

## SÍNTESE DE BIODIESEL EM ETANOL SUPERCRÍTICO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÁGUA NO MEIO REACIONAL

Isabella P. Alkimim<sup>(1)</sup>, Ignacio Vieitez<sup>(2)</sup>, Camila Silva<sup>(1)</sup>, Fernanda C. Corazza<sup>(1)</sup>, José V. Oliveira\*<sup>(1)</sup>, Iván Jachmanián<sup>(2)</sup>

*1-Laboratório de Termodinâmica, Engenharia de Alimentos, URI – Campus de Erechim.*

*2-Laboratorio de Grasas y Aceites, Departamento de Alimentos Facultad de Química, Univesidad de La República, Montevideo. Uruguay.*

*\*Email: vladimir@uricer.edu.br*

### RESUMO

Neste trabalho estudou-se a eficiência da reação de transesterificação de óleo de soja com etanol supercrítico, em um processo contínuo na ausência de catalisador e usando diferentes concentrações de água na reação. Operando-se um reator a 200bar e 350°C, com uma razão molar de álcool:óleo 40:1 obteve-se uma quantidade máxima de ésteres de 77,5% para um fluxo de 1,5 mL/mim, na ausência de água. O aumento da quantidade de água diminuiu o rendimento do processo, obtendo-se uma quantidade máxima de ésteres de 68,1% quando a quantidade de água adicionada era de 10% e o fluxo de 1,0 mL/mim. Foi verificado um efeito bastante relevante do fluxo sobre a decomposição do óleo, alcançando valores de 5,7 e 29,5% para fluxos entre 2,5 e 0,8 mL/min, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que é possível conduzir um processo de transesterificação em etanol supercrítico na presença de água.

Palavras-chave: biodiesel; etanol supercrítico; ésteres etílicos; efeito da água.

### 1 INTRODUÇÃO

A possibilidade da utilização de etanol no lugar do metanol, que é utilizado convencionalmente para a produção de biodiesel teve resultado muito atrativo por dois motivos: elimina-se um reagente de alta toxicidade e o combustível gerado seria um produto 100% renovável, um verdadeiro “biocombustível”, dado que o álcool utilizado obter-se-ia a partir de processos fermentativos utilizando biomassa de diferentes naturezas. Entre os inconvenientes encontra-se o maior custo do etanol frente ao metanol, diferença que se

acentua pela necessidade de utilizar etanol absoluto, livre de água, para conduzir o processo mediante os métodos catalíticos convencionais, Fukuda *et al.* (2001) e Ma e Hanna (1999).

Existem evidências sobre métodos alternativos na catálise química convencional, mediante tais condições é possível melhorar notoriamente o rendimento. Entre estes se destacam a catálise enzimática, Oliveira *et al.* (2000) e, mais recentemente a condução de processos a elevadas pressões, Kusdiana e Saka (2004) e Cao *et al.* (2005). Em particular tem-se obtido conversões praticamente completas na presença de uma elevada quantidade de água (50% com base no álcool) quando o processo se conduz com metanol supercrítico (SC-MeOH) na ausência de catalisador, Kusdiana e Saka (2004). Também existem antecedentes referentes à obtenção de altas conversões em etanol supercrítico (SC-EtOH), Corazza *et al.* (2007), quando as mesmas se referem sempre a utilização de etanol absoluto. No presente trabalho se avalia o efeito da água sobre a eficiência do processo de transesterificação do óleo de soja em SC-EtOH.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Material e Métodos

Para síntese de biodiesel utilizou-se óleo de soja refinado (Cocamar), água destilada e etanol absoluto (Merck 99,9%). Os solventes e padrões das análises foram obtidos da Sigma-Aldrich.

A Figura 1 esquematiza o reator utilizado para a reação, disponível no laboratório de Termodinâmica Aplicada da URI-Campus de Erechim.

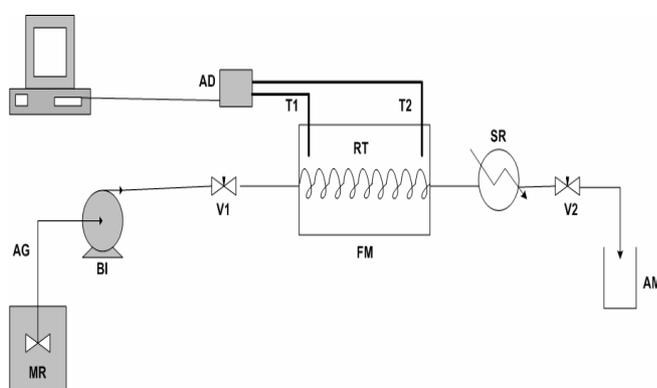


Figura 1 – Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado.

O aparato experimental constitui-se por:

**MR** - Mistura reacional, constituída de óleo de soja, álcool etílico e água nas proporções molares determinadas pelo planejamento de experimentos; **AG** - Agitador mecânico; **BL** - Bomba de alta pressão de líquidos (HPLC) Digital Série III (Marca Acuflo), que é utilizada para deslocar a mistura reacional para a zona de reação e manter a pressão do sistema; **FM** - Forno mufla; **RT** - Reator tubular, constituído de: tubo sem costura de parede grossa (1/4 polegada) em aço inox 316 (Marca Sandvik), conexão tipo tubo (Marca Swagelok), conexão tipo T (Marca Swagelok) e zona de pré-aquecimento em tubo (1/16 polegada) de aço inox 316 (Marca Sandvik). O reator encontra-se acoplado ao forno mufla; **T1** - Indicador de temperatura na entrada do reator; **T2** - Indicador de temperatura na saída do reator; **AD** - Sistema de aquisição de dados; **SR** - Sistema de resfriamento que promove a diminuição da temperatura para posterior amostragem; **V1** e **V2** - Válvula métrica tipo agulha (Marca HIP, Modelo 15-11AF1, pressão de operação até 1034 bar). A válvula V1 controla a alimentação ao reator e V2 controla a pressão do sistema, amostragem e despressurização; **AM** – Amostragem.

Para promover a reação de transesterificação, carregou-se no recipiente de mistura o etanol e posteriormente adicionou-se a água para obter a proporção desejada (0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0%), agregando-se finalmente o óleo na quantidade necessária pra obter uma relação molar etanol:óleo igual a 40:1. Iniciou-se o bombeamento da mistura com o fluxo desejado (0,8; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mL/mim), na temperatura de 350°C e 200 bar de pressão, mantendo-se estes valores para todos os experimentos. A pressão era controlada mediante o ajuste manual da válvula “V2”. Uma vez que o sistema atingisse o equilíbrio e decorridos dois tempos de residência, realizou-se a coleta das amostras por quadruplicata, sendo estas utilizadas para as devidas análises.

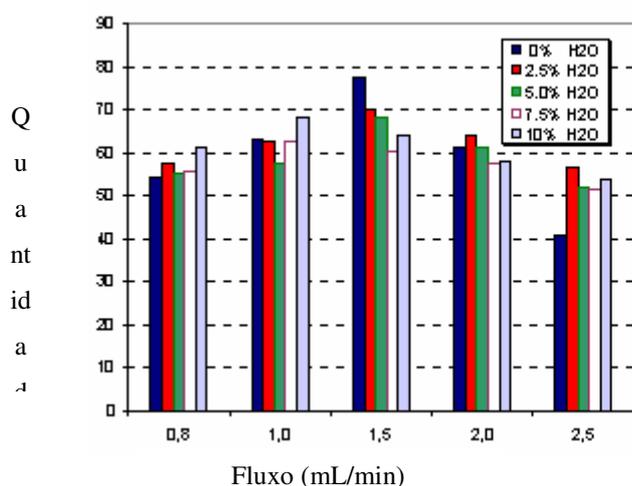
Submeteram-se as amostras coletadas a uma corrente de nitrogênio até que estas atingissem peso constante, para eliminar os resíduos de etanol. Dissolveu-se a amostra restante em 1mL de hexano, lavou-se duas vezes esta solução com 2 mL de água e centrifugou-se (10 min, 3000 rpm), para eliminar a glicerina gerada na reação. Secou-se a fase orgânica com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e foram destinadas às análises.

Na determinação do conteúdo de ésteres, colocaram-se aproximadamente 1,5mL da amostra já acondicionada em um frasco graduado de 20 mL, eliminando o solvente em uma corrente de nitrogênio e determinou-se a massa do resíduo pela diferença de pesos e completou-se o frasco com hexano. Em um tubo de ensaio adicionou-se 205µL desta solução

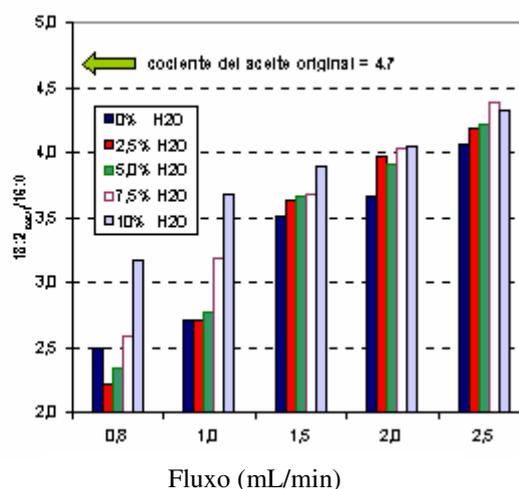
com 50 $\mu$ L de padrão interno (éster metílico de ácido graxo 17:0 em hexano, 4,0 mg/mL). Analisou-se esta mesma mistura por cromatografia gasosa, determinando-se o conteúdo de ésteres.

## 2.2 Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a quantidade de ésteres das amostras obtidas a diferentes fluxos e diferentes conteúdos de água no meio reacional. Observa-se que, na faixa dos fluxos estudados, a quantidade de ésteres apresenta um máximo em todos os casos. Isto sugere que a redução do fluxo abaixo de 2,5 mL/min, com o conseqüente incremento do tempo de retenção, favorece o aumento da conversão, mas com fluxos muito pequenos (tempo de retenção muito altos) favoreceu-se algum processo que repercutiu negativamente na quantidade de ésteres produzidos. Os testes com quantidade de água de 0 a 5% apresentaram o máximo de rendimento com fluxo de 1,5 mL/min, enquanto que com 7,5 e 10% de água o maior rendimento ocorreu com fluxo de 1,0 mL/min. Também observou-se que o conteúdo de ésteres diminuiu gradativamente à medida que a quantidade de água aumenta no meio reacional, o rendimento caiu de 77,5 para 68,1% de ésteres para porcentagens de água de 0 a 10%, respectivamente.



**Figura 2.** Quantidade de ésteres no produto da reação em função do fluxo.

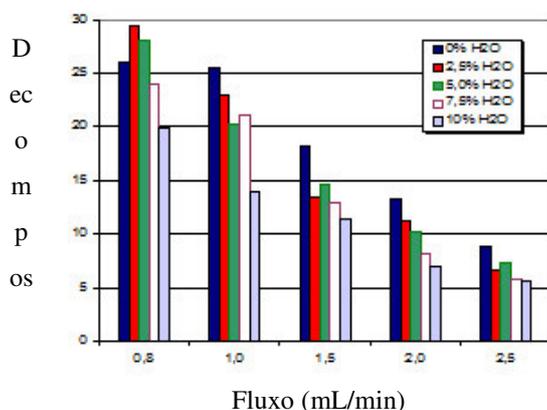


**Figura 3.** Efeito do fluxo sobre a relação 18:2/16:0 no produto da reação.

As análises por cromatografia gasosa da mistura de ésteres obtida mostraram que o processo introduz modificações na porcentagem de cada ácido graxo presente no óleo de soja. A princípio, ocorreu uma diminuição da porcentagem de ésteres dos ácidos graxos insaturados

(18:1, 18:2, e 18:3) e o aparecimento de seus isômeros *trans* correspondentes. Como exemplo, a Figura 3 mostra o efeito do fluxo (tempo de residência) sobre a relação entre a quantidade de 18:2 total (18:2 total = soma de todos seus isômeros) e o de 16:0 no produto. Em todos os casos observou-se que o quociente foi inferior àquele correspondente ao óleo de partida, e que diminuiu com o tempo de residência. Presume-se que este tipo de processo não é seletivo, isto indica que nas condições em que as reações ocorreram, ocorre um certo grau de decomposição do 18:2, fenômeno que se acentua para os tempos de residência mais elevados. A Figura 3 também permite observar que o aumento da quantidade de água na mistura reacional produziu certa atenuação deste fenômeno, possivelmente devido à diminuição da densidade da mistura e em consequência o tempo de residência real.

Mediante as análises por cromatografia gasosa do produto derivado dos ésteres etílicos, é possível determinar o grau de deterioração dos ácidos graxos. Os resultados (Figura 4), indicaram que ocorreu uma desnaturação acentuada do óleo, e que aumentou com o aumento do tempo de residência. A deterioração mínima foi de 5,7%, correspondente ao experimento realizado com 10% de água e fluxo de 2,5 mL/min, enquanto que a maior foi de 29,5% correspondente a 2,5% de água e fluxo de 0,8 mL/min.



**Figura 4.** Porcentagem de decomposição de ácidos graxos em função do fluxo.

### 3 CONCLUSÃO

Como conclusão geral deste trabalho, pode-se afirmar que o processo de conversão do óleo de soja refinado em biodiesel em SC-EtOH foi relativamente eficiente na presença de

água, nas condições de temperatura e pressão estudadas, e que a porcentagem de decomposição do óleo de soja é bastante acentuada.

## REFERÊNCIAS

CAO, W., H. HAN and J. ZHANG, Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**. 84:347-351(2005).

CORAZZA, F.C., C.SILVA, G. NAGATANI, J.P. BERNADON, T.A. WESCHENFELDER, M.L. CORAZZA, C. DARIVA, and J.V. OLIVEIRA, Preparation of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol, **Proceedings of the First Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids**, Foz do Iguaçu, 10-13- Abril, 2007.

FUKUDA, H., A. KONDO, and H. NODA, Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **J. Biosc. Bioeng.** 92: 405-(2001).

KUSDIANA, D., and S. SAKA, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technol.** 91:289-295(2004).

MA, F, and M.A. HANNA, Biodiesel production: a review: **Bioresour Technol.** 70:1-(1999).

OLIVEIRA, J.V. and D. OLIVEIRA, Kinetics of the Enzymatic Alcoholysis of Palm kernel Oil in Supercritical CO<sub>2</sub>. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 39:4450-4454 (2000).