

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

USO DE DIMETIL CARBONATO EM SISTEMA INTEGRADO PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ALTAS PRESSÕES

AUTORES:

Suelyly Ribeiro Hollas, Ariana Germano Silveira, Igor Fabrizzio da Rosa, Fernanda de Castilhos, Ederson Rossi Abaide

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM – Campus Santa Maria)

USO DE DIMETIL CARBONATO EM SISTEMA INTEGRADO PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE FARELO DE ARROZ E PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ALTAS PRESSÕES

Resumo

Neste estudo, avaliou-se a eficiência do processo integrado de extração do óleo de farelo de arroz e reação para produção de biodiesel, utilizando dimetil carbonato (DMC) pressurizado em modo contínuo. Os ensaios foram realizados em uma unidade multipropósito, na qual foram avaliadas as cinéticas de extração do óleo em função da temperatura (120 e 150 °C) e razão solvente/alimentação (96 e 192 mL/g), com pressão fixa em 100 bar. Constatou-se que o processo foi favorecido com a razão solvente/alimentação de 192 mL/g para ambas as temperaturas estudadas, com rendimentos de ~20 m.% em 60 min de extração, representando cerca de 92% da quantidade obtida por Soxhlet. A partir destas condições, estudou-se o processo integrado de extração e reação, com avaliação do efeito da temperatura (250 e 300 °C) no teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) formados. Pelos ensaios, observou-se maiores valores com extração a 120 °C seguida de reação à 300 °C, na qual se obteve ~56 m.% de EMAG.

Palavras-chave: fluidos pressurizados, processo contínuo, interesterificação, dimetil carbonato.

Abstract

In this study, the efficiency of the integrated process of rice bran oil extraction and biodiesel production reaction was evaluated using pressurized dimethyl carbonate (DMC) in continuous mode. The experiments were conducted in a multipurpose unit, where the oil extraction kinetics were evaluated as a function of temperature (120 and 150 °C) and solvent/feed ratio (96 e 192 mL/g), with a fixed pressure of 100 bar. It was found that the process was favored with a solvent/feed ratio of 192 mL/g for both studied temperatures, achieving yields of ~20 wt.% in 60 min of extraction, representing about 92% of the amount obtained by Soxhlet extraction. From these conditions, the integrated extraction and reaction process was studied, evaluating the effect of temperature (250 and 300 °C) on the content of fatty acid methyl esters (FAME) formed. The experiments showed higher values with extraction at 120 °C followed by reaction at 300 °C, where ~56 wt.% of FAME was obtained.

Keywords: pressurized fluids, continuous process, interesterification, dimethyl carbonate.

Introdução

A integração de processos e a conversão de matérias-primas em produtos de maior valor agregado têm se tornado elementos de grande relevância para o desenvolvimento de biorrefinarias (STEVANATO *et al.*, 2023). Neste contexto, destaca-se a produção de biocombustíveis a partir de fontes não alimentícias, como biomassas de origem agroindustrial (DAS *et al.* 2020). O farelo de arroz, um dos principais coprodutos do processamento do arroz branco, mostra grande potencial para extração de óleo e produção de biodiesel, devido ao seu elevado teor de lipídeos (15 a 20 m.%), dentre os quais cerca de 90 a 96% são saponificáveis (PANDEY; SHRIVASTAVA, 2018; SAHINI; MUTEGOA, 2023).

Técnicas alternativas têm sido estudadas para extração e reação de transesterificação, como o uso de sistemas pressurizados (Extração com Líquidos Pressurizados – ELP), que possibilitam obter elevados rendimentos em curtos períodos de tempo, sem a presença de catalisadores. Nestes sistemas o rendimento da reação pode ser melhorado ajustando-se a temperatura e pressão (mantendo os solventes em estado líquido), assim como o tempo e a relação solvente/óleo (TRENTINI *et al.*, 2018; OKIYAMA *et al.*, 2019).

Estes processos também podem ser realizados de forma sequencial, permitindo a redução de custos envolvidos com etapas de separação e purificação do óleo, visto que viabilizam o uso de matérias-primas com qualidade inferior, como óleos não comestíveis, usados ou não refinados, com alto teor de ácidos graxos livres (como no caso do farelo de arroz) e água (TRENTINI *et al.*, 2022; POSTAUE; BORBA; SILVA, 2023). Essa característica se deve à aplicação de solventes como o dimetil carbonato (DMC): um solvente verde, de baixa toxicidade, sendo um éster carbonato que reage com os ácidos graxos livres e triglicerídeos por meio de reações de interesterificação, na qual se obtém ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e carbonato de glicerol, um subproduto de maior valor agregado quando comparado ao glicerol gerado pela rota convencional com metanol ou etanol (ESAN; ADEYEMI; GANESAN, 2020; NUNES *et al.*, 2023).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo integrado de extração do óleo de farelo de arroz (OFA) e reação para produção de biodiesel, utilizando DMC pressurizado em modo contínuo. Foram analisados os efeitos da temperatura e razão solvente/alimentação no perfil cinético e composição do óleo, em comparação com o óleo extraído por Soxhlet, e a partir das melhores condições de extração, verificou-se o desempenho do processo reacional.

Metodologia

Os experimentos foram realizados em uma unidade multipropósito (Figura 1), em duplicata, na qual foram avaliadas as cinéticas de extração do óleo com 5 g de biomassa nas temperaturas de 120 e 150 °C, razão solvente/alimentação de 96 e 192 mL/g (correspondentes às vazões de 4 e 8 mL/min) e pressão de 100 bar, com coleta de amostras em tempos estabelecidos até 120 min. Para efeitos de comparação, também se realizou a extração do OFA via Soxhlet, usando-se 5 g de biomassa para 400 mL de DMC, durante 8 h. Após as extrações, recuperou-se o solvente em rotaevaporador e calcularam-se os rendimentos pela Equação 1. Os teores de água das amostras de óleo foram determinados em Titulador Karl Fisher (Eco KF Titrator, Metrohm).

$$\text{Rendimento de óleo (\%)} = \left(\frac{\text{massa de óleo extraído}}{\text{massa de farelo de arroz}} \right) \times 100 \quad (2)$$

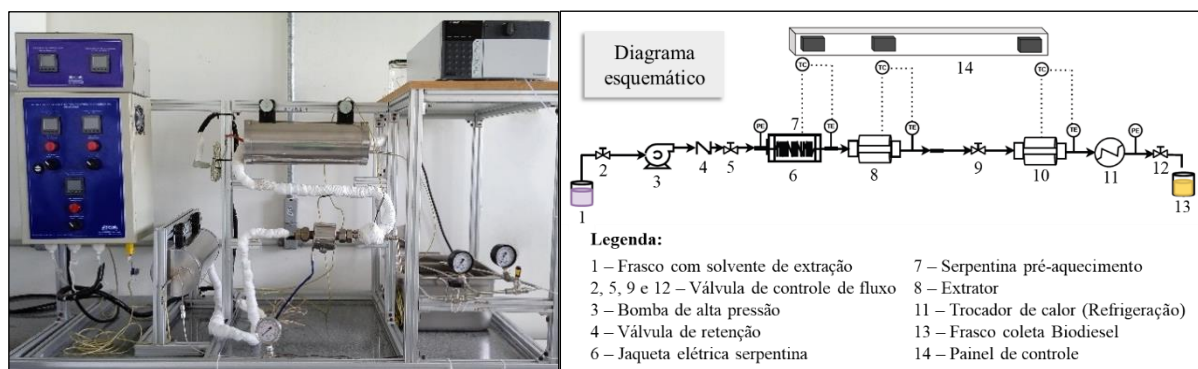


Figura 1 – Unidade multipropósito aplicada para o desenvolvimento dos ensaios.

A partir das melhores condições, avaliou-se o processo contínuo de extração e reação, em 100 bar e temperaturas de 250 e 300 °C, durante 60 min. O óleo e o produto obtido da etapa de interesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa quanto à quantidade de mono, di e triglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL) e ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG). As análises foram realizadas conforme Nunes *et al.* (2023), na qual operou-se o cromatógrafo Nexis GC-2030 (Shimadzu) com detector FID a 380 °C e uma coluna capilar SH-I-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 µm) programada para as seguintes temperaturas: 70 °C por 1 min, 15 °C/min até 190 °C, 7 °C/min até 260 °C e 20 °C/min até 380 °C por 5 min. Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste, com velocidade de 30 cm/s, injeção de 1 µL e split 1:60. O rendimento de EMAG foi calculado pela Equação 2, na qual a soma dos acilgliceróis representa a quantidade máxima de EMAG que pode ser produzida a partir do OFA (SILVA *et al.*, 2020).

$$\text{Rendimento de EMAG (\%)} = \left(\frac{\text{Teor de ésteres}}{\text{Total de acilgliceróis}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Resultados e Discussão

A partir dos ensaios de cinética de extração do OFA via ELP (Figura 2), foi possível observar que as quantidades acumuladas de óleo em 120 min foram bastante semelhantes, independentemente da temperatura e da razão solvente/alimentação utilizada. Porém, notou-se que as maiores taxas de extração foram obtidas na razão solvente/alimentação de 192 mL/g, em ambas as temperaturas estudadas; condições que foram escolhidas para os testes no sistema integrado. A extração do óleo ocorreu principalmente nos primeiros 60 min, na qual se verificou rendimentos de $20,08 \pm 0,20\%$ e $19,61 \pm 2,55\%$ para 120 e 150 °C, respectivamente, representando uma média de 92,6% da quantidade extraída em Soxhlet ($21,42 \pm 0,79\%$). Tais valores encontrados estão de acordo com a faixa relatada pela literatura, de 15 até 25 m.% (WANCURA *et al.*, 2023). Além disso, destaca-se a boa recuperação de óleo em menores tempos de processo, o que é característico das extrações com líquidos pressurizados (STEVANATO *et al.*, 2023).

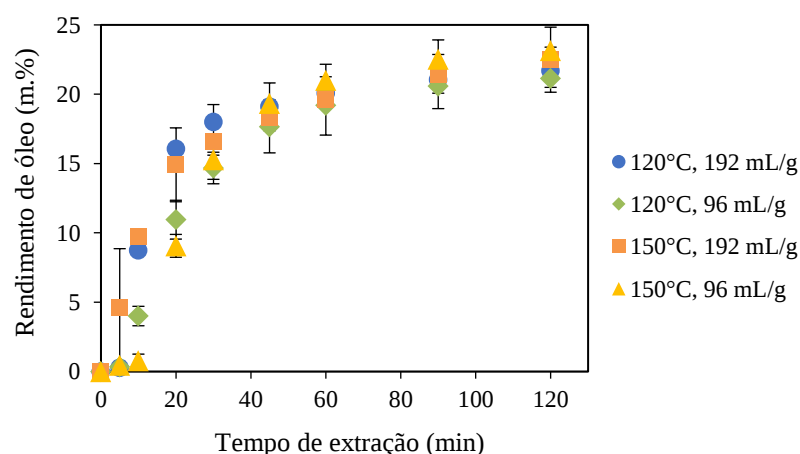


Figura 2 – Cinética da ELP do OFA com DMC, em 100 bar.

Os resultados da caracterização dos óleos obtidos pelas extrações com ELP (na razão solvente/alimentação de 192 mL/g) e Soxhlet podem ser observados na Tabela 1. Nota-se que em ambos os processos houve a presença de água, indicando a possibilidade de hidrólise e formação de carbonato de glicerol, metanol e CO₂ na etapa reacional (NUNES *et al.*, 2023). Também se verificou

que o OFA oriundo dos dois sistemas apresentou elevados teores de AGL, o que é característico desta biomassa. Isso ocorre em função das lipases, enzimas responsáveis pela hidrólise dos triglicerídeos presentes no óleo em glicerol e ácidos graxos livres (SHARIF *et al.*, 2014).

Tabela 1 – Caracterização do OFA obtido via Soxhlet e ELP usando DMC como solvente.

Condição	Teor de água (m.%)	AGL (m.%)	MG (m.%)	DG (m.%)	TG (m.%)	Total (m.%)
Soxhlet	0,06	38,84	1,86	4,76	24,34	69,80
ELP 120 °C*	0,03 ± 0,01	58,27 ± 2,65	1,29 ± 0,04	17,89 ± 0,13	13,86 ± 0,14	91,30 ± 2,70
ELP 150 °C*	0,04 ± 0,01	53,37 ± 2,87	1,31 ± 0,00	17,33 ± 0,73	14,39 ± 1,46	86,40 ± 0,68

*Tempo de extração de 60 min e razão solvente/alimentação de 192 mL/g.

Os valores de acilgliceróis – soma dos triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG) e ácidos graxos livres (AGL) – alcançados pela ELP foram superiores ao óleo oriundo do Soxhlet, uma característica positiva, pois demonstra uma maior quantidade de compostos que podem ser convertidos em EMAG na etapa reacional com DMC. Além disso, observa-se que a ELP favoreceu a extração de DG. Moreira e colaboradores (2023) obtiveram composições muito semelhantes do OFA extraído por Soxhlet na extração com CO₂ supercrítico, os quais reportaram 43,65 m.% de AGL; 17,61 m.% de TG; 4,69 m.% de DG e 0,85 m.% de MG. De forma similar, Go *et al.* (2020) verificaram 29,54 m.% de AGL e 66,84 m.% de TG, com teores negligenciáveis de mono e diglicerídeos. Estas diferenças na composição do OFA podem estar relacionadas à variedade e qualidade do arroz, às condições de cultivo e também quanto à técnica de extração do óleo e os solventes utilizados (WANCURA *et al.*, 2023; JUHAIMI *et al.*, 2019).

O sistema integrado (ELP/R) foi estudado com extrações em 120 e 150°C, seguida da reação de interesterificação nas temperaturas de 250 e 300 °C, com a razão solvente/alimentação de 192 mL/g, 100 bar e 60 min de processo. A Tabela 2 apresenta a caracterização dos produtos obtidos em termos de percentual mássico de EMAG e acilgliceróis. É possível verificar pelos resultados que a reação foi efetiva, pois ocorreu a formação de EMAG, e consequentemente, houve uma diminuição do percentual de AGL, TG e DG em comparação com os dados da Tabela 1, evidenciando que estes foram consumidos na reação.

Tabela 2 – Caracterização dos produtos obtidos do sistema integrado de extração e reação com DMC.

Condição	AGL (m.%)	EMAG (m.%)	MG (m.%)	DG (m.%)	TG (m.%)	Total (m.%)
ELP/R 120-250	32,44 ± 1,03	37,91 ± 0,69	2,56 ± 0,05	14,51 ± 0,37	12,03 ± 0,03	99,46 ± 0,63
ELP/R 120-300	25,47 ± 2,81	56,12 ± 2,41	2,38 ± 0,05	10,44 ± 0,23	6,44 ± 0,22	100,85 ± 0,10
ELP/R 150-250	26,72 ± 5,28	41,44 ± 6,54	2,53 ± 0,10	14,00 ± 0,26	11,17 ± 0,35	95,85 ± 1,45
ELP/R 150-300	28,06 ± 7,14	42,89 ± 10,60	2,31 ± 0,24	10,24 ± 1,27	5,71 ± 0,24	89,20 ± 4,73

Como pode-se observar na Tabela 2 e Figura 3, o aumento da temperatura de reação de 250 para 300 °C resultou em maiores teores de EMAG no processo integrado, sendo mais evidente na extração à 120 °C, na qual elevou-se o rendimento em 20%. Este comportamento também foi apresentado por Silva e colaboradores (2020), ao avaliar o processo sequencial de extração do óleo da semente de cambre e reação usando DMC pressurizado. Porém, os autores destacaram que temperaturas acima de 300 °C resultaram em um decréscimo no rendimento de EMAG, devido à decomposição dos ésteres, a qual alcançou 34% em 350 °C.

O acréscimo da temperatura proporciona uma melhor solubilidade do sistema, promovendo maior miscibilidade do óleo e o DMC, o que leva a maiores interações moleculares, e desse modo, facilitando a transferência de massa e aumentando a taxa de reação (SILVA *et al.*, 2020; TRENTINI *et*

al., 2018). Assim, o rendimento de EMAG também será elevado em função da maior reatividade entre os reagentes. Nos casos em que a temperatura do DMC está próxima ou abaixo do seu ponto crítico (275 °C), este assume condições subcríticas, o que pode dificultar a formação de EMAG (ILHAM; SAKA, 2010).

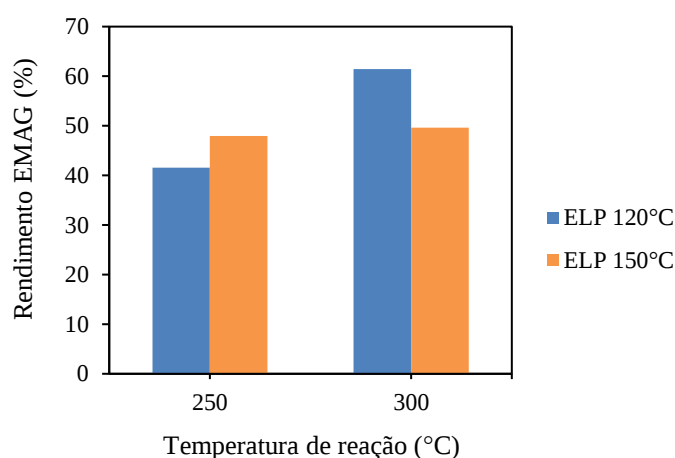


Figura 3 – Rendimentos de EMAG obtidos no processo integrado de extração e reação com DMC.

Analizando-se os resultados, verificou-se que o maior teor de EMAG foi alcançado na extração a 120 °C seguida de reação a 300 °C, em que se constatou $56,12 \pm 2,41$ m.%, correspondendo a um rendimento de $61,46 \pm 2,64\%$. Isso se deve em função da maior quantidade de óleo obtido na extração à 120 °C do que a 150 °C (em 60 min de processo), como observado no sistema isolado (Figura 2), e também pela maior taxa de reação proporcionada com a temperatura mais elevada. Tal resultado apresenta grande relevância, visto que o tempo de residência no reator foi de apenas 35 s (em função do comprimento do reator ser de apenas 6 m, com volume de 4,7 mL, e da aplicação da vazão de 8 mL/min, o que diminuiu consequentemente o tempo de exposição da mistura à temperatura mais alta).

Nota-se que em geral os rendimentos de EMAG atingidos neste estudo foram muito satisfatórios, principalmente em relação ao curto tempo de residência. Akkarawatkhoosith *et al.* (2021) obtiveram um rendimento de 97,1 m.% de EMAG ao reagirem o destilado de ácido graxo do óleo de farelo de arroz (resíduo ácido proveniente do refino do OFA) com DMC, em 360 °C, 80 bar, razão molar DMC/óleo de 11:1, e 35 min. Os mesmos autores, ao avaliarem a reação de transesterificação desta mesma matéria-prima com etanol pressurizado (300 °C, 85 bar, razão molar etanol/óleo de 5:1, 24 min) alcançaram rendimento de 75 m.% (AKKARAWATKHOOSITH *et al.*, 2020).

Isso mostra a importância de estudos envolvendo esta técnica para produção de biodiesel, pois podem ser explorados diferentes tempos de retenção, assim como o prolongamento do comprimento da linha de reação, a fim de se elevar o rendimento do processo. Dessa forma, com o aumento do tempo de residência, maior será o contato entre o reagente e os acilgliceróis, portanto, mais triglicerídeos serão convertidos em produtos intermediários e estes em EMAG (STEVANATO *et al.*, 2023).

Conclusões

A partir dos resultados, pôde-se verificar que o processo integrado de extração e reação do óleo de farelo de arroz usando DMC pressurizado em modo contínuo foi satisfatório. A ELP

demonstrou ser eficiente na extração de OFA, pois alcançou rendimentos comparáveis aos métodos tradicionais em um período de tempo reduzido, evidenciando como as condições pressurizadas beneficiam o processo. As maiores taxas de extração foram obtidas na razão solvente/alimentação de 192 mL/g, na qual se verificou rendimentos de $20,08 \pm 0,20\%$ e $19,61 \pm 2,55\%$ para 120 e 150 °C, respectivamente, em 60 min. Quanto à composição, observou-se que o óleo oriundo da ELP apresentou maiores teores de acilgliceróis, possuindo maior potencial para conversão em ésteres na etapa reacional.

Em relação ao sistema integrado, constatou-se a maior formação de ésteres metílicos de ácidos graxos com extração à 120 °C, seguida de reação à 300 °C, na qual se obteve um teor de $56,12 \pm 2,41$ m.%, equivalendo a um rendimento de $61,46 \pm 2,64\%$ em 60 min de processo. Os resultados se mostraram satisfatórios, visto que o tempo de retenção no reator foi curto, mostrando a relevância de estudos envolvendo esta técnica para produção de biodiesel, uma vez que já existem aplicações bem-sucedidas com esse solvente em sistemas sequenciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP), via PRH 52.1/UFSM, e também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- AKKARAWATKHOOSITH, N. *et al.* Continuous catalyst-free biodiesel synthesis from rice bran oil fatty acid distillate in a microreactor. **Energy Reports**, v. 6, p. 545-549, 2020.
- _____. Non-catalytic and glycerol-free biodiesel production from rice bran oil fatty acid distillate in a microreactor. **Energy Conversion and Management**: X, v. 11, 100096, 2021.
- DAS, S. *et al.* Chapter 12 - Utilization of nonedible oilseeds in a biorefinery approach with special emphasis on rubber seeds. In: Bhaskar, T. *et al.* **Waste Biorefinery: Integrating Biorefineries for Waste Valorisation**. Elsevier, 2020. p. 311-336.
- ESAN, A. O.; ADEYEMI, A. D.; GANESAN, S. A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 257, 120561, 2020.
- GO, A. W. *et al.* Improved solvent economy and rate of rice bran lipid extraction using hydrolyzed rice bran with hexane as solvent. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, 105773, 2020.
- ILHAM, Z.; SAKA, S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2735-2740, 2010.
- JUHAIMI, F. A. *et al.* The Effect of Different Solvent Types and Extraction Methods on Oil Yields and Fatty Acid Composition of Safflower Seed. **Journal of Oleo Science**, 2019.
- MOREIRA, B. P. *et al.* Integrated rice bran processing by supercritical CO₂ extraction and subcritical water hydrolysis to obtain oil, fermentable sugars, and platform chemicals. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 192, 105786, 2022.

NUNES, A. L. B. *et al.* Non-catalytic production of fatty acid methyl esters from degummed soybean oil and supercritical dimethyl carbonate in a tubular reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 198, 105921, 2023.

OKIYAMA, D. C. G. *et al.* Effect of the temperature on the kinetics of cocoa bean shell fat extraction using pressurized ethanol and evaluation of the lipid fraction and defatted meal. **Industrial Crops and Products**, v. 130, p. 96-103, 2019.

PANDEY, R.; SHRIVASTAVA, S. L. Comparative evaluation of rice bran oil obtained with two-step microwave assisted extraction and conventional solvent extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 218, p. 106-114, 2018.

SAHINI, M. G.; MUTEGOA, E. Extraction, phytochemistry, nutritional, and therapeutical potentials of rice bran oil: A review. **Phytomedicine Plus**, v. 3, n. 2, 100453, 2023.

SHARIF, M. K. *et al.* Rice bran: a novel functional ingredient. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 54, n. 6, p. 807-816, 2014.

SILVA, C. *et al.* Crambe seed oil: Extraction and reaction with dimethyl carbonate under pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 159, 104780, 2020.

STEVANATO, N. *et al.* Production of ethyl esters from forage radish seed: An integrated sequential route using pressurized ethanol and ethyl acetate. **Fuel**, v. 332, 126075, 2023.

TRENTINI, C. P. *et al.* Assessment of continuous catalyst-free production of ethyl esters from grease trap waste. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 136, p. 157-163, 2018.

_____. Sequential process to obtain fatty acid esters from crambe oil using a mixture of acyl acceptors under pressurized conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 188, 105664, 2022.

WANCURA, J. H. C. *et al.* Motivations to produce biofuels from rice bran: An overview involving a recent panorama. **Industrial Crops and Products**, v. 203, 117170, 2023.