



Avaliação de parâmetros para a simulação da produção de biodiesel etílico de amendoim por catálise enzimática

Palavras-Chave: biodiesel, óleo de amendoim, simulação

Autores/as:

Giovanna Malaquias Alves - FT/UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Marcela Cravo Ferreira (orientadora) - FT/UNICAMP

INTRODUÇÃO

A biomassa sempre foi explorada pelo homem, porém há alguns anos ela vem sendo uma alternativa para geração de biocombustíveis, substituindo e diminuindo o uso de combustíveis fósseis (RAMOS et al., 2011). O biodiesel é um combustível alternativo sustentável, e além de ser renovável diminui a demanda por petróleo importado e valoriza a economia nacional. O biodiesel é obtido principalmente pela reação de transesterificação de óleo vegetal com álcool de cadeia curta na presença de catalisador (KNOTHE, 2005).

Na reação de transesterificação o metanol é o álcool mais utilizado devido principalmente ao seu preço. Entretanto vale ressaltar a possibilidade de uso do etanol, que apesar de apresentar problemas relacionados a etapas de separação e purificação durante a produção de biodiesel, possui vantagens ambientais e estratégicas. Além disso, o etanol tem uma vasta produção no Brasil, possui baixa toxicidade e é renovável (ciclo

do carbono fechado) (MENEGETTI et al. 2007).

A matéria-prima utilizada para produção do etanol no Brasil é principalmente a cana-de-açúcar, sendo que a região sudeste é responsável por 60% da produção do país, destacando-se o estado de São Paulo. Para manter a preservação do solo e gerar nutrientes para o mesmo, o amendoim é utilizado na forma de rotação da cultura da cana-de-açúcar. Como o amendoim possui um alto teor de óleo, pode então ser destinado para a produção do biodiesel, integrando as duas indústrias, de etanol e biodiesel. A partir disso, pode-se gerar uma cadeia de processos visando uma produção eficiente e econômica (PIGHINELLI, 2007).

O catalisador utilizado atualmente para a produção de biodiesel é o catalisador básico, que pode desencadear reação de saponificação além de gastos com o tratamento do efluente. Uma alternativa mais limpa e viável para produção do biodiesel é a transesterificação

utilizando enzimas, que apresenta ótimos rendimentos (ROSSET et al., 2017).

Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi investigar os parâmetros necessários para a simulação do processo de produção de biodiesel etílico de óleo de amendoim pela rota enzimática utilizando o software COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN *simulator*).

METODOLOGIA

A composição do óleo de amendoim utilizada nas simulações foi baseada nos dados de Gunstone et al. (2007) e está descrita na Tabela 1. Todas as moléculas foram inseridas no banco de dados do simulador.

Tabela 1. Composição normalizada em triacilgliceróis (TAG) do óleo de amendoim

TAG	% mássica
OLiLi	27,8
OOLi	22,9
POLi	14,27
PLiLi	8,95
POO	5,96
LLL	6,18
OOO	4,79
SOO	4,69
AOO	4,47

Primeiramente, foi avaliado o modelo de contribuição de grupos UNIFAC para a predição de sistemas de equilíbrio líquido-líquido (ELL) envolvidos na produção do biodiesel. Para essa avaliação foram utilizados os dados experimentais obtidos por Toledo et al. (2019) para o sistema de biodiesel de amendoim + etanol+ glicerol. Para analisar a predição dos dados de ELL, foram utilizados

dois conjuntos de parâmetros para o modelo UNIFAC: UNIFAC-Original proposto por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) e UNIFAC-Bessa desenvolvido por Bessa et al. (2016), para sistemas envolvidos na produção de biodiesel.

Para comparar os dados experimentais de ELL com dados preditos pelo modelo UNIFAC foi utilizado o desvio médio global (Δw) segundo equação 1:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K [(w_{i,n}^{OP,exp} - w_{i,n}^{OP,calc})^2 + (w_{i,n}^{AP,exp} - w_{i,n}^{AP,calc})^2]}{2NK}} \quad (1)$$

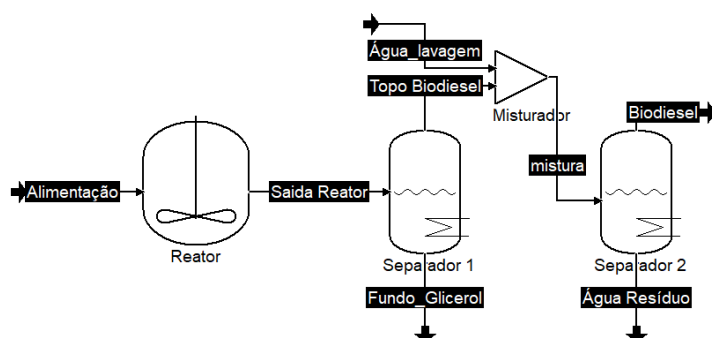
onde N é o número de tie lines, K é o número total de componentes e w é a fração mássica, os subscritos, i e n correspondem ao componente e a tie line, respectivamente e os sobrescritos *exp* são os dados experimentais e *calc* os calculados. Os índices *OP* e *AP* referem-se às fases oleosa (ou biodiesel) e alcoólica, respectivamente.

A reação de transesterificação enzimática depende de diferentes fatores, sendo que algumas lipases necessitam de água para sua ativação, o que impacta seu desempenho. No início da transesterificação a adição de água ao sistema óleo + etanol afeta a solubilidade entre as fases oleosa e etanólica. Para avaliar esse efeito, foi realizado o cálculo do ELL a partir da razão molar óleo de amendoim:etanol de 1:6, variando o teor de água até 7,5% do total da mistura. Para esse sistema foi utilizado o conjunto de parâmetros UNIFAC-Hirata desenvolvido por Hirata et al. (2013), para

sistemas contendo triacilgliceróis, ácidos graxos, etanol e água.

Em seguida foi realizada uma simulação contemplando a etapa reacional e as etapas de separação e purificação do biodiesel. Os parâmetros cinéticos utilizados foram baseados nos dados de Magalhães (2019) para a transesterificação enzimática de óleo de soja, uma vez que não foram encontrados parâmetros específicos para o óleo de amendoim, contemplando a cinética dos compostos intermediários (diacilglicerol e monoalçilglicerol). Para essa simulação foi considerado o óleo composto apenas pelo TAG majoritário (OLiLi). Para a simulação dos decantadores foi utilizado modelo termodinâmico UNIFAC com os parâmetros originais. A configuração simulada é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma da produção de biodiesel de óleo de amendoim por transesterificação enzimática



RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 2 e 3 mostram os dados experimentais (Toledo et al, 2019) e calculados para o Equilíbrio líquido-líquido do sistema do composto por biodiesel de óleo de amendoim + glicerol + etanol à 30 e 50°, respectivamente.

A partir das Figuras 3 e 4 é possível visualizar que o aumento da concentração de etanol provoca um aumento da solubilidade entre as fases. Ainda analisando a Figura 3, observa-se que o modelo UNIFAC-Original e UNIFAC-Bessa apresentaram valores próximos entre os valores preditos e experimentais. Os valores do desvio do

sistema da Figura 2, foi de 2,36% para o UNIFAC-Original e 2,77% para UNIFAC-Bessa, respectivamente, e para o sistema da Figura 3 foi de 2,77% e 3,41%, respectivamente.

Figura 2. Equilíbrio líquido-líquido do sistema Biodiesel de amendoim + glicerol + etanol a 30°C

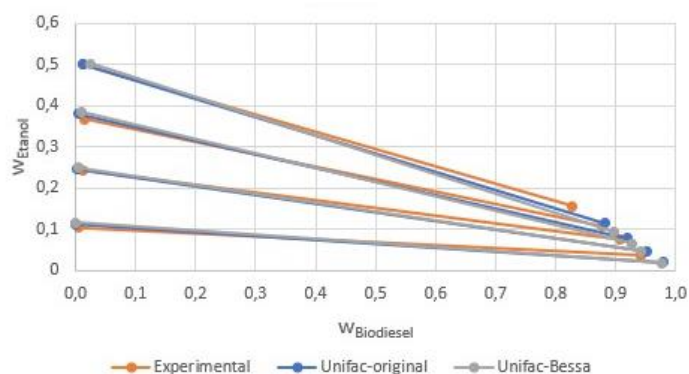
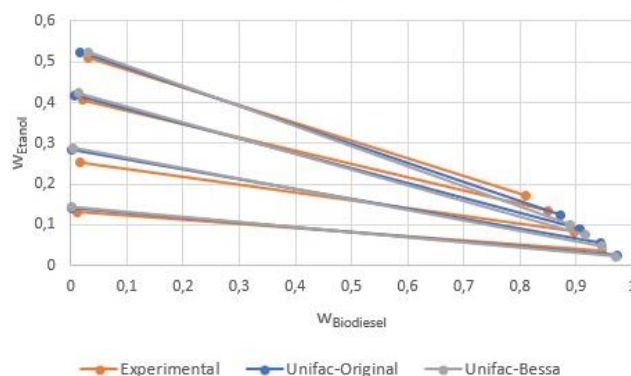
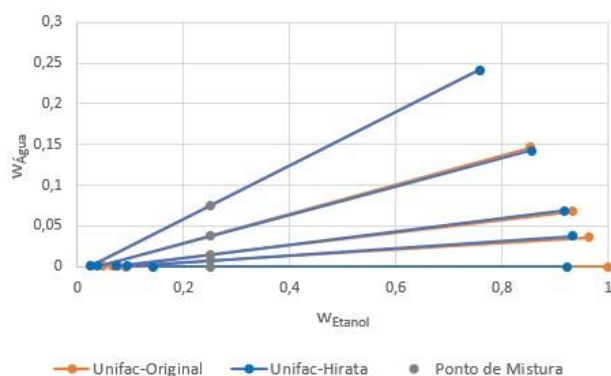


Figura 3. Equilíbrio líquido-líquido do sistema Biodiesel de amendoim + glicerol + etanol a 50°C



Os dados obtidos da avaliação da influência da água no ELL de sistemas com óleo de amendoim a partir da predição utilizando o modelo UNIFAC são exibidos na Figura 4. O equilíbrio líquido-líquido predito para o sistema de óleo de amendoim com os modelos UNIFAC-Original e UNIFAC-Hirata, apresentaram valores próximos, com diferença entre eles de 2,6 %.

Figura 4. Equilíbrio líquido-líquido do sistema óleo de amendoim + água + etanol + água a 25°C: Dados calculados pelos modelos UNIFAC-original e UNIFAC-Hirata.



Os resultados obtidos a partir da simulação da produção de biodiesel apresentada na Figura 1 são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da simulação do biodiesel etílico de amendoim obtido por transterificação enzimática

Composição (fração mássica)	Correntes		
	Alimentação	Saída Reator	Biodiesel
OLiLi	0,7500	0,0003	0,0004
Etanol	0,2500	0,1325	0,0052
DAG-OLi	0	0,0001	0,0002
MAG-Li	0	0,0001	0,0001
Ester_Li	0	0,5247	0,6607
Ester_O	0	0,2641	0,3325
Glicerol	0	0,0783	0,0007
Água	0,0000	0,0000	0,0010

A partir das etapas propostas na configuração foi possível obter um biodiesel com mais de 99 % em ésteres etílicos. É possível observar que ainda é necessário um processo adicional para remoção da água residual no biodiesel.

CONCLUSÕES

Após as simulações avaliando a Equilíbrio líquido-líquido para sistemas envolvidos na produção do biodiesel etílico de óleo de amendoim utilizando o modelo UNIFAC pode-se observar uma adequada predição para os sistemas com desvios inferiores a 3,5%.

Além disso, foi possível desenvolver a simulação biodiesel etílico de óleo de amendoim com catalizador enzimático,

resultando em uma alta taxa de conversão em ésteres etílicos.

BIBLIOGRAFIA

BESSA, L. C. B. A., et al., A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems. **Fluid Phase Equilibria**, 425 (2016). 98 – 107.

GUNSTONE, F. D. *et al.* **The Lipid Handbook**. 2007. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/lipid-handbook-cd-rom-frank-gunstone-john-harwood-john-harwood/e/10.1201/9781420009675>. Acesso em: 03 mar. 2021.

HIRATA, G. F. et al. Liquid-liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 379-391, 2013.

KNOTHE, G. et al. **Manual do Biodiesel**. 1 ed. Curitiba: Editora Blucher, 2005.

MAGALHÃES, A. M. S., **Produção de biodiesel etílico por catálise enzimática e melhoramento das suas propriedades de escoamento a frio**. 2019. Universidade Estadual de Campinas Unicamp, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Tese de mestrado.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331-339, 1981.

MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SERRA, T.M. **Biodiesel etílico obtido a partir de misturas de óleo de soja e óleo de mamona**. 2007. Grupo de Catálise e Reatividade Química – Universidade Federal de Alagoas. Disponível em: encurtador.com.br/kGJPW. Acesso em: 23 set. 2020.

PIGHINELLI, A.L.M.T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catalise básica**. 2007. 80 p. Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP. Disponível em < <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/257085>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

RAMOS, L. P. et al, Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

ROSSET, D. V.; WANCURA, J. H. C.; MAZUTTI, M.A.; JAHN, S.L. Produção de biodiesel catalisada por lipases solúveis: influência do excesso de metanol e da concentração de água na reação. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. São Carlos. 2017.