



PRODUÇÃO CONTÍNUA E NÃO CATALÍTICA DE BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA

Simone Belorte de Andrade¹, Ana Carolina de Araujo Abdala², Vitor Augusto dos Santos Garcia³, Camila da Silva⁴, Lúcio Cardozo Filho⁵

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi investigar a produção de biodiesel etílico soja por transesterificação não catalítica em condições pressurizadas. Os experimentos foram realizados em reator tubular com recheio operando em modo contínuo no intervalo de temperatura de 250°C à 325°C, pressão de 100 bar à 200bar, adotando razão molar de óleo para etanol de 1:10 à 1:40 e variando-se o tempo de residência, o que possibilitou a determinação das melhores condições experimentais para produção de biodiesel. Os melhores resultados obtidos foram na maior temperatura 300 °C, na razão molar de 1:40 e pressão 200 bar.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, óleo de soja, processo contínuo.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel (ésteres etílicos ou metílicos de ácidos graxos) obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais são uma alternativa não tóxica, biodegradáveis produzidos de fontes renováveis uma alternativa ao diesel documentado na literatura. Por causa dos benefícios ambientais e econômicos conhecidos, o biodiesel pode ser esperado como uma boa alternativa aos combustíveis derivados de petróleo (Fukuda *et al.*, 2001).

Recentemente, métodos alternativos vêm sendo estudados para síntese de biodiesel, buscando agregar benefícios à qualidade do combustível e ao meio ambiente. Pesquisas atuais destacam a transesterificação utilizando um álcool em condições supercríticas, sem uso de catalisador (Kusdiana e Saka, 2001; Demirbas, 2002; Silva *et al.*, 2007).

Reações químicas com solvente em condições supercríticas propiciam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas, diminuindo as limitações de transporte entre as mesmas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e separação dos produtos da reação. O método supercrítico apresenta

¹Acadêmica do Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Paraná. Bolsista do Programa de Bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES). simone.belorte@yahoo.com.br

²Acadêmica do Curso de Mestrado em Bioenergia da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Toledo, Paraná. Bolsista do Programa de Bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES). ac.abdala@hotmail.com

³Acadêmico do Curso de Mestrado em Agronomia da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Paraná. Bolsista do Programa de Bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES). garcia.vitoraugusto@gmail.com.

⁴Docente do Departamento de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Umuarama, Paraná. camiladasilva.eq@gmail.com

⁵Docente do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Paraná. cardozo@deq.uem.br

vantagens referentes a estas características, além da não utilização de catalisador aliado ao baixo tempo de reação (Kusdiana e Saka, 2001).

Geralmente, o biodiesel é produzido em modo batelada. Como principais desvantagens deste processo destacam-se: o tempo total de processamento longo, custo do processo elevado e problemas no controle de qualidade do produto (He *et al.*, 2007). Para viabilidade de implementação de um processo contínuo de transesterificação torna-se fundamental as considerações preliminares do ponto de vista econômico do processo, a fim de garantir um custo competitivo para o biodiesel. Deste modo, a transesterificação não catalítica em modo contínuo utilizando um reator tubular tem despertado grande interesse em trabalhos em escala de bancada (Minami e Saka, 2006; He *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2010). Esta configuração é preferível do ponto de vista econômico, uma vez que possibilita a operação a elevadas temperaturas e pressões, fornecendo bons rendimentos de processo, sendo preferível para aplicação em processos industriais.

Dentro do contexto descrito, o objetivo geral do presente trabalho é a produção de ésteres por rota etílica utilizando óleo de soja como substrato em modo contínuo, sem uso de catalisador. O efeito das variáveis de processo: temperatura (250 °C à 325 °C), pressão (100 à 200 bar) e razão molar óleo:etanol (1:10 à 1:40) sobre a conversão da reação em termos de ésteres etílicos é estudada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Para as reações de transesterificação utilizou-se como substratos óleo de soja comercial (Marca Soya) sem nenhum tratamento prévio e álcool etílico (MERCK 99,9 % de pureza). Para as análises cromatográficas em fase gasosa foram utilizados padrões cromatográficos e solvente n-heptano com procedência Sigma-Aldrich.

Reações de Transesterificação em modo contínuo

O sistema experimental utilizado neste trabalho, apresentado na Figura 1. As reações de transesterificação foram realizadas em duplicata, utilizando um reator tubular de capacidade de 51,03 mL, feito de tubo de aço inoxidável (0,32 mm de diâmetro interno) seguido de um reator tubular de 11,3 mL, feito de aço inoxidável (1,2 cm de diâmetro interno) recheado com perolas de vidro com diâmetro de 5 mm totalizando um volume de 60,5 mL. A mistura reacional (etanol e óleo de soja), foram colocados em um frasco de vidro e misturados por meio de um dispositivo mecânico de agitação e, em seguida foi alimentada no sistema de reação por uma bomba líquida de alta pressão (ACUFLOW). O reator tubular foi colocado em um forno com temperatura controlada e monitorada por três termopares conectados diretamente em pontos estratégicos do reator. Com este arranjo, a temperatura da reação foi controlada com precisão maior que 5K. As amostras foram coletadas periodicamente em frasco de vidro previamente pesados após atingir o estado estacionário.

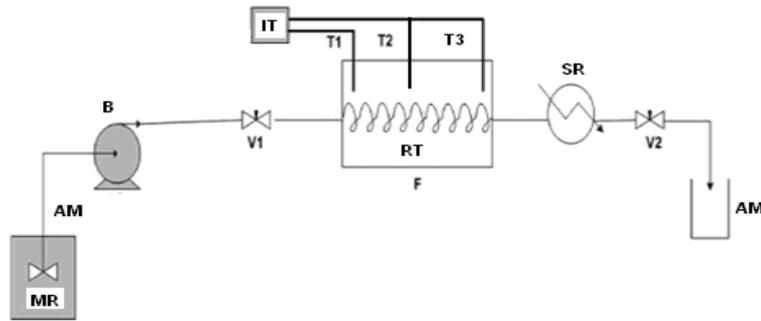


Figura 1. Diagrama esquemático do aparato experimental. MR, Mistura Reacional; AM, Agitador Magnético; B, Bomba de Alta Pressão de líquidos; F, Forno de Aquecimento; RT, Reator Tubular; T1, indicador de temperatura da entrada do reator; T2, indicador de temperatura no meio do reator; T3, indicador de temperatura na saída do reator; IT, indicador de Temperatura; SR, Sistema de Resfriamento; V1, válvula de alimentação do sistema; V2, válvula de controle de pressão; AM, amostragem.

Método Analítico

Os procedimentos de evaporação do etanol e preparo das amostras para análise seguiram os procedimentos descritos por Silva *et al.* (2010). As amostras foram injetadas em duplicata no cromatógrafo a gás Agilent GC 78902 (2 μ L), equipado com FID e uma coluna capilar ZB-WAX (Zebron) (30 m x 0,25 mm d.i.). As condições foram: injeção split, 1:50; temperatura da coluna: 120 $^{\circ}$ C, programada até 180 $^{\circ}$ C numa taxa de 15 $^{\circ}$ C/min, a uma taxa de 5 $^{\circ}$ C/min foi elevada até 210 $^{\circ}$ C e novamente programada até 240 $^{\circ}$ C numa taxa de 10 $^{\circ}$ C/min e foi mantida nesta temperatura por 5 minutos; gás de arraste: hélio, a 1,5 mL/min; temperatura do injetor: 250 $^{\circ}$ C. As análises foram realizadas em duplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da Temperatura

A fim de avaliar o efeito da variável temperatura sobre a conversão em ésteres etílicos manteve-se fixa a razão molar óleo:etanol em 1:20 e a pressão em 200 bar, variando a vazão de alimentação da mistura reacional ao reator, o que possibilitou a obtenção das curvas de conversão em função do tempo, conforme apresentado na Figura 2.

A Figura 2 demonstra que os melhores resultados obtidos foram na condição de 325 $^{\circ}$ C (75,3%), o aumento da temperatura propicia maiores rendimentos da reação de transesterificação não catalítica (Minami e Saka, 2006; Silva *et al.*, 2007 e Silva *et al.*, 2010).

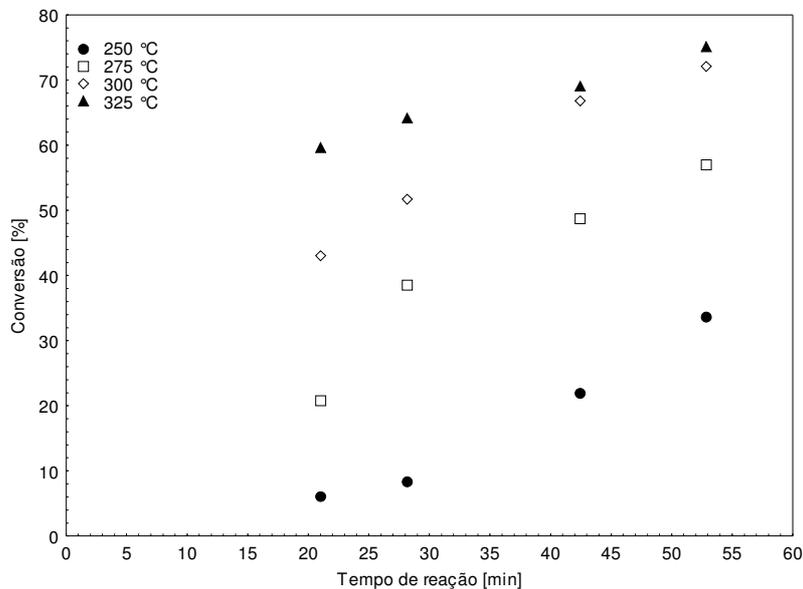


Figura 2. Efeito do tempo de residência e temperatura sobre a conversão da reação a pressão de 200 bar e razão molar óleo:etanol de 1:20.

Efeito da Pressão

Os resultados apresentados na Figura 2 demonstram que a temperatura de 325 °C leva aos melhores resultados em termos de conversão, desta forma, o efeito da pressão de reação foi avaliada nesta temperatura, mantendo fixa a razão molar óleo:etanol em 1:20 (Figura 3). Pode-se observar na Figura 3 que os melhores resultados são obtidos na condição de 200 bar (75,3%), condizente com os resultados disponíveis na literatura nos trabalhos de Minami e Saka (2006), Silva *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2010).

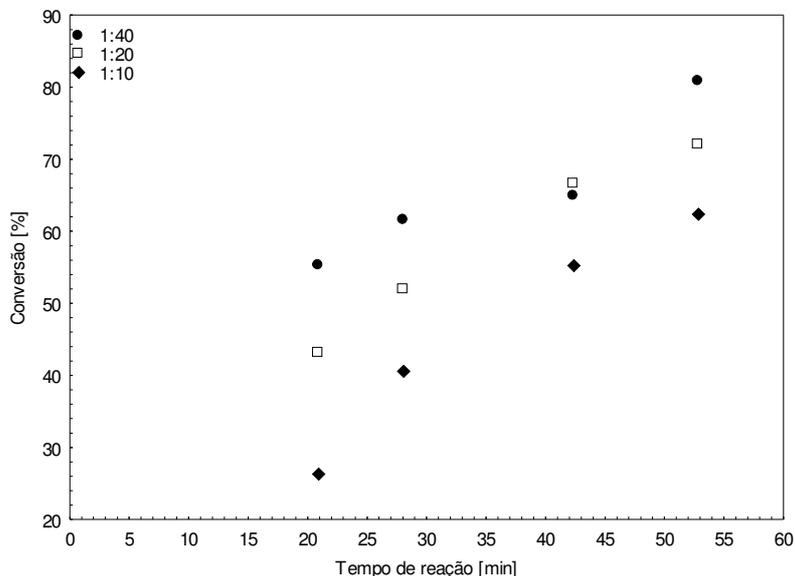


Figura 3. Efeito do tempo de residência e pressão sobre a conversão da reação a temperatura de 325 °C bar e razão molar óleo:etanol de 1:20.

Efeito da Razão molar óleo : etanol

A fim de avaliar o efeito da variável razão molar sobre a conversão em ésteres etílicos manteve-se fixa a pressão em 200 bar e a temperatura em 300 °C, variando a

vazão de alimentação da mistura reacional ao reator, o que possibilitou a obtenção das curvas de conversão em função do tempo, conforme apresentado na Figura 4.

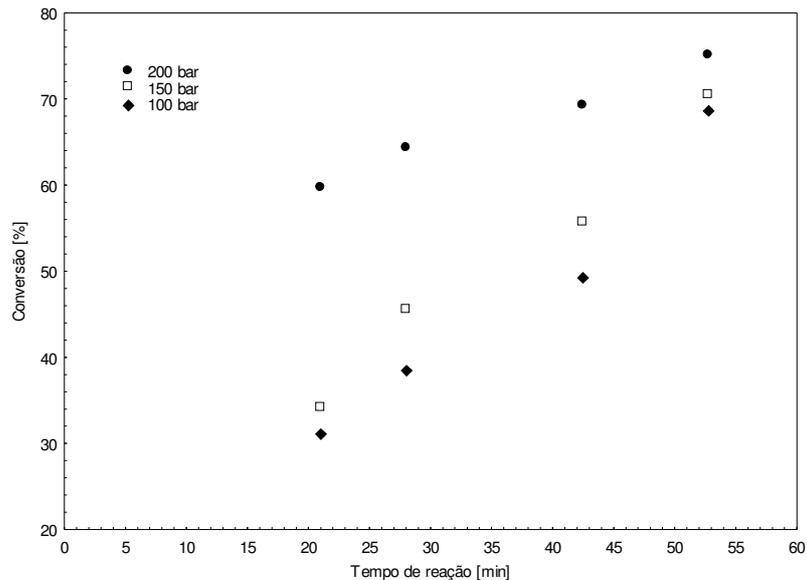


Figura 4. Efeito do tempo de residência e razão molar óleo:etanol sobre a conversão da reação a temperatura de 300 °C e pressão de 200 bar.

Em reações não catalíticas, a literatura relata que a conversão aumenta com o aumento da razão molar óleo:álcool, e que acima da proporção de 1:40 não se verifica mais aumento na conversão, pois o óleo apresentar-se bastante diluído no álcool (Wang *et al.*, 2007). Como pode se verificar na Figura 4, a razão óleo:álcool de 1:40 foi a que apresentou um maior rendimento em ésteres (80,6%) estando de acordo com relatados da literatura.

4 CONCLUSÃO

A produção contínua e não catalítica de biodiesel etílico de soja estão reportados neste trabalho. Os resultados obtidos demonstram que na faixa de temperatura, pressão, tempo de reação e razão molar estudadas os maiores rendimentos em ésteres, 80,6% foram obtidos em pressão de 200 bar, temperatura de 300 °C e razão molar óleo:etanol de 1:40.

REFERÊNCIAS

ANITESCU, G.; DESHPANDE, A.; TAVLARIDES, L. L. **Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration**, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1391-1399, 2008.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol**. *Energy: Conversion & Management*, v. 43, pp. 2349-2356, 2002.

Minami, E.; Saka, S. **Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process**, *Fuel* 85 (2006) 2479–2483, 2006.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, pp. 405-416, 2001.

HE, H., TAO, W., ZHU, S. **Continuons production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process.** *Fuel*, v.86, pp.442-447, 2007.

KUSDIANA, D., SAKA, S. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol.** *Fuel*, v.80, pp. 225-231, 2001.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T.A., ROVANI, S., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., DARIVA, C., OLIVEIRA, J.V. **Continuous production of fatty ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, pp.5304-5309, 2007.

SILVA, C., CORAZZA, F.C., CORAZZA, M.L., OLIVEIRA, J.V.; Filho, C. L.; **Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor** *Fuel Processing Technology* , v.91,pp.1274–1281, 2010.

STANDARD UNE-EN 14103. **Fat and oil derivatives: Fatty Acid Methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.** Asociación Española de Normalización y Certificación, Madrid, 2001.

WANG, L., HE, H., XIE, Z., YANG, J., ZHU, S. **Transesterification of the crude oil of rapessed with NaOH in supercritical and subcritical methanol.** *Fuel Processing Technology*, v.88, pp.477-481, 2007.