

INVESTIGAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA DEGOMADO, UTILIZANDO ETANOL EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS

L. L. RADE¹, C. SILVA², L. L. ROMANIELO³, M. A. S. BARROZO⁴, E. O. WATANABE⁵ e C. E. HORI⁶

^{1,3,4,5,6} Universidade Federal Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Tecnologia

E-mail para contato: cehori@gmail.com

RESUMO – O biodiesel é um combustível alternativo renovável, não tóxico, biodegradável e menos poluente. Geralmente, o biodiesel é sintetizado a partir da transesterificação de óleos de origem vegetal com um álcool de cadeia curta, utilizando um catalisador homogêneo. No entanto, outros métodos podem ser utilizados, como a reação não catalítica utilizando um álcool em condições supercríticas. Esta rota promove um melhor contato entre os reagentes, resultando em altas conversões, além de permitir a utilização de óleos de baixa qualidade e alcoóis hidratados. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi investigar a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja degomado, utilizando etanol em condições supercríticas. Os experimentos foram realizados em um reator em contínuo e os parâmetros do processo foram definidos em: temperatura (250 a 320 °C), tempo de residência (11 a 39 min) e razão molar álcool:óleo (9:1 a 51:1), a uma pressão fixa de 20 MPa. O efeito de cada parâmetro e de suas interações sobre o rendimento em ésteres etílicos foram avaliados, utilizando planejamento de experimentos. Os resultados mostraram que, nestas faixas experimentais, a temperatura foi a variável mais significativa e que rendimentos em ésteres de até 55% foram obtidos. Desta maneira, o uso do óleo de soja degomado como matéria-prima mostra ser promissor, já que possui um custo inferior ao óleo de soja refinado e por ser um óleo não comestível.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e que recebe crescente atenção como combustível alternativo ao óleo diesel convencional, por ser não tóxico, biodegradável, menos poluente e renovável (Santana *et al.*, 2011). Considerando que os óleos vegetais puros possuem elevada viscosidade na compressão por ignição (de 11 a 17 vezes maior do que o diesel convencional) e não podem ser utilizados diretamente como combustíveis, alguns métodos são usados para converter os óleos vegetais em uma forma mais adequada (Demirbas, 2005). O método mais utilizado consiste na transesterificação dos triglicerídeos com um álcool de cadeia curta. Em contato com o triglicerídeo, o álcool remove a glicerina de sua estrutura molecular, formando assim uma mistura de ésteres como produto (biodiesel) e glicerina como subproduto.

Convencionalmente, a síntese de biodiesel é dada pela transesterificação catalítica alcalina homogênea. Contudo, esta rota apresenta desvantagens, como: alto gasto energético, dificuldade na recuperação da glicerina, remoção do catalisador do produto formado (Falcão, 2011) e sensibilidade à presença de ácidos graxos livres e da água (Silva *et al.*, 2007), o que impossibilita a utilização de alcoóis hidratados e de óleos crus e residuais como matérias-primas, que são economicamente acessíveis. A rota não catalítica utilizando alcoóis em condições supercríticas tem se mostrado uma alternativa promissora, pois promove a solubilidade entre as fases álcool e óleo e conversões completas podem ser obtidas. Além disso, a etapa de separação e purificação do produto é mais simples (Silva *et al.*, 2012) e esta rota não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres (Kusdiana e Saka, 2004 e Warabi *et al.*, 2004).

Devido às condições severas de pressão e temperatura requeridas, o custo de operação da síntese de biodiesel utilizando alcoóis em condições supercríticas é elevado e uma tentativa de redução dos custos mostra-se necessária. Uma forma de viabilizar o processo é utilizar matérias-primas de menor custo e não comestível, como por exemplo, o óleo de soja degomado, que consiste em um óleo parcialmente processado e mostra ser uma opção de grande potencial para síntese de biodiesel não catalítica. Este óleo é constituído pelos mesmos componentes principais do óleo de soja refinado, porém, contém antioxidantes, fosfolípidos, pigmentos, etc (Vieitez *et al.*, 2010).

Desta maneira, o objetivo geral do presente trabalho é investigar a síntese contínua de ésteres a partir da transesterificação do óleo de soja degomado e etanol supercrítico. O estudo foi realizado utilizando-se Planejamento Composto Central e as variáveis independentes foram definidas em: temperatura (250-320 °C), tempo de residência (11 a 39 minutos) e razão molar álcool:óleo (9:1 a 51:1), a uma pressão fixa de 20 MPa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e Procedimento Experimental

Os reagentes utilizados para síntese do biodiesel, através da reação de transesterificação supercrítica, foram o óleo de soja degomado, proveniente da empresa Cargill e etanol P.A. com 99.9% de pureza.

A Figura 2.1 representa o aparato experimental utilizado para a reação de transesterificação utilizando álcool supercrítico. Os experimentos foram realizados em um reator contínuo, a uma pressão constante de 20 MPa, em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico do etanol (243,2 °C e 63,8 MPa, respectivamente). As reações foram realizadas em um reator tubular de 81,74 mL e em um reator leito empacotado de 14 mL.

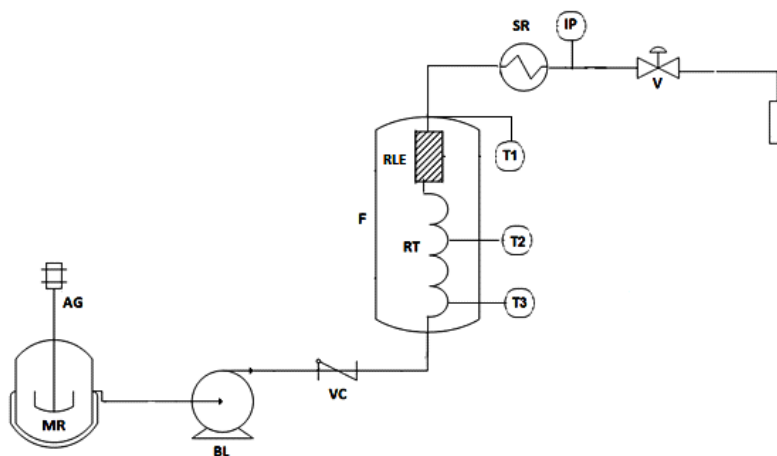


Figura 2.1- Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas reações de transesterificação supercrítica. Fonte: Doná *et al.* (2013)

Para a síntese de ésteres etílicos, a mistura etanol-óleo em proporções pré-determinadas foi agitada e bombeada de forma contínua para o interior do sistema. Após o preenchimento do sistema, iniciou-se o processo de aquecimento dos fornos e pressurização do sistema até a estabilização destas variáveis nas condições desejadas. Por fim, esperou-se, no mínimo, dois tempos de residência para a coleta das amostras em triplicata.

As amostras coletadas foram preparadas segundo metodologia de Silva *et al.* (2010) e analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, coluna capilar RTX-Wax (Restek, 30 m, 0,32 mm i.d, 0,25 μ m d.f), injeção split (1:50), temperatura do injetor: 250 °C, volume injetado de 1 μ L, temperatura da coluna: 210 °C. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com vazão de 30 mL/min.

A identificação e quantificação dos vários ésteres etílicos presentes nas amostras foram realizadas através da comparação com o padrão interno metil heptadecanoato.

2.2. Análise Estatística

Para o estudo das condições operacionais na síntese contínua não catalítica de ésteres etílicos, utilizou-se a técnica de planejamento de experimentos. As variáveis foram definidas em temperatura (na faixa de 250–320 °C), tempo de residência (11–39 min) e razão molar álcool:óleo (9:1–51:1), com pressão constante de 20 MPa. O efeito de cada parâmetro sobre o rendimento em ésteres, bem como de suas interações, foi investigado utilizando-se um Planejamento Composto Central (PCC), juntamente com a metodologia da superfície de resposta, desenvolvidos pelo software *STATISTICA*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios que constituíram o Planejamento Composto Central são apresentados na Tabela 3.1. Observa-se que houve uma variação significativa nas porcentagens em ésteres etílicos nas diferentes condições reacionais utilizadas. Observa-se que os valores variaram de

3,6 a 55,3%, o que mostra a sensibilidade do teor de ésteres frente às variáveis estudadas, nestas condições experimentais adotadas.

Tabela 3.1- Matriz do Planejamento Composto Central (PCC), para pressão fixa em 20 MPa e $\alpha=1,414$

Exp.	Variáveis não codificadas			Variáveis Codificadas			Resposta
	Temperatura (°C)	Tempo Residência (Min)	Razão Molar álcool:óleo	X ₁	X ₂	X ₃	Rendimento (%)
1	260	15	15	-1	-1	-1	8,6 ± 0,4
2	310	15	15	1	-1	-1	39,8 ± 0,6
3	260	35	15	-1	1	-1	21,3 ± 0,4
4	310	35	15	1	1	-1	55,3 ± 0,6
5	260	15	45	-1	-1	1	3,6 ± 0,1
6	310	15	45	1	-1	1	20,5 ± 0,5
7	260	35	45	-1	1	1	10,6 ± 0,4
8	310	35	45	1	1	1	42,5 ± 1,1
9	250	25	30	-1.414	0	0	7,1 ± 0,1
10	320	25	30	1.414	0	0	48,1 ± 0,1
11	285	11	30	0	-1.414	0	15,3 ± 0,7
12	285	39	30	0	1.414	0	35,0 ± 0,8
13	285	25	9	0	0	-1.414	32,6 ± 1,9
14	285	25	51	0	0	1.414	17,1 ± 1,0
15	285	25	30	0	0	0	26,7 ± 0,4
16	285	25	30	0	0	0	25,8 ± 0,3
17	285	25	30	0	0	0	26,0 ± 0,3
18	285	25	30	0	0	0	26,4 ± 0,5

$X_1=(T-285)/25$, $X_2=(RT -25)/10$, $X_3=(MR-30)/15$, onde T, RT e MR são valores reais de temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo, respectivamente.

Ao comparar-se as reações 2 e 6, observa-se que a temperatura e o tempo de residência permaneceram constantes, porém a razão molar foi aumentada de 15:1 para 45:1. Com este aumento, o teor em ésteres diminuiu aproximadamente 50% (de 39,8 para 20,5%). Esta tendência pode ser observada ao comparar os pontos 1 e 5 (8,6 para 3,6%), 3 e 7 (21,3 para 10,6%), 4 e 8 (55,3 para 42,5%), 13 e 14 (32,6 para 17,1%). Este comportamento evidencia que o aumento da razão molar álcool:óleo afetou negativamente a resposta possivelmente devido a maior diluição do óleo no meio reacional, o que pode prejudicar a reação. Na literatura, resultado semelhante foi obtido por Valle et al., 2010 que utilizaram etanol e metanol, com um óleo não comestível (temperatura de 295 a 325 °C, tempo de reação de 15 a 29 minutos e razão álcool:óleo de 32:1 a 52:1). Resultados divergentes também foram obtidos, Gui *et al.* (2009) obtiveram uma contribuição positiva da variável razão molar álcool:óleo no teor de ésteres, utilizando óleo de palma e etanol (temperatura de 300 a 400 °C, tempo

de reação de 2 a 30 minutos e razão álcool:óleo de 5:1 a 50:1). Já um efeito negativo desta variável também foi visualizado no trabalho de Valle *et al.* (2010). Estes comportamentos diferenciados evidenciam um efeito não linear desta variável, dependendo da faixa operacional adotada, indicando a necessidade de se explorar outras condições experimentais.

Ao manter as variáveis temperatura e razão molar álcool:óleo constantes, variando somente o tempo de residência, como ocorre entre as reações 1 e 3 observa-se que o aumento do tempo de residência contribuiu para um aumento do teor de ésteres de 8,6 para 21,3%. Esta mesma tendência pode ser observada ao comparar-se as reações 2 e 4 (39,8 para 55,3%), 6 e 8 (20,5 para 42,5%), 5 e 7 (3,6 para 10,6%), 11 e 12 (15,3 para 35,0%). Estes resultados indicaram que o tempo de residência utilizado contribuiu positivamente na variável resposta, já que a mistura reacional permanece mais tempo sob as condições reacionais favoráveis, além de aumentar os choques efetivos entre as moléculas reagentes, permitindo alcançar maiores valores de conversão. Estes resultados são consistentes com os obtidos na literatura, onde maiores tempos de residência colaboraram para maiores rendimentos em ésteres (Silva *et al.*, 2007; Gui *et al.*, 2009; Valle *et al.*, 2010).

Por fim, ao manter-se as variáveis tempo de residência e razão molar álcool:etanol constantes, variando somente a temperatura, observa-se que o aumento da temperatura (na faixa destes experimentos) aumenta o teor em ésteres consideravelmente, como pode ser observado ao comparar-se as reações 1 e 2 (de 8,6 para 39,8%), 3 e 4 (21,3 para 55,3%), 5 e 6 (de 3,6 para 20,5%), 7 e 8 (de 10,6 para 42,5%), 9 e 10 (7,1 para 48,1%) . Esta tendência comprova que a variável temperatura contribui positivamente na variável resposta, pois com maiores valores de temperatura, aumenta-se a homogeneidade da mistura e a velocidade da reação, obtendo-se maiores rendimentos em ésteres (Kusdiana e Saka, 2001). Estes resultados estão em concordância com os obtidos na literatura (Kusdiana e Saka, 2001; Madras *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2007; Gui *et al.*, 2009 e Valle *et al.*, 2010).

Pode ser observado ainda que, nos experimentos de 5 a 8, realizados com razão molar 45:1, o aumento do teor de ésteres ao se elevar a temperatura foi de 24,4%, inferior aos 4 primeiros, realizados com razão molar 15:1, que foi de 32,6%. Isto indica que deve existir uma interação entre as variáveis temperatura e razão molar álcool:óleo (interação $X_T X_{RM}$), corroborando com os resultados obtidos por Gui *et al.* (2009). Estes autores observaram que, para uma maior razão molar álcool:óleo (40:1), ocorre uma redução no teor em ésteres com o aumento da temperatura (a contribuição positiva da temperatura reduz-se, ao ponto de ser negativa para o teor em ésteres), ao passo que para menores razões molares (16:1), um aumento no rendimento em ésteres foi obtida para maiores temperaturas. Segundo Gui *et al.* (2009), o esperado é que altas temperaturas aumente o teor em ésteres, para qualquer razão molar álcool:óleo, porém para uma razão molar superior a 40:1, a temperatura crítica da mistura sofre um decréscimo, já que a temperatura crítica do álcool é menor do que a do óleo. De acordo com HEGEL *et al.* (2008), a temperatura crítica da mistura reacional com menor quantidade de álcool é de aproximadamente 377 °C, já uma mistura rica em álcool passa a apresentar uma temperatura crítica de apenas 280 °C. Assim, possivelmente, com maiores concentrações de álcool a temperaturas mais elevadas, ocorre o fenômeno de decomposição dos ésteres mais facilmente, diminuindo assim o seu rendimento.

Para análise dos resultados, bem como otimização das condições da reação de transesterificação, faz-se necessário quantificar a influência de cada variável independente na variável

resposta, bem como de suas interações e de seus termos quadráticos. Para isto, foi efetuada uma regressão múltipla, utilizando o software *Statistica*, obtendo-se uma equação empírica que representa a variação do teor em ésteres (TE) na reação de transesterificação não catalítica, em função das variáveis independentes estudadas. A equação obtida para os dados agrupados, expressa em variáveis codificadas, é dada pela Equação 3.1:

$$TE(\%) = 25,44 + 14,34X_1 + 7,09X_2 - 5,81X_3 + 2,21X_1X_2 - 2,06X_1X_3 \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 apresentou o quadrado do coeficiente de correlação múltipla (R^2) igual a 0.99, indicando que 99% da variabilidade dos dados obtidos são explicados por ela. Com este valor, e sabendo-se que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos, observa-se que a equação é estatisticamente consistente.

A equação empírica mostra que as variáveis temperatura (X_1), tempo de residência (X_2) e razão molar álcool:óleo (X_3) são significativas e afetam o rendimento em ésteres, assim como a interação entre a temperatura e o tempo de residência e a razão molar (X_1X_2) e a interação entre a temperatura e a razão molar álcool:óleo (X_1X_3). Os valores dos coeficientes obtidos para cada variável comprovam as tendências anteriormente discutidas. Para as variáveis temperatura (X_1) e tempo de residência (X_2), obteve-se coeficientes positivos, mostrando que elas afetam de modo positivo a resposta do sistema, ao passo que para a variável razão molar álcool:óleo, obteve-se um coeficiente negativo, indicando que esta variável afeta de modo negativo o teor em ésteres. Através da Equação 3.1 obtida é possível também afirmar que a temperatura é a variável que mais afeta a resposta, uma vez que o valor do coeficiente obtido foi o maior (14,34), seguida do tempo de residência (7,09) e razão molar álcool:óleo (-5,81).

A partir do modelo empírico obtido com a regressão múltipla dos parâmetros relacionados às variáveis, construiu-se superfícies de resposta para a observação do comportamento do teor em ésteres etílicos em função das variáveis significativas. As superfícies de respostas estão apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2. Ao analisar estas superfícies, é possível visualizar os efeitos de cada variável sobre o rendimento em ésteres, conforme discutido anteriormente.

Os teores em ésteres obtidos neste trabalho corroboram com os resultados encontrados na literatura para o óleo de soja degomado, como por exemplo, no trabalho de Vieitez *et al.* (2010), que encontraram aproximadamente 55% de rendimento em ésteres. É importante salientar que, se comparado com o óleo de soja refinado, o óleo de soja degomado apresenta rendimentos em ésteres menores devido à presença de compostos menores no óleo de soja degomado, como por exemplo, antioxidantes, fosfolípidos, pigmentos, etc (Vieitez *et al.*, 2010). Apesar de menores valores de rendimento, este óleo mostra ser uma alternativa promissora para síntese de biodiesel em condições supercríticas, uma vez que o preço de produção deste biocombustível é altamente dependente do valor da matéria-prima utilizada e o óleo de soja degomado, por ser um óleo parcialmente processado, apresenta baixo custo, além de ser não comestível.

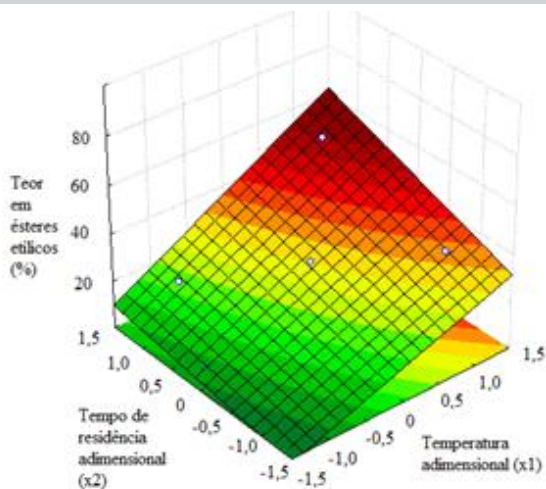


Figura 3.1- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido em função da temperatura (X_1) e do tempo de residência (X_2) para uma razão molar álcool:óleo no nível central(30:1)

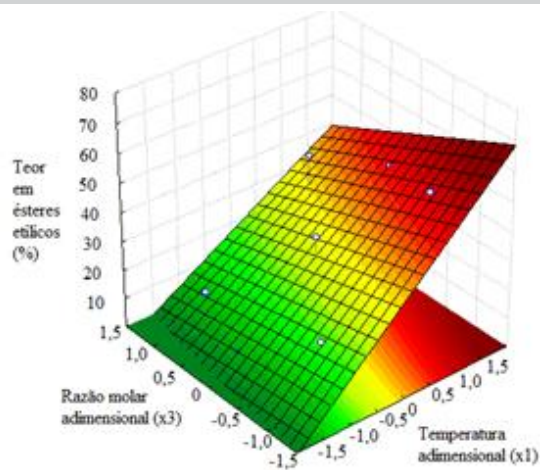


Figura 3.2- Superfície de resposta para o teor em ésteres produzido em função da temperatura (X_1) e da razão molar (X_3) para um tempo de residência no nível central (25 min)

4. CONCLUSÕES

A técnica de Planejamento de Experimentos mostrou ser uma ferramenta de grande importância para o estudo da síntese de ésteres em álcool supercrítico, pois leva em consideração não somente o efeito das variáveis individualmente, mas também de suas interações. As três variáveis definidas para os planejamentos realizados: temperatura, tempo de residência e razão molar álcool:óleo, mostraram ser significativas sobre o rendimento em ésteres, nas faixas experimentais adotadas (250 a 320 °C, 11 a 39 min e de 9:1 a 51:1). As variáveis temperatura e tempo de residência mostraram ser significativamente positivas, entretanto a variável razão molar álcool:óleo mostrou-se negativa. O maior rendimento em ésteres obtidos nos experimentos foi de 55,3%, a 310 °C, 35 minutos de reação e razão molar álcool:óleo de 15:1. Os resultados mostraram que este óleo é uma alternativa promissora como matéria-prima para síntese de biodiesel em condições supercríticas, uma vez que apresenta baixo custo, além de ser não comestível.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG (Processo PCE- 00089-14), da Vale S.A. (Processo TEC - RDP -00154-10), do CNPq e da CAPES.

6. REFERÊNCIAS

DEMIRBAS A. Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic And Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, p. 466. 2005.

- DONÁ, G., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C., CASTILHOS F. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor, *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 605, 2013.
- FALCÃO, P.W.C. Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico. 2011. 315 f. Thesis (Ph.D. in Chemical Engineering)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- GUI, M. M., LEE, K. T., & BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 49(2), p. 286, 2009.
- P. HEGEL, A. ANDREATTA, S. PEREDA, S. BOTTINI, E.A. BRIGNOLE. High pressure phase equilibria of supercritical alcohols with triglycerides, fatty esters and cosolvents, *Fluid Phase Equilib.* v. 266, p. 31, 2008.
- KUSDIANA, D. & SAKA, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, v. 80, p. 693, 2001.
- KUSDIANA, D. & SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, v. 91(3), p. 289, 2004.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., & KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, v. 83(14-15), p. 2029, 2004.
- SANTANA, A., MAÇAIRA, J., LARRAYOZ, M. A. Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical ethanol/carbon dioxide mixtures. *Fuel Processing Technology*, v. 96, p. 214, 2012.
- SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A., ROVANI, S., CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., DARIVA, C., & OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46(16), p. 5304, 2007.
- SILVA, C., DE CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., CARDOZO-FILHO, L. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1274, 2010.
- SILVA, C., BORGES, G., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J. V., CARDOZO FILHO, L. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil at supercritical conditions, *Acta Scientiarum*, v. 34, p. 185, 2012.
- VALLE, P., VELEZ, A., HEGEL, P., MABE, G., & BRIGNOLE, E. A. Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 54(1), p. 61, 2010.
- VIEITEZ, I., SILVA, C., BORGES, G. R., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., & GROMPONE, M. A., JACHMANIÁN I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures, *Renewable Energy*, v.35, p. 1976, 2010.
- WARABI, Y., KUSDIANA, D. & SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, v. 91(3), p. 283, 2004.