

Produção de biodiesel de óleo de palma usando reator contínuo

RESUMO

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, que devido à problemas ambientais tem suas existências limitadas. Em função disso, há uma constante busca por fontes alternativas que não competem com a alimentação humana. O biodiesel é um combustível alternativo para o diesel de petróleo, feito a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais. Ele é biodegradável e não tóxico, além de ser benéfico para o meio ambiente. Foi realizada em um reator contínuo a transesterificação do óleo de palma, para ocorrer produção de biodiesel, onde os triacilglicerídeos do óleo de palma reagiram com metanol na presença de um catalisador ácido heterogêneo, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol. Utilizou-se óleo de palma pelo seu alto rendimento de produção, onde foi encontrado conversão de 53,47 % em ésteres, através da transesterificação na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105 °C, 8 g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 0,7 mL min⁻¹, em um reator contínuo.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; óleo de palma; transesterificação; reator contínuo.

Mariana Carrasco Rodellimarianarodelli@gmail.com

Departamento Acadêmico de Alimentos,
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Campus Campo Mourão, Campo
Mourão, Paraná, Brasil.

Andreia Fátima Zanetteandreiazanette@yahoo.com.br

Departamento de Engenharia Química,
Faculdade de Engenharia e Inovação
Técnico Profissional, Maringá, Paraná,
Brasil.

Willyan Machado Giufridawillyanmachado@gmail.com

Departamento de Engenharia Química,
Faculdade de Engenharia e Inovação
Técnico Profissional, Maringá, Paraná,
Brasil.

Lucio Cardozo Filholucio.cardozo@gmail.com

Departamento de Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá, Maringá,
Paraná, Brasil.

Stéphani Caroline Benetistephanibeneti@yahoo.com.br

Departamento Acadêmico de Alimentos,
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Campus Campo Mourão, Campo
Mourão, Paraná, Brasil.

INTRODUÇÃO

Atualmente, suprir a demanda energética tem sido um dos grandes desafios da sociedade. Isso se deve aos problemas ambientais e à grande dependência de combustíveis em que o mundo se encontra. Aliado a isso há o aumento do preço do barril de petróleo e a competição com os óleos vegetais, que causam ainda mais problemas (LÔBO *et al.*, 2009).

O uso em larga escala de energias renováveis, como o biodiesel, é uma grande opção para auxiliar no desenvolvimento sustentável, tanto nas áreas ambientais, como socioeconômicas.

O biodiesel é definido como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ciclo diesel. Seu potencial é favorável não só pela sua eminente redução dos níveis de poluição ambiental, mas também pela geração de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo (MASJUK, 1993).

Apesar das suas vantagens, seu uso apresenta fatores insatisfatórios, como sua alta viscosidade e conteúdo de ácidos graxos livres, combustão incompleta e baixa volatilidade, que podem acarretar na formação de depósitos nos injetores de combustíveis das máquinas. Para isso, faz-se essa alteração com óleos vegetais que não competem com a alimentação humana, além de oferecerem um maior custo benefício (LIMA *et al.*, 2007).

O método escolhido para amenizar essas complicações foi a transesterificação, por ser um processo simples, reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade e também devido às características físicas dos ésteres de ácidos graxos serem muito próximas das do diesel (PINTO *et al.*, 2005).

Na reação de transesterificação, um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Adiciona-se álcool em excesso para que aumente o rendimento do éster e separe o glicerol formado. O álcool utilizado foi o metanol devido às suas facilidades cinéticas, seu preço baixo, por reagir mais rapidamente com o óleo vegetal, além de permitir a separação simultânea da glicerina (ENCARNAÇÃO, 2008).

Utilizou-se um catalisador heterogêneo, Amberlyst® 15, uma resina conhecida por suas boas propriedades em termos da eficiência de esterificação (BENETI *et al.*, 2015).

As reações aconteceram em um reator contínuo, pois possuem tempo de residência maior e necessitam de uma mistura suficiente para garantir que a composição em todo o reator seja essencialmente constante e dessa forma alcance um maior grau de reação (VAN GERPEN *et al.*, 2004).

O óleo vegetal utilizado foi o óleo de palma, por sua alta rentabilidade, por suas propriedades físico-químicas serem parecidas com as do óleo diesel, por sua alta produtividade e potencial comprovado para produção em larga escala, além de produzir o ano todo, permitindo menores volumes de estocagem e instalações industriais de menor porte (DEFEYS, 2001).

Dessa forma, o presente artigo discute uma alternativa econômica e ágil para a produção de biodiesel através de uma reação de transesterificação em reator contínuo com óleo de palma (potencial em produção), a fim de diminuir os impactos negativos causados ao ambiente e prosseguir com o avanço tecnológico na área de fontes alternativas de combustíveis, com fontes que não competem com a cadeia alimentar.

MATERIAIS E MÉTODOS

DESENVOLVIMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL

Para a realização dos experimentos objetivando a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de palma em reator contínuo, foi necessário o desenvolvimento de um reator contínuo de leito fixo em aço inox (Figura 1), com altura de 20 cm, 1,3 cm de diâmetro interno, volume interno livre de 26,55 cm³ e tubulação de 1/8", com base no reator utilizado nos ensaios realizados por Beneti *et al.* (2015). Na entrada do reator, uma zona de pré-aquecimento foi usada para pré-aquecer a mistura bombeada para que entrasse no reator a uma temperatura superior a temperatura ambiente, como a solução bombeada passava por uma tubulação em aço inox de 1/8", isso garantia o pré-aquecimento da mistura. Um forno de aquecimento e os controladores acoplados ao reator asseguravam que a temperatura fosse ajustada de acordo com a necessidade dos experimentos.

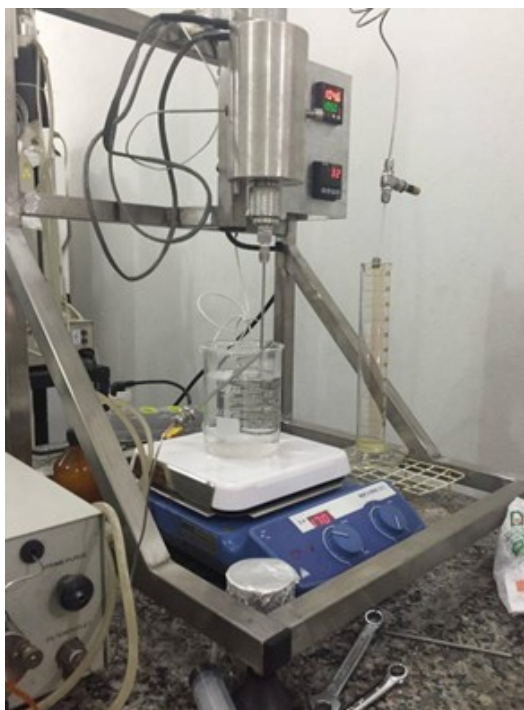


Figura 1. Vista geral do reator + aparato experimental.

O reator construído permite montagem e desmontagem, facilitando o uso e a troca de catalisador, a cada realização de novos ensaios experimentais o reator foi devidamente desmontado e lavado. O reator foi preenchido com perolas de vidro e catalisador, sendo assim, o catalisador ficava entre duas regiões de perolas

de vidro. Peneiras de aço inox foram colocadas para não misturar o catalisador e as pérolas de vidro, bem como peneiras em aço inox que ficavam compreendidas entre entrada e saída do reator, evitando assim que perolas de vidro e catalisador saíssem das suas regiões de delimitação migrando para a tubulação.

As pérolas de vidro foram utilizadas para completar os espaços vagos e melhorar a transferência de calor e massa entre as fases, favorecendo a uniformização da temperatura desejada para a reação (105 °C). Com o recheio, o catalisador ficou concentrado no centro do reator e o volume livre disponível reduziu para 13 cm³ quando uma quantidade de 8 g de catalisador foi utilizada. Depois do enchimento do reator, o mesmo foi fechado e anexado ao restante do aparato experimental para dar início as reações.

VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL COM ÁCIDO GRAXO LIVRE DE SOJA

Como o reator foi construído, portanto novo e nunca utilizado, houve a necessidade de realizar uma validação do mesmo para saber ele estava de acordo com o encontrado na literatura e se seus dados estavam coerentes. O reator foi desenvolvido com base nos estudos realizados por Beneti *et al.* (2015), e a validação foi realizada com base nos resultados desse mesmo estudo, que utilizou um reator com as mesmas dimensões, porém com tubulação de 1/16 e não 1/8", onde as reações foram realizadas com metanol, 8 g de Amberlyst[®] 15, vazão de alimentação de 0,7 mL min⁻¹, 105 °C e razão molar de 1:5 de ácidos graxos livres e metanol, respectivamente, obtendo-se então uma conversão de ésteres metílicos de graxos de 98,44 %, e também em comparação com os experimentos realizados por Son *et al.* (2011), em que também utilizou metanol em um reator contínuo de com 5 cm de leito fixo, 5 g de catalisador Amberlyst[®] 15, 100 °C, alimentação de metanol 0,143 mL min⁻¹ e ácido oléico 0,15 mL min⁻¹ e razão molar 1:7 de ácido oleico e metanol, onde estes autores obtiveram uma conversão de 97,5 %.

ANÁLISE DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PRESENTES NO ÓLEO DE PALMA E NO ÁCIDO GRAXO DE SOJA PARA VALIDAÇÃO DO EQUIPAMENTO

Para a análise da conversão dos ácidos graxos livre (AGL) em biodiesel, ao invés de realizar a cromatografia gasosa, que necessita de secagem para remover a água e a evaporação do álcool residual, faz-se a titulação com KOH, método cuja eficiência foi estudada e provada por pesquisadores, além do seu baixo custo (ACEVEDO *et al.*, 2013; GARCÍA-MORENO *et al.*, 2014; MAGHAMI *et al.*, 2015).

Primeiramente, determinou-se a acidez do meio reacional que foi utilizada para validação (ácidos graxos do óleo de soja + metanol), a acidez inicial, devido à sua alta quantidade de ácidos graxos livres. Então pesou-se uma alíquota de aproximadamente 0,2 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol anidro: éter etílico homogeneizado junto à 4 ou 5 gotas de indicador fenolftaleína 1 % e titulou-se com KOH 0,01 M, para que pudesse verificar seu ponto de viragem (quando houvesse uma modificação na cor). O índice de acidez é determinado pela Equação 1, onde A = índice de acidez (mg KOH g⁻¹ amostra); 56,1 = equivalente a massa molar do KOH (g mol⁻¹); V_{KOH} = volume de KOH gasto na titulação (mL); M_{KOH} = molaridade do KOH utilizado na titulação (mol L⁻¹); m_{amostra} = massa de amostra utilizada para titular (g).

$$A = \frac{56,1xV_{\text{KOH}} xM_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Depois que a mistura reacional passou pelo reator contínuo e a amostra foi coletada, e a partir desta amostra coletada determinou-se a acidez final (após transcorrido o tempo de reação), o percentual de conversão de ácidos graxos foi determinado. O cálculo para esta conversão é mostrado na Equação 2, onde x_{AGL} é a conversão de ácidos graxos livres (%); A_i é o índice de acidez inicial e A_t é o índice de acidez final. O teor em ésteres e a conversão dos ácidos graxos estão correlacionados.

$$x_{\text{AGL}} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE PALMA BRUTO

Para a condução das reações de transesterificação com óleo de palma, foram pesados óleo de palma bruto e metanol mantendo a proporção 1:15 em balança analítica, com precisão de 0,001 g, a mistura foi colocada em um frasco e mantida sob agitação com agitador mecânico, já que a mistura óleo de palma e metanol não se misturam, garantindo assim que a proporção fosse mantida durante o bombeamento para o interior do reator, que foi alimentada no reator contínuo com auxílio de uma bomba isocrática (Bomba Waters, modelo 515 HPLC Pump) que bombeava a solução de óleo de palma e metanol para dentro do reator, passando então por uma placa de aquecimento para pré-aquecer a mistura.

A mistura bombeada para o interior do reator atingia a temperatura de 105 °C, calor este, que foi fornecido pelo forno de aquecimento, que revestia o reator. Após passar pelo reator, a mistura deixava o reator a uma temperatura de 105 °C, e antes de ser coletada, a mistura passava por uma zona de resfriamento que consistia em uma tubulação na forma de serpentina exposta a temperatura ambiente e só então realizava-se a coleta das amostras. Durante todo o processo, ocorria a homogeneização da mistura com auxílio de agitação mecânica, para que a mistura fosse bombeada de forma proporcional, já que o óleo de palma e metanol não são solúveis, formando sempre duas fases.

As reações foram realizadas em duas condições, ambas com proporção de óleo de palma:metanol de 1:15 e temperatura 105 °C, sendo a primeira com vazão de 0,7 mL min⁻¹ e 8 g de catalisador, e a segunda com vazão de 1,5 mL min⁻¹ e quantidade de catalisador 4 g, sendo que em vazão 1,5 mL min⁻¹ foi realizada e duplicata.

CROMATOGRAFIA GASOSA PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES

Em 2001 a Normativa Europeia EN 14103, do Comitê Europeu para Padronizações, autorizou o método para a quantificação cromatográfica de ésteres metílicos e etílicos.

Para realizar essa determinação do teor em ésteres nas reações de transesterificação, as amostras foram previamente secas em estufa 70 °C. Uma alíquota de 250 mg foi pesada em balão volumétrico de 10 mL e seu volume foi completado com n-heptano. Após isso, pesou-se outra alíquota de 50 µL da mistura onde foi transferida para um balão volumétrico de 1 mL e adicionada à ela 50 µL de uma solução de padrão interno heptadecanoato de metila (C17:0, Sigma/Aldrich, 99% de pureza) 5 g L⁻¹ em n-heptano. O volume desta nova mistura também foi completado com n-heptano. Então um volume de 1 µL de cada uma foi injetada no cromatógrafo gasoso (CG/FID, Shimadzu, modelo GC 2010), com injetor automático (Modelo AOC-20i) e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se a coluna capilar Rtx-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2001), do Comitê Europeu para Padronizações. O modo de injeção foi o split, usando-se uma taxa de “split” de 1:50 com a temperatura inicial da coluna de 120 °C, permanecendo por 1 minuto, seguido pelo aquecimento com taxa de 15 °C/min até 180 °C. Nesta temperatura o sistema permaneceu por 2 minutos, e novamente aquecido a uma taxa de 5 °C min⁻¹ até 250 °C permanecendo nesta por mais 2 minutos. Essa condição cromatográfica possibilita a determinação do teor de ésteres metílicos e etílicos e conseqüentemente é possível calcular o teor de ésteres presentes nas amostras da transesterificação e da esterificação.

Depois de efetuada as análises em CG a leitura dos padrões dos componentes majoritários do biodiesel metílico de palma, procedeu-se com o cálculo do teor em ésteres (ésteres %) utilizando-se a Equação 3, onde Teor de ésteres metílicos denota o teor, em massa, de ésteres metílicos ou etílicos da amostra; ΣA = somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0); APi = área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila); CPi = concentração do padrão interno na amostra injetada (mg L⁻¹); C_{amostra} = concentração da amostra injetada (mg L⁻¹).

$$\text{Teor de ésteres metílicos ou etílicos (\%)} = \left[\frac{(\Sigma A) - APi}{APi} \times \frac{Cpi}{C_{amostra}} \right] \times 100 \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VALIDAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL COM ÁCIDO GRAXO LIVRE DE SOJA

A validação do aparato experimental se fez necessária para comparação com os dados da literatura e devido a sua confecção ter sido realizada a partir do modelo

de um reator contínuo citado nos estudos realizados por Beneti *et al.* (2015) e estudos de Son *et al.* (2011).

A temperatura de 105 °C foi utilizada, pois ainda segundo estudos de Beneti *et al.* (2015), as melhores conversões foram no intervalo de 100 a 125 °C, pois abaixo de 100 °C a conversão ficou abaixo do desejado, e acima de 125 °C teve sua operação dificultada, pois houve o aumento da taxa de volatilidade do metanol favorecendo a separação de fases e degradação térmica do catalisador. E dentre esse intervalo, na temperatura de 105 °C obteve-se a melhor conversão dos ácidos graxos vegetais, além da economia de energia que seria necessária para elevar a temperatura.

Na Figura 2 estão os resultados encontrados para a validação e na Tabela 1 há um quadro comparativo das condições e resultados utilizados nos estudos de Son *et al.* (2011) e Beneti *et al.* (2015), comparados com os resultados obtidos no presente estudo.

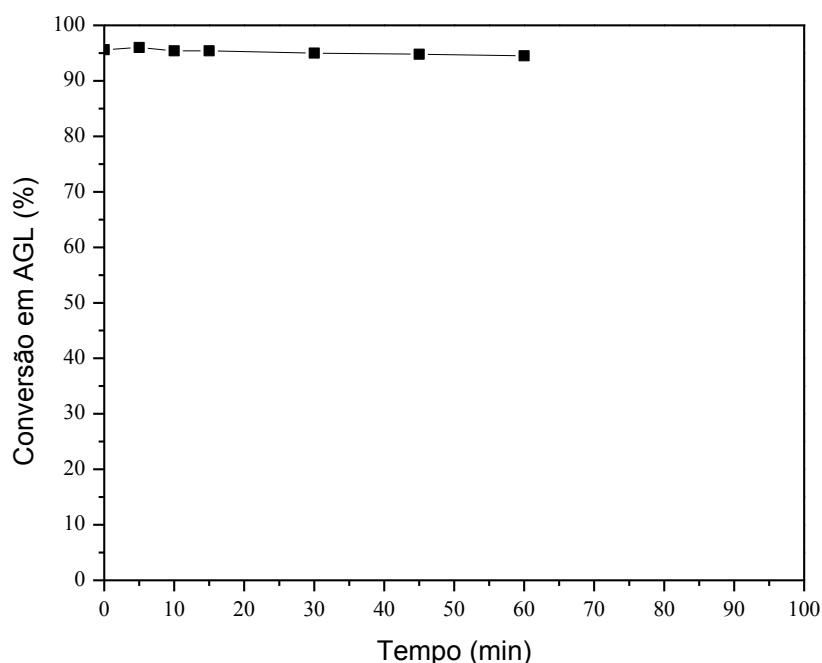


Figura 2. Conversão em ácidos graxos livres para validação do equipamento.

Tabela 1. Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo para validação do equipamento.

| | Son et al. (2011) | Beneti et al. (2015) | Presente estudo |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Tipo reator | Contínuo | Contínuo | Contínuo |
| Catalisador | 5 g de catalisador Amberlyst® 15 | 8 g de catalisador Amberlyst® 15 | 8 g de catalisador Amberlyst® 15 |
| Temperatura | 100 °C | 105 °C | 105 °C |
| Vazão de alimentação | 0,15 mL min ⁻¹ | 0,7 mL min ⁻¹ | 0,7 mL min ⁻¹ |
| Razão molar AGL/metanol | 1:7 | 1:5 | 1:5 |
| Conversão em ésteres metílicos | 97,5 % | 98,44 % | 96,2 % |

Como ilustrado na Figura 2, a maior conversão de ácido graxo livre encontrado foi de 96,2 % logo nos primeiros 5 minutos, porém, ainda assim a conversão ficou abaixo dos valores encontrados na literatura. Tal fato deve estar relacionado à diferença no tamanho do tubo utilizado, que no reator original foi de 1/16" e no presente estudo de 1/8", que pelo fato do metanol ser muito volátil, sua tendência em um reator com tubo maior é evaporar e volatilizar com maior facilidade em função da utilização da temperatura de 105 °C, que é acima da temperatura de evaporação do metanol, portanto ele não manteve a proporção de 1:5 durante toda a reação.

Embora a conversão obtida apresentou-se entre 2 e 5 % abaixo dos valores esperados, e como até 5 % de erro é aceitável, resolveu-se validar o reator com essa nova configuração e realizou-se a primeira reação de transesterificação utilizando as mesmas condições utilizadas para validação, porém utilizando-se do óleo de palma.

PRIMEIRA CONDIÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E METANOL

O óleo de palma bruto após a realização da titulação com KOH, apresentou um valor de acidez de 2,4 mg KOH g⁻¹, isto representa baixa acidez, ou seja, o teor de ácidos graxos livres é muito baixo, portanto é o mesmo que dizer que o óleo de palma bruto obtido para realização dos testes experimentais apresentou 97,6 % de triglicerídeos, sendo assim a reação que ocorre é a de transesterificação, onde a única forma de quantificação para a reação de transesterificação é a cromatografia gasosa, que quantifica o teor em ésteres.

Nessa primeira reação, utilizou-se as mesmas condições experimentais da validação do equipamento com ácido graxo, porém por se tratar de um triglicerídeo as mesmas proporções estequiométricas foram respeitadas. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 3 e comparados com as condições e resultados dos estudos de transesterificação do óleo de palma de Asri et al. (2013), Wong et al. (2015), e Roschat et al. (2015) apresentados na Tabela 2.

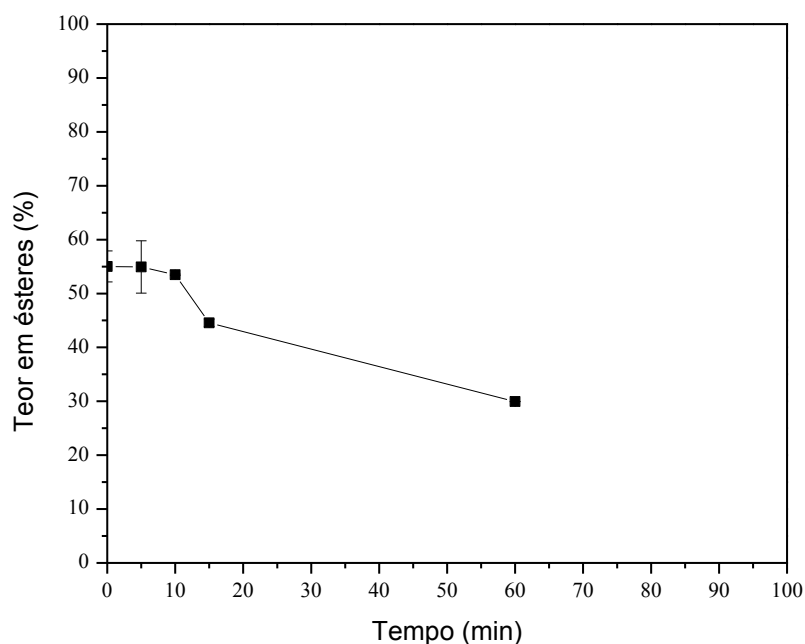


Figura 3. Reação contínua usando 8 g de Amberlyst® 15, 0,7 mL min⁻¹ de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Como mostra a Tabela 2, ainda houve uma conversão abaixo da literatura, pois sua maior conversão ocorreu aos 10 minutos com valor de 53,47 %. No intervalo de 15 a 60 minutos, obteve-se uma queda no fluxo do óleo que saía do reator, onde notou-se durante a realização do ensaio que entre esse intervalo estava saindo apenas metanol intercalado com jatos de óleo, por isso após os 15 minutos a próxima amostra coletada foi somente aos 60 min, parando assim a realização do experimento. Esse fato pode estar relacionado à baixa vazão de alimentação, portanto, realizou-se novo experimento com uma vazão maior, de 1,5 mL min⁻¹.

Tabela 2. Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (usando 8 g de Amberlyst® 15, 0,7 mL min⁻¹ de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma).

| | Asri et al. (2013) | Wong et al. (2015) | Roschat et al. (2015) | Presente estudo |
|--------------------------|---|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Tipo reator | Batelada | Batelada | Batelada | Contínuo |
| Catalisador | 3 % CaO/KI/γ-Al ₂ O ₃ | 5 % CaO–CeO ₂ | 6 % CaO | 8 g de Amberlyst® 15 |
| Temperatura | 290 °C | 65 °C | 65 °C | 105 °C |
| Vazão de alimentação | - | - | - | 0,7 mL min ⁻¹ |
| Razão molar óleo/metanol | 1:24 | 1:12 | 1:15 | 1:15 |
| Teor em ésteres | 94,83 % | 95 % | 97 % | 53,47 % |

Nesta condição pode-se perceber bem a separação de fases e a nítida presença do glicerol e da mistura de ésteres, onde a fase que apresenta-se levemente esbranquiçada se deve a presença do glicerol, o qual é imiscível em ésteres, porém fica solubilizado com o metanol. Essa separação pode ser visualizada devida a obtenção do teor em ésteres estar acima de 50 %.

SEGUNDA CONDIÇÃO DE ÓLEO DE PALMA E METANOL

Como obteve-se uma baixa conversão na primeira reação, houve a necessidade de colocar uma válvula micrométrica para controlar a vazão na saída do reator.

Este experimento foi realizado em duplicata, sendo que no instante de 27 minutos à 39 parou o bombeamento da solução e o fluxo foi interrompido, devido ao entupimento por partículas presentes no óleo de palma. A coleta de amostra que seria realizada aos 45 minutos não pode ser efetuada pela falta de fluxo saindo do reator, portanto só foi possível a coletada após transcorridos 50 min de reação. Os resultados dessa condição experimental estão ilustrados na Figura 4 e comparados com os dados dos estudos de Asri et al. (2013), Wong et al. (2015), e Roschat et al. (2015), apresentados na Tabela 3, onde as condições denominadas 2.1 e 2.2 foram ambas realizadas com as mesmas condições experimentais, porém em duplicata de reação.

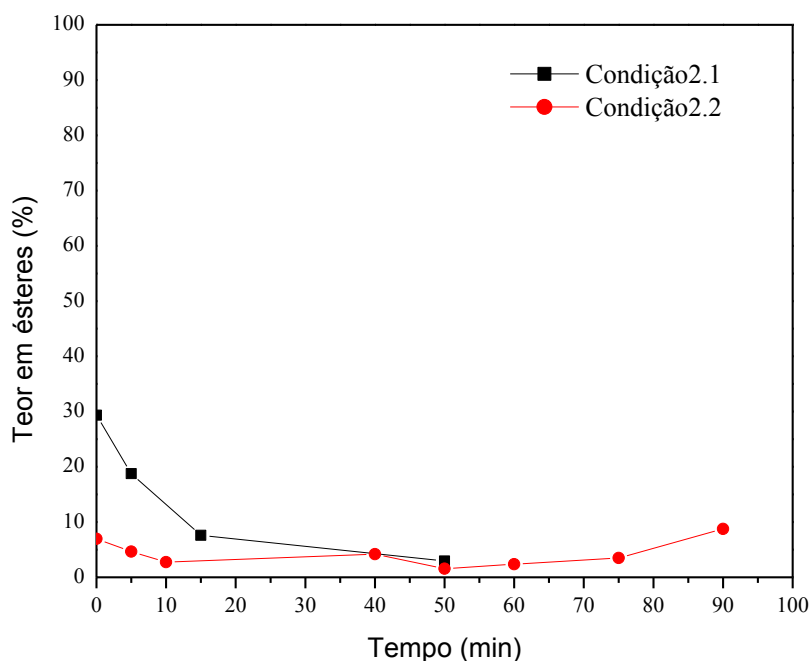


Figura 4. Reação contínua usando 4 g de Amberlyst® 15, 1,5 mL min⁻¹ de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma.

Tabela 3. Condições e conversões em ésteres metílicos baseadas na literatura e no presente estudo (4 g de Amberlyst® 15, 1,5 mL min⁻¹ de vazão e 1:15 de razão molar metanol/óleo de palma).

| | Asri et al. (2013) | Wong et al. (2015) | Roschat et al. (2015) | Presente estudo |
|-----------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Tipo reator | Batelada | Batelada | Batelada | Contínuo |
| Catalisador | 3 % CaO/KI/ γ - Al ₂ O ₃ | 5 % CaO–CeO ₂ | 6 % CaO | 4 g de Amberlyst® 15 |
| Temperatura | 290 °C | 65 °C | 65 °C | 105 °C |
| Vazão de alimentação | - | - | - | 1,5 mL min ⁻¹ |
| Razão molar óleo/metanol | 1:24 | 1:12 | 1:15 | 1:15 |
| Teor em ésteres | 94,83 % | 95 % | 97 % | 29,34 % |

Nota-se que neste segundo teste experimental os resultados obtidos foram inferiores aos resultados apresentados anteriormente, a maior conversão nessas duas condições 2.1 e 2.2, foi obtida na primeira duplicata, a condição 2.1, já no tempo zero, ou seja, a amostra coletada assim que deixou o reator, com 29,34 % de conversão em ésteres metílicos. Nesta condição de duplicata, o reator não foi lavado e trocado por catalisador novo, ele apenas foi lavado com heptano, assim que transcorrido o tempo de 50 min de experimento do primeiro teste, sem desmontar o aparato experimental, e na sequência o teste foi refeito com as mesmas condições.

Os teores em ésteres metílicos, baixos se comparados à literatura, podem ser justificados com base na elevada vazão utilizada de 1,5 mL min⁻¹ e da baixa quantidade de catalisador contido no interior do reator, fazendo com que a mistura de óleo e metanol permanecesse em contato com o catalisador por um tempo insuficiente, impossibilitando a reação de transesterificação, já que a mesma ocorre em três etapas e necessita de um contato maior com o catalisador para que possa ocorrer.

O óleo de palma possui uma elevada viscosidade, por ser bruto, além de requerer cuidados adicionais com a sua operação, pois apresenta material particulado, ou seja, fração sólida de óleo que se agrupam devido à baixa temperatura de fusão deste óleo, o que dificulta a sua operação em um reator contínuo. Foi possível obter elevados teores em ésteres metílicos, entretanto há uma dificuldade de operação e de obter reprodutibilidade dos dados experimentais.

CONCLUSÃO

Com os ensaios foi possível obter um teor de 53,47 % de ésteres metílicos de ácidos graxos de palma na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105 °C, 8 g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 0,7 mL min⁻¹, que por ser uma reação de transesterificação, que não permite valores tão altos quanto na esterificação, mostram que os resultados foram satisfatórios. Para um melhor resultado ainda, o

aparato experimental deve ser otimizado e a técnica para uso do óleo de palma aperfeiçoada para minimizar os erros experimentais.

Na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105 °C, 4 g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 1,5 mL min⁻¹, o fluxo de óleo que saia do reator foi maior, devido à correção da vazão, porém a conversão máxima nesta condição foi de 29,34 % apenas no tempo inicial, decaindo muito nos tempos subsequentes, o que não é desejável para um reator contínuo que deveria manter sua elevada conversão ao longo do tempo para ser economicamente viável. Isso ocorreu, pois a passagem do óleo no reator foi mais rápida, e a quantidade de catalisador foi muito reduzida, fazendo com que o tempo de contato entre o catalisador e a solução foi inferior ao necessário para a ocorrência da reação de transesterificação, tendo-se um menor valor no teor em ésteres.

Embora a técnica de obtenção de ésteres metílicos em reator contínuo seja promissora, ainda requer melhor elucidação para a condução da reação de transesterificação a partir do óleo de palma, além da tentativa de conduzir a mesma reação com a utilização do etanol como álcool, já que o Brasil é autossustentável na produção de mesmo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro, a Universidade Estadual de Maringá (UEM – Campus Maringá) e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR – Campus Campo Mourão).

Production of biodiesel from palm oil using continuous reactor

ABSTRACT

Much of the energy consumed in the world comes from oil, coal and natural gas, which due to environmental problems have their limited stocks. As a result, there is a constant search for alternative sources that do not compete with human food. Biodiesel is an alternative diesel fuel, made from renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats. It is biodegradable and non-toxic, besides being beneficial to the environment. Transesterifications were performed in palm oil so that could occur biodiesel production, where a triacylglycerol is reacted with an alcohol in the presence of a base or strong acid to produce a mixture of esters of fatty acids and glycerol. Palm oil was used because of your high production yield, which was found 53.37 % conversion to methyl esters by transesterification conditions at 1:15 palm oil and methanol, 105 °C, 8 g catalyst Amberlyst® 15 and flow rate of 0.7 ml min⁻¹ in a continuous reactor.

KEYWORDS: Biodiesel; palm oil; transesterification; continuous reactor.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, J.C; HERNÁNDEZ, J.A; VALDÉS, C.F; KHANAL, S.K. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia. **Bioresource Technology**. p 117-123, 2015.

ASRI, P.A.; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO; SUPRAPTO; BUDIKARJONO, K.; ROESYADI, A.; GOTO, M.. Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v.72, p. 63–67, 2013.

BENETI, S. C.; KUNITA, M. H.; OLIVEIRA, J. V.; CARDOZO FILHO, L. **Esterificação dos ácidos graxos de soja em reator batelada e contínuo**. Novas Edições Acadêmicas. Berlin – Alemanha. ISBN: 978-3-639-74204-6, 2015.

DEFEYS, K.S. **Hubbert's Peak: the impending world oil shortage**. Princeton: Princeton University, 2001.

ENCARNAÇÃO, A.P.G.; **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. Tese de Mestrado. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

GARCÍA-MORENO, P. J.; KHANUM, M.; GUADIX, A.; GUADIZ, E. M. Optimization of Biodiesel Production from Waste Fish Oil. **Renewable Energy**. v. 68, p. 618-624, 2014.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R. Biodiesel de Babaçu (Orbgnya) obtido por via etanólica. **Química Nova**, v.30, n.3, p.600-603, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

MAGHAMI, M.; SADRAMELI, S. M.; GHODABIAN, B. Production of Biodiesel from Fishmeal Plant Waste Oil using Ultrasonic and Conventional Methods. **Applied Thermal Engineering**. v.75, p. 575-579, 2015.

MASJUK, H.; SAPUAN, M. S.; ZAKI, A. M. A rapid test to performance emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **J. Am. Oil Chem**. v.70, n.10, p.1021-105, 1993.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; J. Braz. **Chem. Soc.**, 16, 1313, 2005.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management**. v.108, p.459-467, 2016.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. **Bioresource Technology**. v.102, p. 2130–2132, 2011.

VAN GERPEN, J; SHANKS, B; PRUSZKO, R. **Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory**, Iowa State University - U.S. Department of Energy, 2004.

WONG, Y.C.; TAN, Y.P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAMLI, I.; TEE, H.S. Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO–CeO₂ mixed oxide catalysts. **Journal Fuel**, v. 162, p.288-293, 2015.

Recebido: 31 out. 2016.

Aprovado: 04 nov. 2017.

DOI: 10.3895/rebrapa.v8n4.4952

Como citar:

RODELLI, M. C. et al. Produção de biodiesel de óleo de palma usando reator contínuo. **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 8, n.4, p. 23-37, out./dez. 2017. Disponível em:
<https://periodicos.utfpr.edu.br/rebrapa>

Correspondência:

Stephani Caroline Beneti

Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, Campo Mourão, Paraná, Brasil.

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

