



ÓLEO DE ALGODÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

ANNA L. M. T. PIGHINELLI¹; ROSELI A. FERRARI²; ANA M. R. O. MIGUEL³; KIL J. PARK⁴

¹ Mestre em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas – annalets@feagri.unicamp.br

² Pesquisadora, Instituto de Tecnologia de Alimentos – roseliferrari@ital.sp.gov.br

³ Pesquisadora, Instituto de Tecnologia de Alimentos – anarauen@ital.sp.gov.br

⁴ Professor Titular, Universidade Estadual de Campinas – kil@feagri.unicamp.br

Escrito para apresentação no
XXXVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola
2 a 6 de agosto de 2009 - Juazeiro-BA/Petrolina-PE

RESUMO: O óleo bruto de algodão é uma alternativa para a produção de biodiesel, principalmente no estado do Mato Grosso, onde sua produção é a maior do Brasil. Mesmo sendo um óleo ácido, a reação de esterificação, seguida da transesterificação, poderá viabilizar a produção. Neste estudo, um óleo bruto de algodão obtido via prensagem foi transesterificado para avaliar os efeitos da razão molar e da concentração de catalisador no rendimento em biodiesel. A razão molar variou de 3 a 15 mols de etanol para 1 mol de óleo, e o catalisador de 1 a 5% em relação a massa de óleo utilizada. Pela análise estatística nenhuma das variáveis foram significativas, para a faixa de valores estudada. O biodiesel de algodão apresentou rendimento máximo de 88%, para as condições experimentais de 4,7 de razão molar e 4,42% de catalisador. A combinação de um óleo com alta concentração de ácidos graxos livres e do etanol como álcool, afetou a separação entre ésteres e glicerina.

PALAVRAS-CHAVE: planejamento experimental, razão molar, concentração de catalisador.

COTTONSEED OIL FOR BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT: Crude cottonseed oil is an alternative for biodiesel production, mostly in Mato Grosso State, where its production is the biggest of Brazil. Even being an acid oil, esterification reaction, followed by transesterification, could make possible the biodiesel production. In this study, crude cottonseed oil obtained from expeller process was reacted to evaluate molar ration and catalyst concentration effects in biodiesel yield. Molar ratio varied from 3 to 15 moles of ethanol to 1 mol of oil, and catalyst, from 1 to 5% by oil mass. Statistic analysis showed that none of studied variables was significant, for the values range. Biodiesel yield had a maximum of 88%, for molar ratio of 4.7 and 4.42% of catalyst concentration. A combination of oil with high free fatty acid content and ethanol as alcohol, affected the separation between esters and glycerol.

KEYWORDS: experimental design, molar ratio, catalyst concentration.

INTRODUÇÃO: O biodiesel tem sido tema constante em pesquisas, dada sua grande importância no cenário global, tido como o mais adequado substituto ao diesel obtido de fontes não renováveis. Para que sua produção esteja alinhada aos conceitos de sustentabilidade, ainda falta a redução em seu custo de produção, que é representado em 80% pelo custo das matérias primas, ou seja, dos óleos vegetais e das gorduras animais. A principal rota tecnológica para produção de biodiesel é a transesterificação, reação simples e pode ser feita em qualquer escala, desde laboratorial, usando poucos litros de óleo até em escala industrial, produzindo milhões de litros de biodiesel. Consiste na reação entre o óleo ou gordura com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (metóxido de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, p. ex.). A rota etílica apresenta alguns problemas, como a formação de emulsões estáveis, que complicam seriamente a separação e purificação dos ésteres (ZHOU, KONAR & BOOCK, 2003 e ISSARIYAKUL *et al.*, 2007). A separação de fases também foi tida como etapa crítica no trabalho desenvolvido por Kucek *et al.* (2007), podendo causar até a



inviabilidade técnica da etanolise. O caroço de algodão contém entre 17 e 23% de óleo e sua torta, resultante da prensagem, é ótima fonte protéica, desde que seja eliminado o gossipol, uma substância tóxica (BERNARDINI, 1982). Pode-se produzir do algodão o óleo (16%), torta (45%), línter (9%) e caroço (26%), sendo os 4% restantes considerados como perdas do processo (KOHEL, 1989). A produção nacional de caroço de algodão para a safra 2008/2009 é de 3,2 milhões de toneladas, com o estado do Mato Grosso despontando como maior produtor, respondendo por 47% da produção total (BRASIL, 2009). O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da razão molar e da concentração de catalisador na transesterificação etílica de óleo bruto de algodão.

MATERIAL E MÉTODOS: O óleo de algodão foi obtido por prensagem e submetido a análises físico-químicas, conforme metodologias da AOCS (1998) e AOAC (2000). Para a produção do biodiesel o óleo foi colocado no agitador magnético com aquecimento e quando a temperatura de 45°C foi atingida, os reagentes químicos foram adicionados. O tempo de reação estipulado foi de 30 minutos e finalizado esse tempo, a mistura foi colocada no funil de separação, permanecendo por 12 horas para a separação das duas fases (superior, ésteres e inferior, glicerina). As reações seguiram um planejamento experimental que avaliou o efeito da razão molar (proporção etanol e óleo vegetal) e concentração de catalisador, no rendimento em biodiesel. A quantificação dos compostos presentes nas amostras foi alcançada pelo método de HPSEC (high pressure size exclusion chromatography) utilizando-se cromatógrafo líquido Waters 600E com detector de índice de refração Waters 410 e equipado com duas colunas em série (Jordi Gel DVB 300 mm x 7,8 mm de 500 Å e 100 Å). A corrida isocrática utilizou THF como fase móvel, na vazão de 1,0 mL por minuto, com duração de 25 minutos, temperaturas do injetor e coluna de 30°C e injeções de 20µL. Para o fluxo utilizado, a pressão ficava ao redor de 2000 PSI. Como padrões foram utilizados um padrão composto de triacilglicerídios (43,1%), diacilglicerídios (38,5%), monoacilglicerídios (4,6%) e ácidos graxos livres (13,8%); e uma amostra de biodiesel comercial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Seguindo as metodologias descritas acima, os óleos brutos foram analisados após filtração. Os resultados estão nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Resultados das análises físicas do óleo bruto de algodão.

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>
Ácidos Graxos Livres (%)	4,5
Índice de Acidez (mg KHO/g)	8,9
Índice de peróxidos (meq/kg)	6,8
Cor Lovibond (1'')	50 Vermelho 60 Amarelo 2 Azul
Índice de refração 40 °C	1,470
Umidade estufa (%)	0,10

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos do óleo bruto de algodão.

<i>Ácidos graxos</i>	<i>Concentração (%)</i>	<i>Massa molar (g/mol)</i>
C14:0 Mirístico	0,60	228,38
C16:0 Palmítico	21,91	226,45
C16:1 Palmitoléico	0,44	256,43
C17:0 Margárico	0,07	240,47
C18:0 Esteárico	2,20	254,50
C18:1 Oléico	15,70	252,48
C18:2ω6 Linoléico	58,40	250,47
C18:3ω3α Alfa linolênico	0,14	278,44
C20:0 Araquídico	0,24	282,55
C20:1Gadoléico	0,11	280,54
C22:0 Behênico	0,17	310,61
C24:0 Lignocérico	2,20	338,66



Pela composição, calculou-se a massa molar do óleo de algodão, que é de 775,49 g/mol. A separação das fases ésteres e glicerina não ocorreu em nenhum dos pontos experimentais. Na tentativa de visualizar a separação, as amostras foram refrigeradas a 0 °C, não surtindo nenhum efeito. Tal fato é comum nas reações feitas com etanol, uma vez que este solvente tem grande afinidade química pela fase éster e pela fase glicérica. Na Tabela 3 estão os resultados da transesterificação de óleo de algodão e na Tabela 4 os resultados da análise de HPSEC, com a identificação detalhada de cada composto identificado.

Tabela 3 – Valores experimentais da variável dependente (resposta) para a transesterificação de óleo de algodão.

<i>Ensaio</i>	<i>Variáveis independentes</i>		<i>Variável dependente (resposta)</i>
	<i>Razão molar</i>	<i>Catalisador (%)</i>	<i>Teor de ésteres (%)</i>
1	4,7 (-1)	1,58 (-1)	66,77
2	4,7 (-1)	4,42 (+1)	87,94
3	13,3 (+1)	1,58 (-1)	70,61
4	13,3 (+1)	4,42 (+1)	76,32
5	3 (-1.41)	3 (0)	71,31
6	15 (+1.41)	3 (0)	53,47
7	9 (0)	1 (-1.41)	56,15
8	9 (0)	5 (+1.41)	71,35
9	9 (0)	3 (0)	64,02
10	9 (0)	3 (0)	87,90
11	9 (0)	3 (0)	57,68

Tabela 4 – Identificação dos compostos do biodiesel de algodão por HPSEC.

<i>Ensaio</i>	<i>Tri (%)</i>	<i>Di (%)</i>	<i>Mono+AGL+Ésteres (%)</i>	<i>Etanol (%)</i>	<i>N.I. (%)</i>
1	0,54	1,16	66,77	31,34	0,20
2	0,15	1,27	87,94	10,46	0,18
3	0,18	0,56	70,61	28,43	0,23
4	0	0,56	76,32	21,90	1,22
5	0	0,88	71,31	27,81	0
6	0,21	0,89	53,47	44,45	0,99
7	0	0,87	56,15	42,46	0,53
8	0,17	0,55	71,35	27,70	0,24
9	0,09	0,31	64,02	35,26	0,32
10	0	0,85	87,90	11,26	0
11	0,26	0,28	57,68	41,79	0

Tri: triacilglicerídeo Di: diacilglicerídeo Mono: monoacilglicerídeo AGL: ácidos graxos livres N.I.: não identificados.

A maior porcentagem de etanol quantificada por HPSEC corresponde a maior razão molar utilizada. É interessante observar que para uma mesma razão molar, como por exemplo, 9 mols de etanol para 1 mol de óleo de algodão, a quantidade de álcool que permaneceu sem reagir diminuiu conforme era aumentada a concentração de catalisador. Para essa mesma razão molar, pode-se relacionar a quantidade de álcool detectada pelo cromatógrafo à quebra completa dos triacilglicerídeos, ou seja, quanto mais álcool no produto final, mais triacilglicerídeo foi reagido. A análise do cromatograma mostrou que em 4 ensaios houve a quebra total dos triacilglicerídeos. Para o óleo de algodão não foi possível separar o monoacilglicerídeo formado dos ésteres e ácidos graxos livres. A transesterificação do óleo de algodão com metanol e hidróxido de sódio como catalisador foi estudada por Eevera, Rajendran & Saradha (2009), com as condições ótimas para razão molar de 4:1 e 1,5% de catalisador. Para o caso do óleo de algodão, tem-se uma concordância com os resultados aqui apresentados,



diferindo apenas em relação a concentração do catalisador, explicada possivelmente pelo alto teor de acidez do óleo aqui empregado. A análise estatística feita com os resultados experimentais indicou que nenhum dos fatores foi significativo a 90% (BARROS NETO, SCARMÍNIO & BRUNS, 2003). A formação de co-produtos, principalmente devido a saponificação dos triacilglicerídios, reações secundárias que são favorecidas pela alta concentração de catalisador. Estas reações secundárias favorecem a formação de sabões, reduzindo o rendimento em ésteres. Como a acidez do óleo empregado é muito elevada, outras reações secundárias, como a neutralização dos ácidos graxos livres também produzem formação de sabões, diminuindo o rendimento. O conjunto desses fatores dificulta a separação das fases e a purificação do produto final. Como o óleo de algodão utilizado contém uma porcentagem de ácidos graxos livres maior que o relatado na literatura, é esperado que tais efeitos sejam ainda maximizados. Por essa razão, houve dificuldade na separação entre glicerina e ésteres.

CONCLUSÕES: Os dois fatores estudados não tiveram efeito sobre o rendimento em biodiesel, para a faixa de valores aqui estudada, porém o uso do planejamento experimental se mostrou adequado ao estudo da produção de biodiesel, minimizando assim a quantidade de experimentos. O óleo de algodão poderá ser usado como matéria prima para biodiesel desde que tenha uma porcentagem de ácidos graxos livres menor que 1%, o que pode ser conseguido pela esterificação prévia do óleo.

REFERÊNCIAS

- BARROS NETO, B. de; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 299p., 2003.
- BERNARDINI, E. Cottonseed. In: **Oilseeds, oils and fats: Raw Materials**. Publishing House: Rome, 1982. p. 147-164.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. Avaliação da Safra Agrícola 2008/2009 – Quinto Levantamento de Grãos. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em 06 fevereiro 2009.
- EEVERA, T., RAJENDRAN, K., SARADHA, S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. **Renewable Energy**, v. 34, p. 762 – 765, 2009.
- ISSARIYAKUL, T., KULKARNI, M. G., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 429-436, 2007.
- KOHEL, R. J. Cotton. In: ROBBELEN, G., DOWNEY, R. K., ASHRI, A. (Eds). **Oil crops of the world**. New York: McGraw-Hill Publishing Company, 1989, p. 404 – 415.
- KUCEK, K. T., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., WILHELM, H. M., RAMOS, L. P. Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.
- ZHOU, W., KONAR, S. K., BOOCOCK, D. G. V. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 80, p. 367-371, 2003.