

## PROCESSO INTEGRADO DE EXTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE BODIESEL DE DENDÊ UTILIZANDO ETANOL PRESSURIZADO

Matheus Mendonça de Araújo Alves<sup>1</sup>; Reginaldo Scariot Vidal<sup>1</sup>; Claudio Dariva<sup>1</sup>; Elton Francheschi<sup>1</sup>; Gustavo Borges<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Tiradentes (UNIT), Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) - matheusmaa@hotmail.com

### RESUMO

Na atual situação da tecnologia de biocombustíveis estudos são publicados com ênfase na produção de biodiesel utilizando álcoois pressurizados como meios reacionais. As elevadas conversões de biodiesel e a pouca influência da pureza da matéria prima na conversão do produto são os responsáveis pelo sucesso desta técnica. A obtenção de óleo vegetal tradicionalmente é feita utilizando n-hexano como solvente. A extração de óleos vegetais utilizando fluidos pressurizados vem ganhando o interesse de vários pesquisadores por sua simplicidade, robustez e baixo impacto ambiental. O dendê é um dos líderes no rendimento de óleo vegetal e vem sendo cultivado na região norte e nordeste do Brasil. Essa planta possui alto rendimento de óleo, sendo uma excelente fonte de matéria prima para a produção de biodiesel. Este trabalho tem por objetivo o estudo de um processo integrado e contínuo para a extração e produção de biodiesel utilizando fluídos pressurizados. A extração do dendê foi realizada utilizando propano e etanol como solventes. O perfil químico dos óleos extraídos foi similar em todas as condições experimentais investigadas. O óleo extraído foi testado para a produção contínua de biodiesel em um reator tubular com pressão constante utilizando etanol como solvente e os resultados indicam que a pureza da matéria prima pouco influenciou no rendimento das reações. As unidades experimentais foram acopladas para gerar um processo intensificado, possibilitando bons resultados e demonstrando que a tecnologia que emprega fluidos pressurizados tem alto potencial no desenvolvimento de um processo compacto e viável tecnicamente.

Palavras chave: Biodiesel, extração, dendê, fluidos pressurizados e processo integrado.

### 1. INTRODUÇÃO

Diante do progressivo esgotamento das fontes combustíveis de origem fóssil, aliado ao aumento da poluição ambiental nos centros urbanos, as fontes renováveis de energia tornaram-se um foco de grande atenção. O petróleo e o gás natural são as principais fontes energéticas no mundo e que geram grandes quantidade de poluentes na atmosfera, acarretando no aumento da

temperatura do planeta associado com problemas à saúde da população.

Assim, mesmo considerando as prioridades dadas atualmente ao petróleo, carvão e gás, existe a necessidade de um substituto energético aos combustíveis fósseis. Atualmente, várias pesquisas sugerem a utilização de biocombustíveis para fins energéticos. Estudos apontam que a utilização dos biocombustíveis para fins energéticos tem uma participação crescente na matriz

energética mundial, com a estimativa de que até o ano de 2050, o uso atual deverá dobrar (Marulanda *et al.*, 2010).

Óleos vegetais representam uma alternativa para a substituição, parcial ou total, do óleo diesel. Porém, apesar das características comburentes do óleo vegetal, o mesmo não pode ser utilizado diretamente como combustível, em função da elevada viscosidade que pode causar danos nos motores atuais, movidos a diesel. A transesterificação pode ser a rota mais indicada para esta finalidade e, atualmente é a mais utilizada no mundo, devido a sua simplicidade aliada com resultados satisfatórios em relação às propriedades encontradas no produto final, conhecido como biodiesel (Patil *et al.*, 2010; Vieitez *et al.*, 2011).

O processo convencional de transesterificação catalítica alcalina possui alto custo de produção e elevada demanda de energia. Estes aspectos são devido ao processo tradicional envolver múltiplas etapas de reação, recuperação dos reagentes não convertidos, separação do catalisador dos reagentes, purificação dos ésteres, separação da glicerina e o tratamento do efluente líquido alcalino (Vieitez *et al.*, 2008). Conforme (Saka e Kusdiana 2001; Warabi *et al.*, 2004), os triglicerídeos praticamente apolares podem ser adequadamente solvatados em alcoóis de

cadeia curta no estado supercrítico. A transesterificação com alcoóis supercríticos não requer uso de catalisador e não é afetada pela presença de água e ácidos graxos livres (Varma e Madras 2007; Kusdiana e Saka 2004). Adicionalmente, o processo de purificação pós-reação é simplificado pela ausência da etapa de separação do catalisador da mistura reacional. Conversões acima de 95% foram observadas por Madras *et al.* (2004) e Rathore e Madras (2007) em 40 minutos de reação, a 350 °C e 20 MPa com etanol supercrítico e óleos de girassol e dendê, respectivamente.

Com o incentivo para a produção de biodiesel no mundo, cresce também a produção de óleos vegetais. Embora a maior parte do biodiesel produzido mundialmente seja proveniente do óleo de soja, diversas oleaginosas estão sendo estudadas como possíveis fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. No contexto nacional, a palma vem sendo considerada uma das mais promissoras oleaginosas das regiões norte e nordeste do Brasil (Vianna, 2006).

Atualmente a extração de óleos vegetais é geralmente realizada utilizando n-hexano como solvente. Os processos de extração de óleos vegetais devem ser estudados com maior intensidade aprimorando-o com vista à obtenção de produtos com alta qualidade,

baixo custo e com menor prejuízo ambiental (Mantovani *et al.*, 2011).

Uma alternativa, em potencial, para a extração de óleos vegetais é a tecnologia que emprega fluidos pressurizados sub ou supercríticos. A tecnologia supercrítica é relativamente simples e baseia-se na exploração das propriedades peculiares que os fluidos demonstram próximo aos seus pontos críticos.

O emprego de etanol como solvente para a extração de óleos vegetais é foco de investigação de alguns trabalhos registrados na literatura (Gonçalves *et al.*, 2004; Freitas *et al.*, 2008) O etanol não é um solvente comparável ao n-hexano para os triglicerídeos; porém, pode propiciar uma melhor separação do óleo e de compostos minoritários com elevado interesse comercial (Gonçalves *et al.*, 2002; Gonçalves *et al.*, 2004). Nos últimos anos, em função do crescente interesse por solventes biocompatíveis, aliado a elevada atenção aos biocombustíveis, o emprego de alcoóis para extração de óleos vegetais tem despertado novo interesse.

Embora a literatura relate diversos sistemas para extração e produção de biodiesel usando óleos vegetais como matéria prima (Gonçalves *et al.*, 2004), não existe um processo integrado com finalidade de extração e produção de biodiesel.

A partir do exposto, o presente trabalho está focado no desenvolvimento de um processo integrado que viabilize a extração de óleo vegetal e produção direta de biodiesel utilizando fluidos pressurizados. O óleo vegetal empregado é o de palma, pela potencialidade comercial do mesmo no cenário nacional e internacional. Os solventes são o propano, pelas características atraentes do mesmo no processo de extração, e o etanol, para agir como solvente e reagente do processo de obtenção do biodiesel.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Material

O presente estudo foi realizado utilizando palma da variedade Dura ou Nativa, fornecida pela Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA) e pela Empresa óleo de Dendê LTDA (OLDESA). As sementes foram colhidas em meados do mês março de 2014 e outubro 2014, respectivamente. Por se tratar de uma cultura perene, o fruto pode ser colhido o ano inteiro.

Os solventes utilizados nas extrações foram: propano com 99,9% da White Martins (Brasil), etanol e metanol com 99% da Vetec. Nos experimentos de Soxhlet foi empregado o n-hexano p. a. da Vetec.

Para análise da composição do óleo, utilizaram-se os seguintes padrões adquiridos da Sigma-Aldrich: laurato de etila, miristato

de etila, palmitato de etila, palmitoleato de etila, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila, linolenato de etila, além de heptadecanoato de metila como padrão interno. Os gases nitrogênio (99,99%), ar sintético (99,99%) e hidrogênio (99,99%) foram fornecidos pela White Martins (Brasil).

## 2.2 Unidade Experimental

A etapa de extração consistiu basicamente de um reservatório de solvente; dois banhos termostáticos (Quimis) para manter a temperatura do extrator e para manter a temperatura da bomba de seringa; uma bomba de deslocamento positivo (HPLC Pump, Series III) para pressurizar o sistema quando uso de solvente líquido; uma bomba de seringa (ISCO 500 D) quando uso de solvente gasoso, um extrator de aço inox com capacidade de 100 cm<sup>3</sup>; 2,5 cm de diâmetro e 25,5 cm de altura onde preenchia-se o mesmo com a matéria-prima, transdutor de pressão (marca Huba control) para monitorar a pressão desejada e válvula reguladora de pressão (Swagelok).

Já a fase da produção de biodiesel constituiu de um reator tubular, o qual possibilita a condução de reações não catalíticas, bem como, a utilização de um leito fixo que permite o uso recheios, sejam inertes ou catalíticos. O reator compreende um tubo de aço inoxidável de 3/8" de diâmetro externo e 40 cm de comprimento (Swagelok) inserido

ao interior de um forno com temperatura máxima de 400 °C. A mistura reacional que fluía do ciclo de extração foi integrada diretamente ao reator para o próximo ciclo, ao passo que uma válvula reguladora de pressão foi utilizada na saída do reator para regular a pressão do sistema. Desta forma a unidade experimental permitia o controle independente das variáveis do processo.

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da unidade experimental com a saída do extrator ligada diretamente na entrada do reator de transesterificação, representando assim a unidade de produção de biodiesel pelo processo integrado.

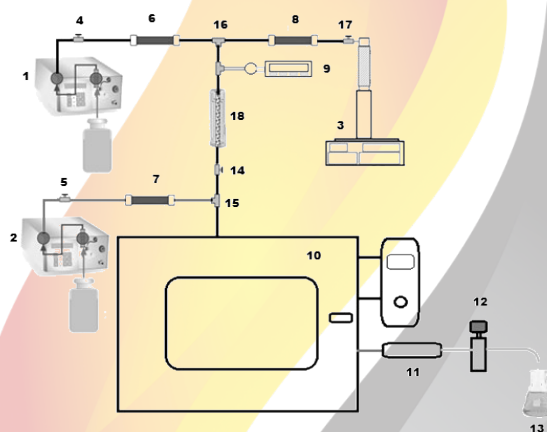


Figura 1: Diagrama esquemático utilizado da unidade integrada de extração de óleo de palma e de produção de biodiesel em meio supercrítico. 1,2- Bomba isocrática; 3- Bomba seringa; 4,5,14,17 - Válvula de agulha; 6,7,8 - Válvulas de retenção; 9- Transdutor de pressão; 10- Forno com convecção forçada de calor; 11- Trocador de calor; 12- Válvula reguladora de pressão; 13- Coletor de amostra; 15,16- Conexões de três vias 18- Extrator.

## 2.3. Procedimentos experimentais



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

A partir de investigações preliminares sobre a cinética de extração, foi possível identificar o comportamento da mistura óleo:solventes que resultava do extrator. Optou-se utilizar duas bombas isocráticas de fluxo positivo e uma bomba de seringa, onde uma bomba isocrática e uma bomba de seringa serviam para a extração do óleo vegetal, e a outra bomba isocrática usada para inserir álcool ao sistema, corrigindo ou adequando a razão molar óleo:álcool, a depender da condição experimental.

O procedimento experimental integrado de extração de óleo e produção de biodiesel inicia-se carregando o extrator de aço inox com aproximadamente  $25 \pm 0,1$  g de matéria prima previamente tratada. Posteriormente, ajustou-se a temperatura e pressão do extrator para as condições de trabalho desejadas. Em seguida, abria-se a válvula micrométrica em uma vazão pré-determinada e atribuída pelo sistema de bombas. O forno previamente ligado e aquecido à temperatura desejada em cada experimento. Após o processo de aquecimento, iniciava-se o bombeamento de etanol com fluxo pré-determinado para cada condição experimental. O sistema foi pressurizado pelo ajuste da válvula reguladora de pressão e monitorado pelo transdutor de pressão. A temperatura do reator foi monitorada por indicadores universais de processos (novus N1500) conectados a

termopares tipo K inseridos no início e final do reator.

Com o sistema estabilizado (pressão de trabalho constante, temperatura constante e processo em fluxo) liberava-se a válvula responsável pela extração durante um tempo de residência coletando a amostra para análise de quantificação de éster por cromatografia gasosa.

### 2.4. Análises cromatográficas

Cerca de 1 mg da amostra pré tratada (biodiesel ou ésteres etílicos derivatizados) em um balão volumétrico de 10 ml e avolumando com hexano. Em seguida 100  $\mu$ l dessa solução eram transferidos para um balão volumétrico de 1 ml, contendo solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 250 mg L<sup>-1</sup>). Em seguida 1  $\mu$ l da amostra injetada no cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo 2010. Este possui um detector de ionização em chama DIC, coluna capilar (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno) DB waxter carbowax, da marca J & W Scientific USA.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudos Preliminares

Segundo Jesus *et al.*, (2013) ao avaliar a cinética de extração foi possível identificar que a depender do solvente a ser usado, assim como da temperatura essa cinética pode ser alterada. Este fato indica que é possível

controlar a quantidade de matéria-prima a ser adicionada na etapa de produção de biodiesel. Os resultados confirmaram também que a mistura óleo:álcool oriunda da etapa de extração pode ser diretamente inserida na produção de biodiesel.

A Figura 2 expõe a comparação do comportamento cinético da extração realizada por (Jesus *et al.*, 2013) e da matéria-prima usada para o presente trabalho. Tal comparativo foi realizado empregando-se etanol pressurizado como solvente (sob vazão volumétrica de 1 mL.min<sup>-1</sup> e pressão de 15 MPa), observando-se resultados similares.

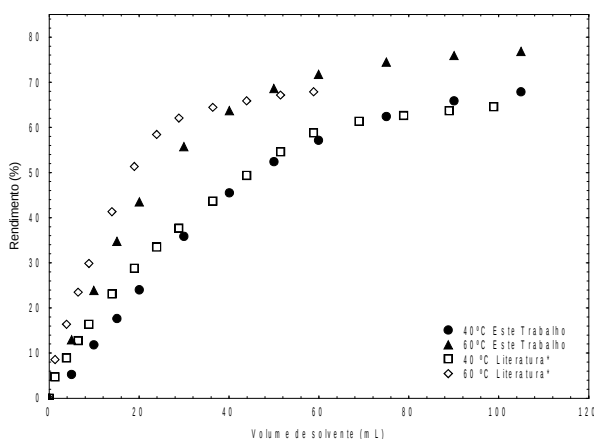


Figura 2: Comparação da cinética de extração do óleo da palma, com \*Jesus *et al.*, 2013 na T= 40 e 60 °C e P= 15 MPa.

Foi avaliado a influência da matéria-prima através do estudo do perfil químico dos triglicerídeos. Os resultados (Tabela 1) demonstram que o perfil químico dos óleos de palma é similar, independente da origem dos extratos avaliados. Observou-se também que os extratos obtidos de diferentes métodos de

extração não apresentaram muita influência nos resultados obtidos, o mesmo sendo encontrado em relação à periodicidade de colheita da matéria-prima.

Tabela 1: Comparação do perfil químico da matéria prima obtida por diferentes processos de extração comparando com dados da literatura.

Composição Química	Literatura*	Este Trabalho	Palma Comercial
Láurico	0,2	0,2	0,1
Mirístico	1,1	0,87	0,79
Palmítico	44	44,9	45,3
Palmitoléico	-	-	-
Estearico	4,5	4,5	4,9
Oléico	39,2	39,9	40
Linoléico	10,1	10	9
Linolênico	0,4	0,2	0,2
Araquídico	0,1	0	0
Behênico	-	-	-

\* Jesus *et al.*, (2013).

### 3.2 Processo Integrado

O desenvolvimento de um processo integrado e compacto para a produção de biodiesel passa necessariamente pela robustez do processo no tocante à matéria-prima. Estudos preliminares demonstraram que a matéria prima a ser inserida neste processo não necessita de pré-tratamento (Jesus, 2014).

Após identificar a quantidade de óleo que foi extraído no decorrer do tempo em que a curva cinética teve um comportamento linear, obteve-se as condições para avaliar o efeito de diferentes razões molares óleo:álcool

sobre a conversão da reação de transesterificação do óleo de palma.

A razão entre óleo e álcool foi avaliada numa faixa entre 1:4 a 1:121 (óleo:álcool em base molar). Os resultados do efeito desta variável são apresentados na Figura 3, de onde pode ser visualizado que dentro desta faixa, os melhores rendimentos foram identificados entre 1:25 e 1:35 de razão óleo:álcool em base molar. Menores razões molares levam a menores conversões em função do processo ser não catalítico, onde o excesso de reagente deslocaria o equilíbrio para o lado dos reagentes. Por outro lado, uma vez que o álcool é um reagente e também um solvente para o meio reacional, um excesso muito elevado de álcool acaba por diluir o outro reagente, fazendo com que a conversão global seja diminuída.

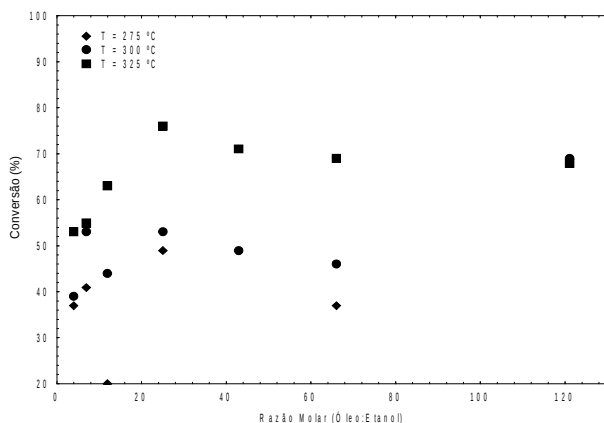


Figura 3: Efeito da razão de (Óleo:Etanol) sobre a conversão da reação de transesterificação etílico de palma obtidos pelo método integrado a 15 MPa e em diferentes temperaturas.

Os resultados apresentados nesta figura indicam também um marcante efeito da temperatura, onde maiores temperaturas levam a um incremento da conversão dos triglicerídeos em ésteres. Neste contexto, pode ser sugerido que a mistura efluente da unidade de extração pode ser conduzida diretamente à unidade de produção de biodiesel.

Outro aspecto importante de ser abordado diz respeito à influência da pureza da matéria-prima (óleo vegetal) para a produção de biodiesel. Segundo (Choi *et al.*, 2011) os fosfolipídios dificultam o processo de conversão em éster através da obstrução do contato entre os triglicerídeos e o álcool. No entanto, estudos já apresentados pelo grupo, mostraram que o estado da matéria prima não afetou a produção de ésteres na unidade experimental e com os procedimentos adotados no presente trabalho.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi possível constatar que para a produção de ésteres, a temperatura apresentou-se como a variável importante no rendimento da reação de produção de biodiesel de óleo de palma empregando etanol supercrítico como solvente. No tocante a razão molar óleo:álcool evidenciou-se que a faixa entre 1:25 a 1:35 promove maiores rendimentos em ésteres.

O processo de integração das unidades de extração de óleo de palma e produção de biodiesel foi realizado com sucesso empregando fluidos pressurizados, pois produziu resultados bastante similares àqueles obtidos nas unidades operadas individualmente. A partir dos resultados obtidos conclui-se que o sistema desenvolvido é uma tecnologia compacta e promissora.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, Fapitec e ao programa PROBIC/UNIT pelo apoio financeiro e concessão de bolsas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHOI C.-S., KIM J.-W., JEONG C.-J., KIM H., YOO K.-P.; *Transesterification kinetics of palm oil in oil using supercritical methanol*. Journal of Supercritical Fluids, 58, p. 365-370, 2011.
- FREITAS, L. S.; JACQUES, R; RICHTER, M; SILVA, A; CARAMAO, E. *Pressurized liquid extraction of vitamin E from Brazilian grape seed oil*. Journal of Chromatography, v. 1200, p. 80-83, 2008.
- GONÇALVES, C. B; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A.. *Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15K*. Journal Chemical Engineering Data, v. 47, p. 416-420, 2002.
- GONÇALVES, C. B; MEIRELLES, A. J. A. *Liquid-liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K*. Fluid Phase Equilibria, v. 221, p. 139-150, 2004.
- JESUS, A. A.; ALMEIDA, C. L.; SILVA, A. E., FILHO; C. L., EGUES; M. S. S.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M.; SANTOS, F. A.; ARAUJO, J.; SOUSA, M.B.D. E.; DARIVA, C.. *Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent*. The Journal of Supercritical Fluids, v. 81, p. 245-253, 2013.
- JESUS, A. A. *Processo integrado de produção de biodiesel e extração de óleo de palma em meio pressurizado*. 2014, 87p. Tese Doutorado (Engenharia de Processos), Unit.
- KUSDIANA, D.; SAKA, S. *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*. Bioresource Technology, v. 91, p. 289-295, 2004.
- MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. *Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids*. Fuel, v. 83, p. 2029-2033, 2004.
- MANTOVANI, P. M.; PALÚ, F.; SILVA, E. A.; ROHLING, H. J.; FILHO, C. L.; DARIVA, C.. *Extraction of canola seed (Brassica napus) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide*.





**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Journal of Food Engineering, v. 102, p. 189-196, 2011.

MARULANDA V.F., G. ANITESCU, TAVLARIDES L.L.; *Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification*. Energy & Fuels, v. 24, p. 253-260, 2010.

PATIL P.D., GUDE V.G., DENG S.; *Transesterification of camelina sativa oil using supercritical and subcritical methanol with cosolvents*. Energy & Fuels, v. 24, p. 746-751, 2010.

RATHORE V., MADRAS G.; *Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide*. Fuel, v. 86, p. 2650-2659, 2007.

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

VARMA M.N., MADRAS G.; *Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids*. Industrial Engineering Chemistry Research, v. 46, p. 1-6, 2007.

VIANNA, F.C. *Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e PetroDiesel*. 2006, 205p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo.

VIEITEZ I., SILVA C. da, BORGES G.R., CORAZZA F.C., OLIVEIRA J.V., GROMPONE M.A., JACHMANIAN I.; *Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures*. Energy & Fuels, v. 22, p. 2805-2809, 2008.

VIEITEZ I., PARDO M.J., SILVA C. da, BERTOLDI C., CASTILHOS F. de, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, I. Jachmanian; *Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol*. Journal of Supercritical Fluids, v. 56, p. 271-276, 2011.

WARABI, Y., KUSDIANA, D., SAKA, S. *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols*. Bioresource Technology, v. 91, p. 283-287, 2004.

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)