

# **BODIESEL ETÍLICO DA MISCELA DE AMENDOIM: EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO E TRANSESTERIFICAÇÃO BÁSICA**

**Palavras-Chave: biodiesel, óleo de amendoim, simulação**

**Autores/as:**

**GRAZIELA DA SILVA [FT-UNICAMP]**

**Prof.ª Dr.ª MARCELA CRAVO FERREIRA (orientadora) [FT-UNICAMP]**

## **INTRODUÇÃO**

Observa-se uma tendência de aumento da participação de fontes renováveis na matriz energética mundial visando alternativas com menores impactos ambientais.

Desse modo, tem-se pesquisado alternativas para os combustíveis derivados do petróleo, sendo uma delas é o biodiesel, que visa substituir o diesel. O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos gerado principalmente pelo processo de transesterificação, onde ocorre a reação entre triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool primário na presença de catalisador (RIBEIRO; SCHIRMER, 2017). Por ser derivado de biomassa, uma fonte renovável, é biodegradável, a sua combustão emite menos poluentes e não é tóxico, fatores positivos que o evidenciam como boa alternativa ao diesel (MIRANDA, 2007).

Grande parte do biodiesel produzido hoje tem como matéria-prima o óleo de soja, devido a abundância dessa cultura em nosso país, que é o segundo maior produtor e exportador desta cultura no mundo (DILL, 2012). O óleo de amendoim ainda não é muito disseminado para este propósito, porém esta oleaginosa apresenta grande potencial, possui 50% de óleo que pode ser extraído, além de

ser possível cultivá-la em sistema de rotação de cultura com a cana-de-açúcar, produtora de etanol, que também pode ser utilizado no processo de produção do biodiesel, se tornando mais vantajoso para os produtores (RODRIGUES et al., 2016).

Após a extração do óleo do amendoim, por prensagem mecânica, é gerada uma torta que apresenta considerável teor de óleo e para extraí-lo uma alternativa é a utilização de solvente. Atualmente o solvente mais utilizado é o hexano, porém ele possui desvantagens do ponto de vista ambiental, em vista disso uma alternativa é o etanol, que é oriundo de fonte renovável (GROPPO, 2015).

O processo de extração do óleo ocorre em altas temperaturas e após o resfriamento gera duas fases, uma rica em óleo, a miscela rica, e outra rica em álcool, a miscela pobre. A miscela rica pode ser utilizada diretamente para produção de biodiesel, o que implica em diminuição de custos (GROPPO, 2015). O produto obtido dessa extração é viável para utilização e atende aos requisitos para produção de biodiesel através da reação de transesterificação (SANGALETTI, 2012).

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi analisar por simulação a separação de fases do extrato de óleo de amendoim com etanol através do estudo do equilíbrio líquido-líquido utilizando o

modelo de contribuição de grupos UNIFAC e avaliar o processo integrado da miscela de extração com a produção de biodiesel.

## METODOLOGIA

A composição do óleo de amendoim foi baseada nos dados reportados por Rodrigues e Meirelles (2008), considerando TAGs (triacilgliceróis) que apresentam fração mássica acima de 1%, o que resultou em 19 TAGs. Todas as moléculas foram divididas em grupos característicos do UNIFAC e adicionadas no banco de dados do simulador COCO.

Em uma primeira etapa foi avaliado a capacidade de predição do modelo UNIFAC para dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas com óleo de amendoim e comparado com dados da literatura. Foram utilizados dados do sistema de ELL de óleo de amendoim + ácido graxo + etanol determinado por Rodrigues e Meirelles (2008). Para a obtenção dos dados calculados pelo modelo UNIFAC-LL utilizou-se o software COCO. Em seguida foi realizado o cálculo dos desvios entre os dados calculados e experimentais segundo a equação 1.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^K [(w_{i,n}^{OP,exp} - w_{i,n}^{OP,calc})^2 + (w_{i,n}^{AP,exp} - w_{i,n}^{AP,calc})^2]}{2NK}} \quad (1)$$

onde  $N$  é o número de linhas de amarração,  $K$  a quantidade de componentes presentes,  $n$  representa a linha de amarração,  $i$  o componente,  $w$  a fração mássica, os sobrescritos *exp* e *calc* os dados experimentais e calculados, respectivamente, *OP* se refere à fase oleosa e *AP* à fase alcóolica (FERREIRA, 2016).

Foram utilizados dois conjuntos de parâmetros UNIFAC para a predição do ELL, os parâmetros denominados UNIFAC-LLE e

UNIFAC-HIR. O primeiro é o conjunto de parâmetros originais proposto por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) para cálculo de sistemas de equilíbrio líquido-líquido. O segundo, por Hirata *et al.* (2013) foi ajustado para predição do ELL de sistemas compostos por triacilgliceróis, ácidos graxos livres e etanol.

Para a análise do resfriamento da miscela, primeiramente, foi realizado o cálculo do calor específico (CP) do óleo de amendoim através do modelo preditivo desenvolvido por Ceriani *et al.* (2009). Em seguida foi efetuado a simulação do decantador líquido-líquido utilizando o modelo UNIFAC com os parâmetros determinados por Hirata *et al.* (2013). Nessa simulação foram considerados miscelas com 3 diferentes concentrações em óleo: 7,88%, 11,57% e 13,63%, sendo que estes teores foram baseados nos estudos de Ferreira (2016). Foi avaliado o teor de óleo recuperado na miscela rica e o gasto energético considerando uma vazão de 100 kg/s de extrato.

Para a análise do processo de integração da miscela de óleo de amendoim obtida a partir da extração com etanol com o processo de produção de biodiesel utilizou-se a miscela com 13,63% de óleo, vazão de 100 kg/h. Nesse caso é necessário remover parte do etanol, para atingir a razão molar de 6:1 (etanol:óleo) ideal para que a miscela siga para a produção de biodiesel, que corresponde a uma fração mássica de aproximadamente 0,25 de etanol e 0,75 de óleo. Para esse fim foi proposto uma unidade de flasheamento, sendo avaliadas duas configurações, Configuração A com um decantador e 1 tanque flash e a configuração B com apenas um tanque flash. Para a especificação do decantador adotou a temperatura de 10°C e utilizou os parâmetros Unifac-Hirata. Em ambas as configurações o tanque flash foi especificado com

pressão de 0,28 atm (segundo Meirelles *et al.*, 2011) e temperatura mínima para permitir a separação das fases de 49°C. Para o flash foi utilizado o modelo UNIFAC original (líquido-vapor) com a fase vapor ideal.

Por fim, realizou-se a simulação da integração do processo de separação da miscela a partir da configuração A com o reator para a produção de biodiesel. Nessa simulação utilizou-se apenas um TAG representativo do óleo (OLiLi). Os dados cinéticos utilizados no reator foram os descritos para transesterificação etílica alcalina por Dias (2016).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise comparativa dos dados experimentais do sistema óleo de amendoim + ácido graxo + etanol determinado por Rodrigues e Meirelles (2008) e os dados preditos pelo modelo UNIFAC, verificou-se que o conjunto de parâmetros UNIFAC-LLE resultou em um desvio (segundo equação 1) de 10,65% enquanto o desvio para o conjunto de parâmetros UNIFAC-HIR foi de 1,69%. Este resultado mostra que o segundo conjunto de parâmetros descreve de forma mais adequada o ELL desses sistemas, e por isso foi utilizado nas demais etapas do projeto.

A Tabela 1 a seguir apresenta a composição em TAG do óleo de amendoim adotada nesse trabalho e os valores calculados para os CPs, na temperatura de 600 K. A maioria dos TAGs apresenta um CP abaixo de 3,00E+06 J/kmol K, com exceção do LiLiLi e do LiLiLe, que apresentam CP de 3,11E+06 e 3,23E+06 J/kmol K, respectivamente.

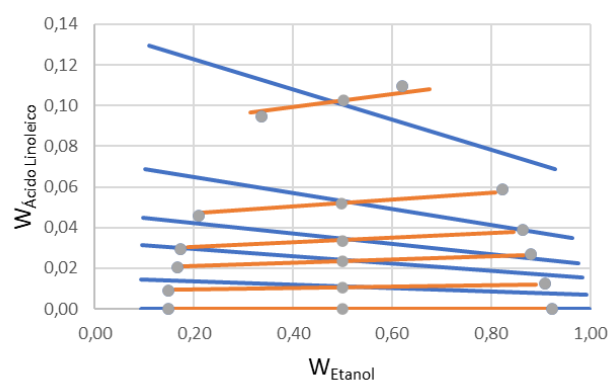


Figura 1 - Equilíbrio líquido-líquido para o sistema óleo de amendoim + ácido graxo + etanol a 25°C: Linha laranja (UNIFAC-HIR), Linha azul (UNIFAC-LLE). Pontos cinzas: dados experimentais (Rodrigues e Meirelles (2008)).

Tabela 1. Composição em TAG e calor específico

TAG	% mássica	CP (J/kmol K)
OLiLi	15,21	2,96E+06
OOLi	11,80	2,89E+06
POLi	10,01	2,69E+06
LiLiLi	9,78	3,11E+06
PLiLi	8,34	2,80E+06
LOLi	6,53	2,52E+06
LLiLi	5,39	2,63E+06
OOO	5,26	2,77E+06
POO	4,84	2,58E+06
LOO	3,76	2,41E+06
PLiP	3,12	2,49E+06
LLiP	2,86	2,32E+06
MOLi	2,41	2,60E+06
LiLiLe	2,35	3,23E+06
LOP	1,81	2,21E+06
MLiLi	1,74	2,72E+06
POP	1,61	2,38E+06
SOO	1,61	2,66E+06
PLiLe	1,57	2,92E+06

A Figura 2 apresenta os resultados de recuperação na miscela rica a partir do resfriamento do extrato. É possível verificar que com 13,63% e 10°C ocorre maior recuperação, já os extratos com concentração inicial de 7,88% resultaram em uma recuperação de óleo baixa nas temperaturas de 10 e 15°C, e não houve separação de fases nas temperaturas de 20, 25 e 30°C.

As faixas de valores de gasto energético para cada temperatura de resfriamento foi: 12000 e 13000 kJ/s para 10°C, 15°C apresenta um gasto entre 11000 e 12000 kJ/s, a 20°C a faixa está entre 10000 e 11000 kJ/s, em 25°C o gasto energético varia no intervalo de 8000 a 9000 kJ/s e para 30°C a faixa de gasto energético está entre 7000 e 8000 kJ/s.

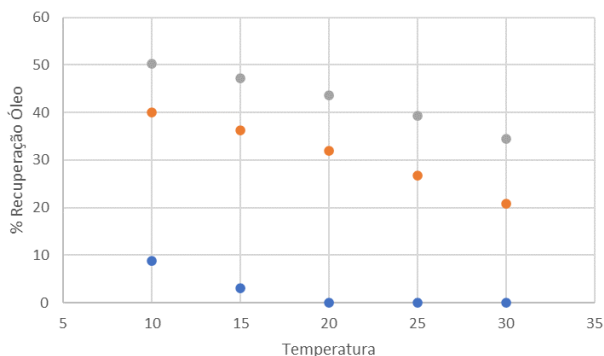


Figura 2 - Recuperação de óleo por resfriamento

As configurações A e B descritas na metodologia são apresentadas na Figura 3a e 3b, respectivamente.

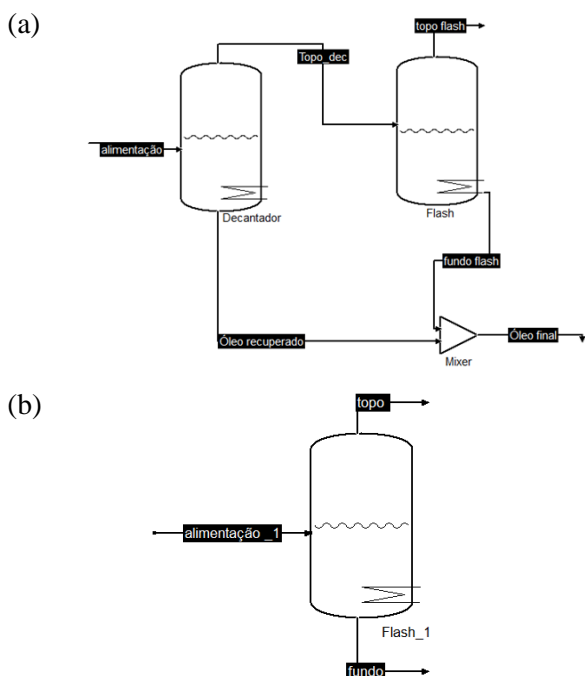


Figura 4 - (a) Configuração A com 1 decantador e 1 tanque flash; (b) Configuração B: apenas com um tanque flash.

A proposta da configuração A é avaliar o potencial de redução do gasto energético do flash a

partir da separação prévia das fases da miscela proveniente da extração em uma unidade de resfriamento. Em ambas as propostas foi possível recuperar mais de 99,9% do óleo da alimentação, apresentando correntes finais com valores próximos em fração mássica (88,67% para configuração A e 87,55% para configuração B). O gasto energético no tanque flash para as configurações A e B foram de 27431,2 e 31681,4 J/s, respectivamente. Sendo assim, foi possível verificar que a configuração A utilizando um decantador antes da etapa de flasheamento permite a redução de 13,4% do gasto energético no tanque flash.

Por fim foi analisado o processo integrado utilizando a Configuração A e um reator para transesterificação alcalina do óleo segundo fluxograma apresentado na Figura 4. Para atingir a proporção necessária para a reação de transesterificação foi adicionado ao reator uma fração do etanol obtido no topo do tanque flash.

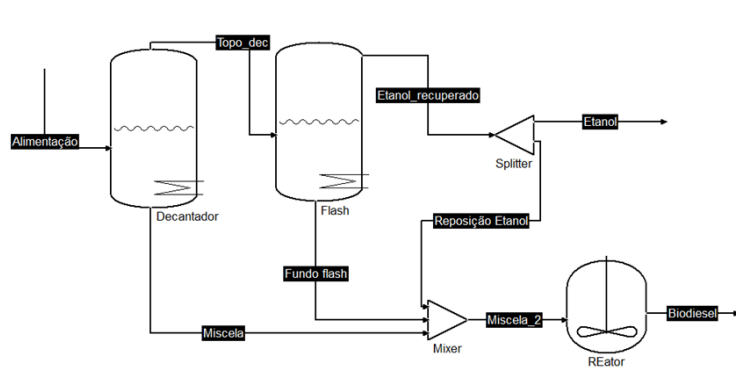


Figura 3 - Configuração com integração da miscela e a produção de biodiesel

Com a simulação proposta foi possível obter uma alta conversão em éster e a recuperação do etanol em excesso proveniente da extração. Vale ressaltar que o biodiesel obtido ainda precisa passar pelas etapas de purificação para retirada das impurezas. Como resultado obteve-se na corrente biodiesel aproximadamente 75% de ésteres etílicos, 14% de etanol, 7% de glicerol e 4% de

outros compostos graxos (triacilglicerol, diacilglicerol e monoacilglicerol).

## CONCLUSÕES

Primeiramente foi possível verificar a adequação do modelo UNIFAC-Hirata para a predição de dados de ELL de sistemas envolvendo óleo de amendoim e etanol.

Foi avaliado configurações para a integração miscela obtida da extração do óleo de amendoim com etanol e o processo de produção de biodiesel, obtendo uma recuperação satisfatória de óleo, superior a 99,9% e uma redução de 13,4% do gasto energético a partir da utilização de um decantador para o prévio resfriamento da miscela.

Por fim, a partir da simulação proposta integrando o resfriamento da micela e transesterificação alcalina do óleo, foi possível obter uma alta conversão em éster etílico.

## BIBLIOGRAFIA:

CERIANI, R. et al. Prediction of heat capacities and heats of vaporization of organic liquids by group contribution methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 283, n. 1-2, p. 49-55, 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2009.05.016>.

DIAS, T. P. V. B.. **Estudo do equilíbrio líquido-líquido e cinética de reação na produção de ésteres etílicos**. 2016. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

DILL, L. P. **Obtenção de ésteres etílicos a partir de misturas etanólicas de óleo vegetal utilizando catalisadores heterogêneos químicos**. 2012. 77 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2012. Disponível em: <http://www.palotina.ufpr.br/portal/catprobio/wp-content/uploads/sites/7/2016/09/TCC-LA%C3%8DS-PASTRE-DILL-.p-df.pdf>. Acesso em: 23 set. 2020.

FERREIRA, M.C. **Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

GROPPPO, S. S. **Tortas de algodão e amendoim como matérias-primas para produção de miscela etanólica, farelo e biodiesel**. 2015. 113 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São

Paulo, Piracicaba, 2015. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-28012016-092304/publico/SamuelSchievanoGropppo\\_Revisada.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-28012016-092304/publico/SamuelSchievanoGropppo_Revisada.pdf). Acesso em: 28 set. 2020.

HIRATA, G. F. et al. Liquid-liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, n. 0, p. 379-391, 2013.

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.

MEIRELLES, A. J. A. et al. **Processo de desacidificação de óleos e gorduras por extração líquido-líquido e processo de purificação de biodiesel e de tratamento do reagente alcoólico**. PATENTE BR n. PI0900869-1 A2. Depósito: 17 abr. 2009.

MIRANDA, Gilson Rodrigo de. **Avaliação das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel de resíduos de óleo de fritura e suas misturas**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/90109>. Acesso em: 22 set. 2020.

RIBEIRO, C. B.; SCHIRMER, W. N. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. **Biofix: Scientific Journal**. Irati, p. 16-22. 10 ago. 2017. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/biofix/article/view/53539/33120>. Acesso em: 11 set. 2020.

RODRIGUES, C. E. C., MEIRELLES, A. J. A. Extraction of free fatty acids from peanut oil and avocado seed oil: Liquid-liquid equilibrium data at 298.2K, **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 1698-1704, 2008.

RODRIGUES, L. G. S. M.; RODRIGUES, F. M.; OLIVEIRA, E. M.; VIERA, V. B.; ARÉVALO, A. M.; VIROLI, S. L. M.. Amendoim (*Arachis sp.*) como fonte na matriz energética brasileira. **Journal Of Bioenergy And Food Science**. [S.I.], p. 178-190. 30 set. 2016.

SANGALETTI, N. **Transesterificação química e enzimática de miscela etanólica de óleo de soja**. 2012. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-24092012-162906/pt-br.php>. Acesso em: 06 out. 2020.