

ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA POR NOVOZYM[®] 435 EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

W. R. R. FIDALGO², L. F. TEIXEIRA¹, J. C. SANTOS² e H. F. de CASTRO¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Dept. de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Dept. de Biotecnologia

E-mail para contato: heizir@dequi.eel.usp.br

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi estabelecer as condições operacionais de síntese de biodiesel catalisada pela lipase Novozym[®] 435 em reator de leito fluidizado acoplado a uma coluna empacotada com Lewatit[®] GF202 para remover o glicerol formado como subproduto. As características hidrodinâmicas do sistema, tais como tempo médio de residência e variância, foram avaliadas por meio da distribuição do tempo de residência obtida em teste de traçador com entrada do tipo pulso. Usando o modelo de tanques em série, o perfil de escoamento do reator pode ser descrito como o de um único reator agitado contínuo ideal. Os ensaios de produção de biodiesel foram realizados a 50°C, empregando reagentes na proporção molar de 1:12 (óleo de babaçu:etanol), sendo investigados os efeitos do carregamento catalítico (7 a 16% g_{cat}/mL) e do tempo espacial (6 a 14 h) no rendimento de transesterificação e na produtividade. O melhor desempenho do sistema foi obtido empregando 11% de Novozym[®] 435 e tempo espacial de 8 h, proporcionando valores de rendimento de (98,1 ± 1,7) % e produtividade de (9,9 ± 0,2) × 10⁻⁵ mol_{éster}/g_{cat}/min. Amostras de biodiesel resultantes apresentaram-se límpidas e isentas de impurezas, exibindo os seguintes parâmetros de qualidade: teor de éster de 97,1%; massa específica a 20°C de 872 kg/m³; viscosidade cinemática a 40°C de 4,9 mm²/s; 1,4% m/m de monoacilglicerol e 1,0% m/m de diacilglicerol.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, tem havido indícios de que o ser humano passou a compreender de forma mais profunda que o meio ambiente é o responsável pelo oferecimento das condições essenciais a sua sobrevivência e evolução, e a busca por alternativas energéticas mais adequadas a essa nova forma de pensar e viver tem sido parte integrante da solução para os problemas sócio ambientais que se mostram cada vez mais urgentes.

Os produtos à base de petróleo são uma das principais fontes do dióxido de carbono antropogênico na atmosfera. O setor de transportes em todo o mundo é quase totalmente dependente dos combustíveis derivados do petróleo, representando cerca de 60% do consumo global deste insumo e sendo responsável por um quinto das emissões globais de CO₂. Em todo o mundo, havia cerca de 806 milhões de carros e caminhões leves na estrada em 2007. Esses números são projetados para aumentar para 1,3 bilhão em 2030 e para mais de 2 bilhões

de veículos até 2050. Este crescimento vai afetar a estabilidade dos ecossistemas e do clima global, assim como as reservas mundiais de petróleo (Balat; Balat, 2010).

Uma alternativa particularmente favorável ao Brasil está no desenvolvimento dos biocombustíveis, em especial o biodiesel, que é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam certos parâmetros de qualidade (Dabdoub *et al.*, 2009). É um combustível limpo, renovável, sendo considerado o melhor candidato para a substituição do petrodiesel, porque pode ser utilizado em qualquer motor de ignição por compressão sem a necessidade de adaptações (Leung *et al.*, 2010).

Na produção de biodiesel catalisada por enzimas, especificamente lipases, algumas das desvantagens apresentadas pelo processo tradicional de transesterificação química que utiliza bases ou ácidos fortes podem ser eliminadas e, portanto, processos enzimáticos são uma promissora alternativa à rota química (Fjerbaek *et al.*, 2009). Embora, atualmente, a rota enzimática não possa competir com a transesterificação química, todos os esforços de otimização das condições reacionais (solvente, temperatura, pH, fonte de enzima, entre outros), visando estabelecer as características operacionais para futuras aplicações industriais são de extrema importância dada a necessidade atual de processos industriais menos agressivos ambientalmente.

Diante do exposto, e sabendo-se que, entre os diversos tipos de reatores enzimáticos, os de leito fluidizado apresentam uma série de vantagens, como a não formação de caminhos preferenciais, possibilidade de variação nas condições de fluxo e maior eficiência nos processos de transferência de calor e massa, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de determinados parâmetros na produção de biodiesel em reator de leito fluidizado. Para tanto, selecionou-se como modelo reacional a etanólise do óleo de babaçu em meio isento de solventes, utilizando-se a lipase imobilizada (Novozym[®] 435) como catalisador.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Biocatalisador: Todos os experimentos foram realizados com a lipase de *Candida antarctica* manufaturada pela Novozymes na forma imobilizada em suporte acrílico (Novozym[®] 435) adquirida da Sigma-Aldrich.

Materiais de partida: Como matéria-prima lipídica, foi utilizado óleo de babaçu adquirido do Mundo dos Óleos (São Paulo – SP) com uma composição mássica em ácidos graxos de 3,2% ácido octanoico, 3,2% ácido cáprico, 45,4% ácido láurico, 15,1% ácido mirístico, 8,4% ácido palmítico, 2,4% ácido esteárico, 16,4% ácido oleico e 4,9% ácido linoleico. Como agente acilante, utilizou-se etanol anidro (99%, Cromoline).

Outros Materiais: Lewatit[®] GF202, uma resina macroporosa de troca iônica, gentilmente cedida pela Lenntech (São Paulo – SP), foi utilizada para remoção do glicerol formado durante a produção de biodiesel. Corante lipossolúvel azul (pigmento orgânico sintético manufaturado por Glitter Ind. Com. Imp. Exp. Ltd., Carapicuíba – SP) foi adquirido em mercado local e usado como traçador.

2.2. Metodologia Experimental

Síntese de biodiesel em reator de leito fluidizado: As reações de transesterificação do óleo de babaçu com etanol em reator de leito fluidizado foram conduzidas no aparato experimental representado no esquema da Figura 1.

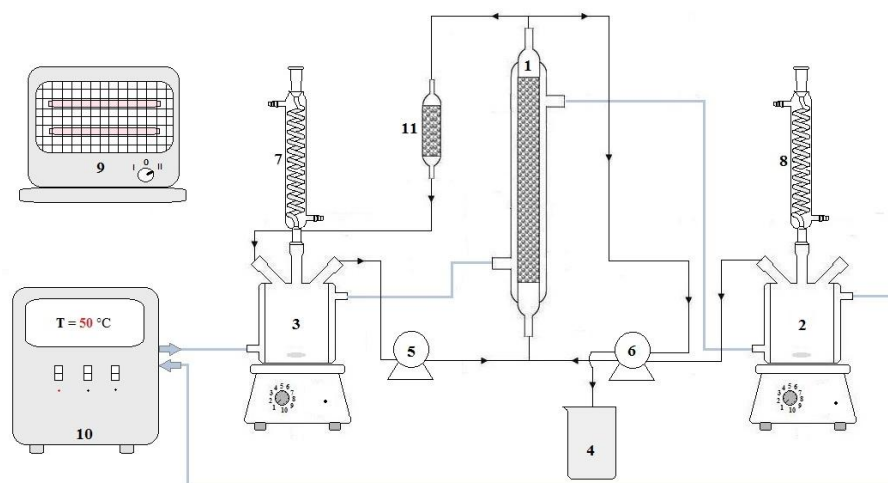


Figura 1 – Esquema do sistema reacional: (1) reator de leito fluidizado; (2) tanque de alimentação; (3) tanque de recirculação; (4) tanque de coleta de produto; (5) e (6) bombas peristálticas; (7) e (8) condensadores de refluxo; (9) aquecedor; (10) banho termostático; (11) coluna com Lewatit[®] GF202.

O reator utilizado consistiu em uma coluna de vidro encamisada com volume nominal de 42,4 mL (12 mm x 375 mm). O meio reacional consistiu na mistura de óleo de babaçu e etanol na proporção molar de 1:12 e a temperatura nos tanques e reator encamisados foi mantida a 50°C por meio de um banho termostático. A vazão da bomba de dois canais (6), um para alimentação com reagentes e outro para coleta de produtos, e da bomba de recirculação (5) foi ajustada para valores adequados a cada experimento. O carregamento catalítico (massa de biocatalisador/volume do reator) variou de 7 a 16%. Os tanques de alimentação e recirculação operaram sob agitação magnética. Em todos os experimentos foi utilizada uma coluna empacotada contendo 7 g da resina de troca catiônica Lewatit[®] GF202, com reposição após saturação. As condições experimentais estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais testadas visando determinar o carregamento catalítico em função do tempo espacial

Parâmetro	Exp A	Exp B	Exp C
Carregamento catalítico (%)	7	12	16
Porosidade do leito (%)	80,5	78,1	72,8
Tempo espacial (h)	6 – 14	6 – 10	6 – 10
Vazão de recirculação (mL/min)	7,3	3,2	2,3
Duração (dias)	26	20	27

Purificação das amostras de biodiesel: As amostras obtidas nos experimentos foram submetidas à evaporação em rota-evaporador (70°C, 30 min, sob vácuo) para a retirada de etanol e água residual. A secagem das amostras foi finalizada com adição de 5% de sulfato de sódio anidro. As amostras purificadas foram submetidas as análises de qualidade rotineiras (viscosidade, densidade e teores residuais de mono e diglicerídeos).

Ativação e regeneração da resina Lewatit® GF202: A resina de troca iônica foi ativada/regenerada por meio de lavagem com metanol com subsequente secagem à temperatura ambiente, de acordo com informações fornecidas pela Lenntech e que se encontram disponíveis em sua página na internet (<http://www.lenntech.com/Data-sheets/Lewatit-GF-202-L.pdf>).

Distribuição de tempo de residência (DTR): A função de distribuição do tempo de residência, $E(t)$, foi determinada experimentalmente, injetando-se uma solução 15 % m/m de corante lipossolúvel azul em meio reacional (óleo de babaçu: etanol na proporção molar de 1:12) no tempo $t = 0$ e, então, medindo-se a concentração, C , do traçador no efluente do reator em função do tempo. As medidas de concentração do corante foram realizadas no espectrofotômetro UV-Visível Varian modelo Cary 50 Conc em 646 nm. $E(t)$ foi calculada pela Equação 1 (Levenspiel, 1972).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (1)$$

Em que: $C(t)$ é a concentração do corante (g/mL) no tempo t (h).

O tempo médio de residência, t_m , que corresponde ao tempo espacial, τ , e a variância, σ^2 , foram calculados pelas Equações 2 e 3, respectivamente (Levenspiel, 1972).

$$\tau = t_m = \int_0^{\infty} t \cdot E(t)dt \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 \cdot E(t)dt \quad (3)$$

2.3. Métodos Analíticos e Cálculos

Quantificação dos ésteres de etila: Os ésteres formados foram monitorados por cromatografia de fase gasosa (Varian 3800), conforme metodologia estabelecida por Urioste *et al.* (2008). O rendimento das reações de síntese do biodiesel foi definido como a razão entre a massa total obtida de ésteres etílicos e a massa teórica esperada.

Massa específica do biodiesel: Os valores de massa específica foram determinados utilizando densímetro digital modelo DMA 35N EX (Anton Paar). As medidas foram realizadas em duplicata a 20°C, empregando-se 2,0 mL de amostra.

Viscosidade do biodiesel: Os valores da viscosidade absoluta em função da taxa de deformação foram medidos em viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltd, Inglaterra) empregando o cone CP 42. As medidas foram feitas em duplicata a 40°C, empregando 1 mL de amostra.

Quantificação de mono e diacilgliceróis: Mono e diacilgliceróis foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, em equipamento Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, Inc. SP, Brasil) com detector evaporativo de espalhamento de luz.

Produtividade: A produtividade, expressa em concentração de éster por massa de biocatalisador e por tempo, foi definida e calculada de acordo com a Equação 4.

$$P = \frac{C \cdot Q \cdot \rho}{MM_{\text{éster}} \cdot m_{\text{cat}}} \quad (4)$$

Em que: P = produtividade (mol_{éster}/g_{cat}/min); C = concentração de ésteres etílicos à saída do reator (g_{éster}/g_{meio}); Q = vazão de coleta de produto (mL/min); ρ = densidade do meio de saída do reator (g_{meio}/mL); MM_{éster} = massa molar média dos ésteres formados (g_{éster}/mol); m_{cat} = massa de catalisador (g_{cat}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Hidrodinâmica do Reator

Por meio da DTR, foi obtido um valor de 7,37 h para o tempo médio de residência, que foi 37% superior ao tempo espacial calculado pela razão entre o volume útil do reator e a vazão volumétrica sobre a seção da coluna (5,39 h). Este atraso na resposta do traçador é decorrente, possivelmente, da difusão do traçador nas esferas do biocatalisador desativado e da resina macroporosa que foram utilizados no teste. O valor determinado para a variância, σ², foi de 57,21 h², correspondendo a um desvio-padrão de 7,56 h. O reator apresentou comportamento hidrodinâmico semelhante ao de um único reator de tanque agitado contínuo (CSTR), conforme pode ser observado na Figura 2, que compara as curvas de E(t) para o reator utilizado e um CSTR ideal.

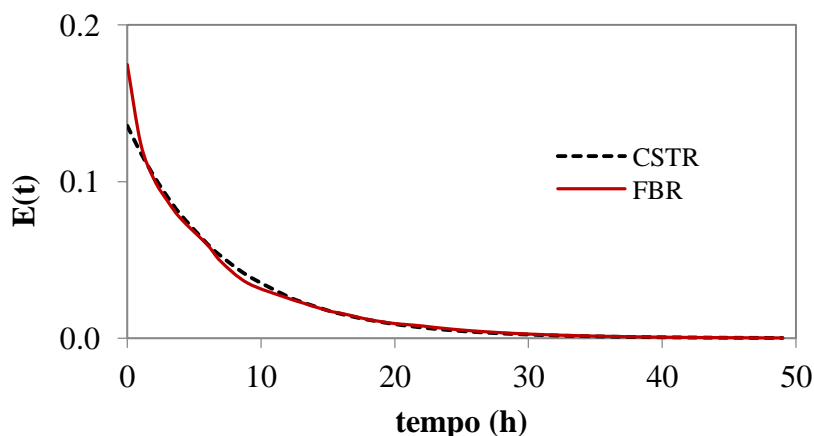


Figura 2 – E(t) versus tempo para um CSTR ideal e o FBR utilizado nos experimentos.

A similaridade constatada indica uma mistura homogênea de reagentes e produtos formados em toda a coluna reacional e esta observação pode estar relacionada com a utilização do tanque de recirculação, que se comporta basicamente como um CSTR, e com a vazão relativamente elevada com a qual se fluidizou o leito.

3.1. Influência do Carregamento Catalítico e do Tempo Espacial no Rendimento e na Produtividade da Síntese de Biodiesel

O desempenho do sistema operacional foi avaliado para diferentes vazões volumétricas correspondendo a tempos espaciais entre 6 e 14 h. Para cada carregamento catalítico, foi determinada a influência do tempo espacial na concentração dos ésteres de etila formados, rendimentos de transesterificação e produtividade. Na Figura 3 é ilustrado o perfil de rendimento de transesterificação alcançado para cada condição experimental investigada.

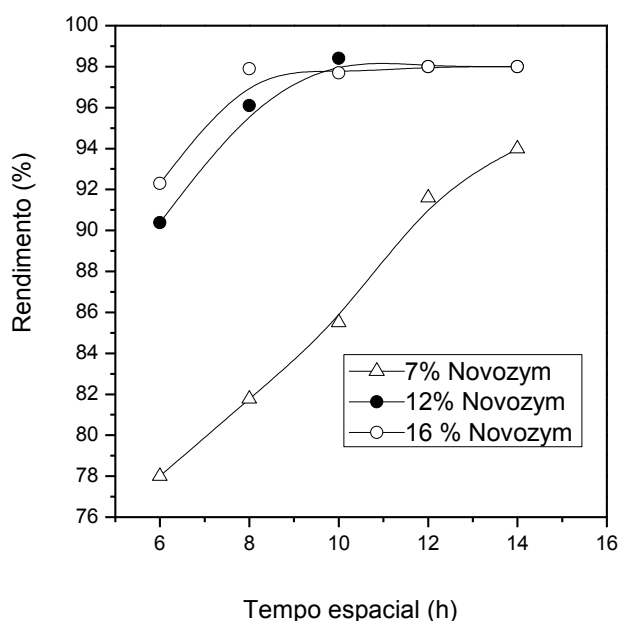


Figura 3- Rendimento de transesterificação de acordo com a variação do tempo espacial (h) para diferentes carregamentos catalíticos na síntese de biodiesel em reator de leito fluidizado

Verifica-se que para o mesmo carregamento catalítico o rendimento do processo foi crescente com o aumento do tempo espacial. Desta forma, para alcançar elevadas taxas de conversão (>96%), foi necessário um ajuste da vazão volumétrica em função da atividade catalítica do leito. Empregando-se 7 % de biocatalisador foi necessário trabalhar com baixo fluxo (tempo espacial de 14 h), por outro lado, para carregamentos catalíticos mais elevados (12 a 16 %) elevadas conversões foram alcançadas entre 8 a 10h. Esta correlação teve um efeito direto na produtividade do sistema que expressa a concentração de éster por massa de biocatalisador e por tempo.

A medida da produtividade indica o potencial de um particular sistema. Exemplos extraídos da literatura têm demonstrado que muitos processos contínuos somente alcançam produtividades elevadas à custa do decréscimo da taxa de conversão do substrato (altas concentrações de substrato não convertido) ou baixa concentração do produto formado. Em se tratando de uma escala industrial, o ideal seria a adoção de um sistema que apresentasse uma boa produtividade aliada a pequenas perdas de matéria-prima. Desta forma, na Tabela 3 é apresentado o desempenho global do sistema operacional para cada condição investigada.

Considerando essa premissa, o melhor desempenho do sistema operacional foi alcançado no experimento realizado com 12% de biocatalisador e tempo espacial de 8,0 h. Nestas condições, foram obtidos valores médios de rendimento de $98,1 \pm 1,9\%$ e produtividade em ésteres de $(9,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ mol}_{\text{éster}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{min}$. Alguns parâmetros de qualidade das amostras obtidas nessas condições são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3 – Desempenho global do sistema para cada condição operacional investigada

Biocatalisador (%)	Tempo espacial (h)	Concentração (% $\text{g}_{\text{éster}}/\text{g}_{\text{meio}}$)	Rendimento (%)	Produtividade ($10^{-5} \text{ mol}_{\text{éster}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{min}$)
7	14	$56,1 \pm 1,5$	$93,5 \pm 2,5$	$8,9 \pm 0,2$
12	8	$59,2 \pm 1,5$	$98,1 \pm 1,9$	$9,9 \pm 0,2$
16	8	$59,2 \pm 0,8$	$98,4 \pm 1,6$	$7,0 \pm 0,9$

Tabela 4 – Parâmetros de qualidade do biodiesel obtidos para amostras de biodiesel nas melhores condições operacionais.

Parâmetro	Resultado	Exigências da ANP
Aspecto	LII* a 25°C	LII*
Teor de éster (% massa)	$97,1 \pm 1,3$	mínimo (96,5%)
Massa específica a 20°C (kg/m^3)	872 ± 4	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C (mm^2/s)	$4,86 \pm 0,37$	3,0 a 6,0
Monoacilglicerol (% massa)	$1,4 \pm 0,3$	máximo (0,8%)
Diacilglicerol (% massa)	$1,0 \pm 0,2$	Máximo (0,2%)

*Límpido e isento de impurezas

De uma forma geral, as propriedades das amostras atendem os limites exigidos pelas normas brasileiras (Regulamento Técnico ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- nº4/2012), para utilização do produto como combustível, com exceção das concentrações de monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG). Entretanto, as características globais do desempenho do sistema proposto tornam atrativa a continuidade dos estudos, visando reduzir os teores de DAG e MAG aos limites requeridos pelas normas oficiais.

Por outro lado, devido à sua baixa composição em ácidos graxos insaturados o biodiesel do óleo de babaçu pode ser empregado em formulações contendo biodiesel de outras fontes lipídicas com o intuito de melhorar a estabilidade mistura resultante à oxidação. Desta forma, outros parâmetros, que não atendem os limites exigidos, podem ser compensados, resultando em um biocombustível com melhores propriedades e que atenda a todas as especificações requeridas.

4. CONCLUSÕES

É possível operar um sistema contínuo para obtenção de biodiesel por via enzimática empregando uma configuração de reator deleito fluidizado com substratos contendo óleo de babaçu e etanol na ausência de solventes. A concentração de biocatalisador foi um parâmetro crítico para obtenção de elevados rendimentos, sendo o desempenho mais elevado constatado para carregamento catalítico mínimo de 12% de Novozym[®] 435. Nesta condição, o funcionamento do sistema foi comprovado quantitativamente para tempos espaciais no reator iguais ou superiores a 8h, resultando em produtividades da ordem de $(9,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ mol_{éster}/g_{cat}/min¹ com perdas mínimas de matéria-prima (rendimento de transesterificação = $98,1 \pm 1,9$ %). As amostras de biodiesel resultantes apresentaram viscosidade cinemática (4,86 mm²/s), massa específica (872 kg/m³) e teor de éster (97,1 % em massa) dentro dos limites exigidos pelas normas brasileiras (Regulamento Técnico ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - nº4/2012).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

5. REFERÊNCIAS

- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Appl. Energy*, v. 87, p. 1815-1835, 2010.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- FJERBAEK, L.; CHRISTENSEN, K, V.; NORDDAHL, B. A Review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 102, p. 1298-1315, 2009.
- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy*, v. 87, p. 1083-1095, 2010.
- LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering, 2nd ed. New York: John Wiley, 1972.
- URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; DE CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. *Quim. Nova*, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.