 1998.
- [5] Dorsa, R.: *Tecnologia de Processamento de Óleos e Gorduras Vegetais e Derivados*, Editor: AOCS Press e United Soybean Board, 1995.
- [6] AOCS, 1998. Method Ca- 5a -40: free fatty acids. Method Cd- 3d-63: acid value. Titrimetric Method Cc 17 -95: Soap in Oil. Lovibond Method Cc -13e-92: Color Measurement. Method Ca 3a -46: Insoluble Impurities in Fats and Oils. Vegetable Oils, Crude Method Ca 9a -52: Refining .In: Firestone, D.(Eds.), *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists` Society*, fifth ed. American Oil Chemists` Society, Champaign, Illinois, USA.