

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INTERESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE GERGELIM COM ACETATO DE METILA

AUTORES:

PAULO CÉSAR MESSIAS DA SILVA¹, SAULO HENRIQUE GOMES DE AZEVÊDO², KELVIN GAMA GUIMARÃES¹, JANIELE ALVES EUGÊNIO RIBEIRO GALVÃO¹, HUMBERTO NEVES MAIA DE OLIVEIRA¹

INSTITUIÇÃO:

¹UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN, ²INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE - IFRN

INTERESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE GERGELIM COM ACETATO DE METILA

Abstract

Biodiesel has been established as a promising source of renewable energy and a substitute for petroleum diesel due to its high energy power, biodegradability and clean burning. Interesterification with methyl acetate is a technique that has the advantage of producing, in addition to methyl esters (biodiesel), triacetin (a product of great market value). The use of supercritical technology enables biodiesel production without the presence of catalysts, eliminating the need for further purification processes. Sesame (*Sesamum indicum* L.) is one of the oldest oilseeds known to mankind. Due to the high oil content in its seeds, sesame has become a possibility for biodiesel production. Thus, this work has investigated the production of biodiesel through the interesterification reaction of sesame oil with methyl acetate under supercritical conditions. A continuous tubular reactor was used under temperature and pressure conditions of 325-375 °C and 15-20 MPa, respectively, with residence time of 15-55 min, with an oil/acetate molar ratio of 1:40. The temperature effect was the most significant for the ester yield, as the yields were higher at the highest temperature (375 °C). The maximum yield in methyl esters of 31.91% was obtained at 375 °C, 20 MPa in 15 min.

Introdução

Nas últimas décadas, o crescimento da população mundial tem levado ao aumento do consumo de combustíveis fósseis. Estes são fontes de energia não-renováveis, além de sua queima ser nociva ao meio ambiente. Dessa forma, a busca por fontes de energia renováveis tem se intensificado por todo o mundo devido à preocupação de minimizar não só os danos ambientais como também reduzir a dependência à energia de combustíveis fósseis. O biodiesel tem sido uma promissora fonte de energia renovável para substituir o diesel de petróleo por seu alto poder energético, por ser biodegradável e não-tóxico e por sua queima emitir menos gases poluentes e hidrocarbonetos (FAROBIE & MATSUMURA, 2017). Além disso, poucas modificações são exigidas nos atuais motores a diesel para o uso de misturas entre biodiesel e diesel (ou de até mesmo biodiesel puro) (CHO *et al.*, 2012).

A rota de produção de biodiesel mais utilizada pela indústria é a transesterificação. Esta consiste na reação de triglicerídeos com um álcool, geralmente metanol ou etanol, resultando em éster e glicerol. Porém, essa rota apresenta algumas desvantagens como a exigência de um óleo livre de água e de ácidos graxos livres, além da necessidade de purificação do glicerol (subproduto) e dos catalisadores. Assim, a tecnologia supercrítica vem sendo investigada com o intuito de reduzir algumas dessas desvantagens por não fazer uso de catalisadores. As condições supercríticas possibilitam a homogeneização dos reagentes de forma mais eficiente, proporcionando altos rendimentos em curtos tempos. Além disso, permitem a utilização de matérias-primas de baixa qualidade e com presença de água sem interferências negativas sobre o produto final (SAKA & KUSDIANA, 2001; AZEVÊDO, 2017).

Por ser um subproduto da rota mais utilizada (transesterificação), o glicerol tem se tornado indesejado pela indústria, pois o mercado está saturado devido à produção em larga escala. Dessa forma, uma alternativa encontrada é uma reação que substitui o álcool por aceptores acila, como carbonato de dimetila ou acetato de metila: a interesterificação (MARX, 2016). Essa reação usando o acetato de metila produz ésteres metílicos e triacetina. Essa última é um subproduto usado em indústrias farmacêuticas e de cosméticos. Além disso, a triacetina não precisa ser separada do biodiesel por ser um aditivo e agente antidetonante do biocombustível. De acordo com Casas *et al.* (2010), triacetina pode ser adicionada à formulação do biodiesel (em até 10% em peso) e misturada a ele até que atinja os padrões de qualidade impostos pelas normas americana (ASTM D6451) e europeia (EN 14214) por causa da sua mútua solubilidade.

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes de triglicerídeos: óleos vegetais, gordura animal e até microalgas. Dentre as oleaginosas, o gergelim (*Sesamum indicum* L.) tem se mostrado com potencial para a obtenção do biodiesel, uma vez que em suas sementes há entre 44 e 58% de óleo, este sendo rico em ácidos graxos, como palmítico, esteárico, oleico e linoleico (ARRUDA *et al.*, 2016). Acredita-se que o cultivo do gergelim teve origem na África, sendo considerado o mais antigo já conhecido pela humanidade. O gergelim é uma herbácea perfeitamente adaptável às condições edafoclimáticas de áreas tropicais e subtropicais, resistente a clima quente e à seca, por isso seu cultivo tem se desenvolvido em grande parte dos estados da região Nordeste e no Centro-Sul do Brasil (BELTRÃO *et al.*, 2013).

Diante do exposto, este trabalho investigou a potencialidade da interesterificação supercrítica para produção de biodiesel utilizando o óleo da semente do gergelim como fonte de triglicerídeos.

Metodologia

Para a reação da interesterificação foi utilizado o óleo de sementes de gergelim prensado à frio (Ervas & Temperos), adquirido na CEASA/RN, na cidade de Natal/RN, refinado de um único lote, tendo em vista a padronização da matéria-prima. Os reagentes químicos utilizados no processo foram o Acetato de Metila anidro, 99,0%, (da Merck). Na quantificação dos ésteres foram utilizados o Hexano HPLC (97%), heptadecanoato de metila (padrão interno) e mix de ésteres metílicos de carbonos pares (C4-C24) para a identificação dos picos cromatográficos. Todos esses reagentes foram adquiridos a partir da Sigma-Aldrich (Alemanha).

A unidade experimental (Figura 1) usada para a realização desse trabalho foi composta por um reator contínuo (aço inox 316L - SANDVIK) com 1/8" de diâmetro externo, 1,78 mm de diâmetro interno e 6 m de comprimento. O volume reacional do reator utilizado foi de 15 mL. O aparato experimental também apresentou uma zona de pré-aquecimento com tubo (diâmetro externo 1/16") de aço inox (SANDVIK). Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento fatorial do tipo 2³ com

triplicata no ponto central, totalizando 11 experimentos. Dessa forma, as condições de operação foram: temperatura de 325 e 375 °C, pressão de 15 e 20 MPa e tempo de residência de 15 e 55 min.

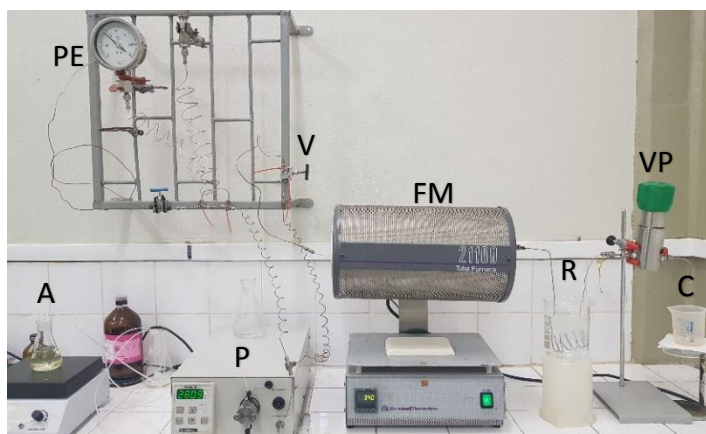


Figura 1 – UNIDADE EXPERIMENTAL

Fonte: Autor (2019)

A - Agitador mecânico magnético para mistura reacional (TE-089 Tecnal), **P** - Bomba de alta pressão de líquidos (Series II LabAlliance), **V** - Válvula de via única, **FM** - Mufla de aquecimento 21100 Turbo Furnace (Barnstead/ Thermolyne) com reator contínuo interno, **R** - Sistema de resfriamento, **PE** - Sensor de pressão, **VP** - Válvula controladora de pressão, **C** - Coleta do produto reacional.

Inicialmente, a mistura reacional foi preparada através das pesagens das massas do óleo de gergelim e do acetato de metila, mantendo a razão molar óleo/acetato/acético de 1:40. A mistura foi posta em um Erlenmeyer de 125 mL e mantida sob agitação em velocidade constante, visando maior homogeneização da mistura. Após as condições de pressão e temperatura desejadas serem atingidas, a mistura preparada foi bombeada para o reator. O produto reacional foi coletado em frasco âmbar e levado à estufa com circulação para secagem à 40 °C durante 24 horas, para a retirada do acetato de metila residual. O frasco com o produto foi armazenado sobre refrigeração em temperatura inferior a 15 °C até ser realizada a análise cromatográfica.

A quantificação dos ésteres e triacetina produzidos foi obtida através de um cromatógrafo gasoso (SHIMADZU modelo GC - 2010 Plus AF), com detector de ionização por chama e coluna capilar 5% difenil e 95% dimetil-polisiloxano (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm) modelo Rtx-5MS, da marca RESTEK. Para a determinação do rendimento em ésteres e em triacetina, foram utilizados padrões dos ésteres correspondentes e o heptadecanoato de metila (padrão interno) para a identificação e quantificação dos ésteres produzidos. O método de cromatografia utilizado foi baseado na norma EN 14103:2001 e o cálculo do percentual de ésteres metílicos foi a metodologia utilizada por Azevêdo (2017).

Resultados e Discussão

Seguindo o planejamento experimental, foram coletadas 11 amostras (8 experimentos com triplicata no ponto central). Os resultados após a análise das amostras por cromatografia gasosa estão dispostos na Tabela 1.

TABELA 1 – RENDIMENTOS DA INTERESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA

Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Rendimento em Ésteres (%)
325	15,0	15	6,30
325	15,0	55	8,53
325	20,0	15	6,87
325	20,0	55	9,09
375	15,0	15	15,26
375	15,0	55	24,97
375	20,0	15	31,91
375	20,0	55	25,89
350	17,5	35	16,46
350	17,5	35	15,98
350	17,5	35	16,79

Fonte: Elaborada pelo Autor (2019)

Como pode ser observado pela Tabela 1, o maior rendimento alcançado foi de 31,91% à temperatura de 375 °C, pressão de 20 MPa, em tempo de residência de 15 min. A formação de triacetina foi identificada somente sob a temperatura de 375 °C e maior tempo de residência (55 minutos).

Neste estudo, foi possível notar que a temperatura desempenhou um papel muito importante no rendimento, uma vez que em temperatura de 325 °C os rendimentos foram baixos, ao passo que na temperatura de 375 °C os rendimentos foram mais elevados. A temperatura é o parâmetro mais importante da reação química homogênea. Geralmente, as taxas de reações aumentam com a temperatura, de acordo com a Lei de Arrhenius, o que consequentemente corresponde a rendimentos maiores (GOEMBIRA & SAKA, 2013). No entanto, em alguns casos, o rendimento tende a cair quando expostos a altas temperaturas, provavelmente, pela ocorrência da decomposição térmica dos ésteres insaturados (DONÁ *et al.*, 2013). Esses autores constataram que, sob pressão de 20 MPa, a ocorrência de degradação é severa à 380 °C. Diante disso, é provável que neste trabalho tenha havido degradação térmica, uma vez que, o maior rendimento à 375 °C foi de somente 31,91% em ésteres.

O tempo de residência é uma variável importante para a produção de biodiesel. O aumento do tempo implica em maior contato do solvente com os triglicerídeos e com os componentes intermediários. De acordo com Marx (2016), há um efeito de interação entre o tempo de residência e a temperatura da reação, visto que temperaturas menores requerem longos tempos de residência para atingir o mesmo rendimento em FAME. Todavia, Goembira & Saka (2013) e Azevêdo (2017) acreditam que a exposição prolongada dos triglicerídeos a altas temperaturas facilita a degradação dos ésteres, impedindo de serem atingidos rendimentos elevados. Esse comportamento pode ser observado através da Tabela 1, visto que, na temperatura de 325 °C e tanto na pressão de 15 MPa quanto na de 20 MPa, não foi notada influência significativa nos rendimentos em ésteres. Já à 375 °C e 15 MPa, o efeito foi significativo, uma vez que, o rendimento aumentou de 15,26% (em 15 minutos) para 24,97% (em 55 minutos). No entanto, nessa mesma temperatura e pressão de 20 MPa, um efeito negativo foi identificado, onde o rendimento passou de 31,91% (no tempo de 15 minutos) para 25,89% (no tempo de 55 minutos).

A pressão também desempenha papel significativo nos rendimentos de biodiesel durante a produção supercrítica com o acetato de metila. A pressão do sistema acima da pressão crítica do acetato (4,69 MPa) aumenta a densidade da fase supercrítica e leva ao aumento da solubilidade na fase óleo, aumentando assim o rendimento de biodiesel. Goembira & Saka (2013) constataram que a condição ótima para a conversão do óleo em biodiesel é na pressão de 20 MPa, quando o sistema todo está em estado supercrítico. Ainda pela Tabela 1, é possível notar que, na temperatura de 325 °C, a variação da pressão não demonstrou muita influência no rendimento. Porém, na temperatura de 375 °C em 15 minutos, houve um efeito positivo, onde o rendimento passou de 15,26% (à 15 MPa) para 31,91% (à 20 MPa). Isso pode ser corroborado por Campanelli *et al.* (2010), que constataram que o forte efeito da pressão é, provavelmente, devido ao aumento da densidade facilitando as colisões entre as moléculas reagentes, que causa um aumento no poder solvente do fluido supercrítico. Um aumento na taxa de reação, de fato, requer que a densidade da fase supercrítica seja suficientemente alta para assegurar uma boa solvatação e distribuição dos componentes químicos (CAMPANELLI *et al.*, 2010).

Quanto à triacetina, pode-se notar que somente foi detectada formação de triacetina na temperatura de 375 °C e tempo de residência de 55 minutos. Goembira & Saka (2013) citam que a formação de triacetina deve ser iniciada pela completa indução da substituição acila no esqueleto do glicerol pelo radical $\text{CH}_3\text{COOH}^\cdot$ do acetato de metila. Provavelmente, esse fenômeno não foi possível na temperatura de 325 °C, visto que, nenhum valor de triacetina foi detectado nessa temperatura, para quaisquer tempos e pressões. Na temperatura de 375 °C, o aumento do tempo de residência proporcionou o aparecimento da triacetina, onde em 15 MPa o rendimento saiu de 0% em 15 minutos para 7,13% em 55 minutos. Além disso, um pequeno aumento no rendimento de triacetina foi observado no tempo de 55 minutos quando variada a pressão. O valor foi de 7,13% à 15 MPa para 7,48% à 20 MPa. Esse aumento era esperado, uma vez que, segundo Campanelli *et al.* (2010), o aumento da pressão gera rendimentos maiores devido ao aumento das colisões das moléculas reagentes, além de minimizar a decomposição térmica dos produtos, em especial a triacetina.

São poucos os trabalhos sobre interesterificação, e ainda mais escassos os que envolvem o óleo de gergelim como matéria-prima. No entanto, o óleo de gergelim tem composição em ácidos graxos semelhante a outras oleagionosas, como soja e pinhão-manso (ANTONIASSI *et al.*, 2013; CAMPANELLI *et al.*, 2010; NIZA *et al.*, 2013). Os rendimentos obtidos no presente trabalho, foram de 6,9% em 15 minutos e de 9,1% em 55 minutos, à temperatura de 325° C. Quando comparados com os dados da interesterificação do óleo de soja realizado por Campanelli *et al.* (2010), nota-se um desempenho semelhante, uma vez que, à 323 °C, foram alcançados rendimentos de 4,0% em 20 minutos, e de 10,0% em 50 minutos, aproximadamente. Por sua vez, comparando o estudo de Niza *et al.* (2013), é possível notar que, à temperatura de 380 °C, o rendimento em ésteres alcançado com o óleo de pinhão-manso foi de 25,1% em 15 minutos, ao passo que, com o óleo de gergelim e em condição similar, foi obtido um rendimento maior para o mesmo tempo de residência: 31,9% em ésteres, à 375 °C. Essa

diferença pode ser atribuída à configuração do reator. Niza *et al.* (2013) utilizaram um reator em batelada para promover a reação, enquanto, os experimentos com óleo de gergelim foram realizados em um reator tubular, onde a eficiência na mistura entre os reagentes é superior ao batelada.

Conclusões

A semente de gergelim tem um alto teor de óleo, despertando a possibilidade de produzir biodiesel através do seu óleo. A interesterificação com acetato de metila supercrítico tem a vantagem de produzir biodiesel junto com o seu aditivo, além de não utilizar catalisadores. Dessa forma, esse trabalho buscou investigar a potencialidade da interesterificação do óleo de gergelim com acetato de metila supercrítico, uma vez que ainda não há trabalhos relacionados na literatura. Dessa maneira, foi possível concluir que os resultados foram satisfatórios quando comparados com dados presentes na literatura utilizando condições semelhantes e outras oleaginosas como matéria-prima. O maior rendimento alcançado foi de 31,91% em FAME à 375 °C, 20 MPa, 15 min. A triacetina só foi identificada à 375 °C e 55 minutos, tendo rendimento de 7,13% à pressão de 15 MPa e 7,48% à 20 MPa. O efeito da temperatura foi o mais significativo para o rendimento em ésteres, visto que os rendimentos foram maiores na temperatura mais alta (375 °C).

Agradecimentos

Agradecimentos ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) e ao Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) por fornecer toda a infraestrutura necessária para a realização do presente trabalho.

Referências Bibliográficas

ANTONIASSI, R. et al. Influência das condições de cultivo na composição da semente e do óleo de gergelim. **Revista Ceres**, v. 60, n. 3, p. 301-310, 2013.

ARRUDA, T. B. M. G. et al. Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (*Sesamum indicum*): An alternative for the Brazilian Northeast. **Industrial Crops and Products**, v. 9, p. 264-271, 2016.

AZEVÊDO, S. H. G. **Produção de Biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do óleo de algodão em condições supercríticas**. 2017. 123 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

BELTRÃO, N.E.M. et al. **O gergelim e seu cultivo no semiárido brasileiro**. Natal: Editora do IFRN, 2013. 225 p.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification, **Fuel**, v. 89, p. 3675-3682, 2010.

CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 4481-4489, 2010.

CHO, H. J. et al. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. **Fuel**, v. 93, p. 373-380, 2012.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605-610, 2013.

EN 14103:2001. Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linoleic acid methyl ester contents.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173-203, 2017.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47-52, 2013.

MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139-147, 2016.

NIZA, N. M. et al. Biodiesel production by non-catalytic supercritical methyl acetate: Thermal stability study. **Applied Energy**, v. 101, p. 198-202, 2013.

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

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 965-969, 2010.