

# SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE PALMA COM ELEVADO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES UTILIZANDO CATALISADOR ENZIMÁTICO

**Palavras-Chave:** biodiesel, óleo de palma, simulação computacional

**Autoras:**

**SARAH DANTAS ROTHÉIA CARVALHO, FT – UNICAMP**

**Profª. Drª. MARCELA CRAVO FERREIRA (orientadora), FT – UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

O aumento na demanda por fontes de energia renováveis tem impulsionado a produção do biodiesel como uma alternativa aos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, como óleos vegetais e gorduras animais. No Brasil, a principal matéria-prima para a produção de biodiesel é o óleo de soja, que representou aproximadamente 65,75% da produção nacional em 2022 (ANP, 2023a). Contudo, outras matérias-primas, como o óleo de palma, têm ganhado destaque. Embora a participação do óleo de palma na produção de biodiesel no Brasil ainda seja pequena, representando 2,1% com 137,5 mil m<sup>3</sup> (ANP, 2023a), o Plano Decenal de Expansão de Energia 2031 prevê um aumento no seu uso (BRASIL, 2022).

A produção de biodiesel ocorre a partir do processo de transesterificação, uma reação química entre um óleo (triglicérido, TAG) e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, utilizando um catalisador ácido ou básico (mais usual). O produto dessa reação é o biodiesel (éster alquílico de óleos ou gorduras) e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2006), sendo formados como compostos intermediários os monoglicéridos (MAG) e diglicéridos (DAG). Nessa reação, fatores como catalisador, temperatura e teor de ácidos graxos livres (AGL) nos óleos influenciam o rendimento do biodiesel, exigindo teor de AGL abaixo de 0,5% nos óleos para evitar a hidrólise dos ésteres. Matérias-primas com alto teor de AGL podem causar problemas como formação de sabão e emulsão, reduzindo o rendimento do biodiesel e exigindo pré-tratamento, aumentando custos (KNOTHE *et al.*, 2006; CHANG; CHAN; SONG, 2021). Nesse contexto, a rota enzimática tem um elevado potencial para substituição da catálise convencional, sendo que algumas lipases como a Eversa® Transform 2.0 (Novozymes), permitem a utilização de óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres (AGUIEIRAS *et al.*, 2021).

A simulação computacional na produção de biodiesel desempenha um papel importante na capacidade de modelar e prever o comportamento dos processos, identificando oportunidades de melhorias e análises, permitindo a comparação de diferentes alternativas e fornecendo as propriedades físico-químicas e representação dos compostos necessários para uma modelagem eficiente. Assim, este trabalho tem por objetivo a simulação no software Aspen Plus® da produção de biodiesel a partir do óleo de palma explorando a rota metilica-enzimática, com a utilização da lipase Eversa® Transform 2.0 como enzima, considerando a influência de diferentes concentrações de ácidos graxos livres no óleo e a comparação com a rota metilica-alcalina tradicional com óleo de palma refinado.

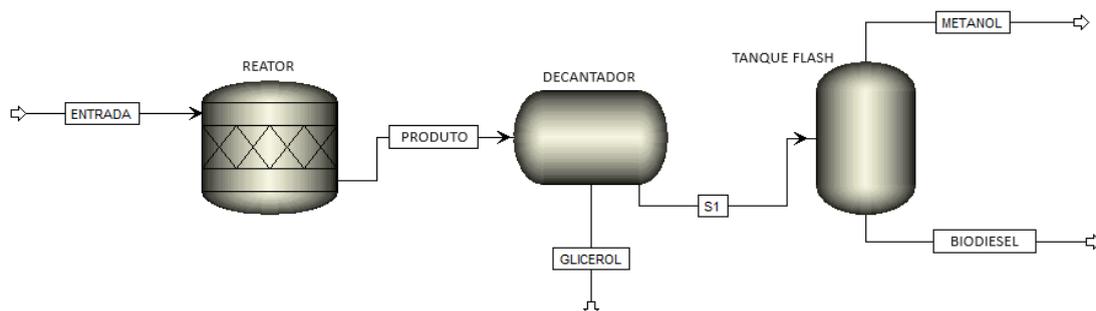
## METODOLOGIA:

A simulação da produção de biodiesel de palma foi realizada utilizando o software Aspen Plus®. Nessa simulação, o ácido oleico foi considerado o ácido representativo do óleo de palma. Assim, os compostos considerados na simulação foram a trioleína, dioleína, monoleína, metanol, glicerol e oleato de metila. As moléculas de dioleína e monoleína foram inseridas no simulador, uma vez que essas substâncias não estavam presentes no banco de dados do software.

Para a produção de éster metílico a partir da rota alcalina, primeiramente foi realizada uma análise da cinética de conversão, sendo o processo conduzido em um reator Batch a 50°C, utilizando os parâmetros cinéticos obtidos por Narváez, Rincón e Sánchez (2007), com proporção molar de metanol para óleo de 6:1, pressão de 1 atm, 0,2% de NaOH de catalisador e tempo de reação de 80 minutos.

Na simulação da produção de éster metílico a partir da rota enzimática foram utilizados os resultados obtidos por Chang, Chan e Song (2021). O processo foi realizado em um reator estequiométrico (Stoic) a 40°C, com razão molar de metanol para óleo de 4:1 e foi avaliando a conversão da reação a partir de óleo de palma com diferentes teores de AGL: 0%, 40% e 80%. Por fim, foram realizadas simulações por ambas as rotas (enzimática e alcalina), considerando as etapas de separação do glicerol e recuperação do metanol em excesso, segundo fluxograma apresentado na Figura 1. Para isso foi utilizado um decantador, à 25 °C com os parâmetros de equilíbrio líquido-líquido do modelo UNIFAC determinados por Bessa *et al.* (2016). Na sequência, empregou-se um tanque flash, com temperatura de 140°C e pressão de 1 atm.

Figura 1. Fluxograma do processo de produção do biodiesel de palma simulado.

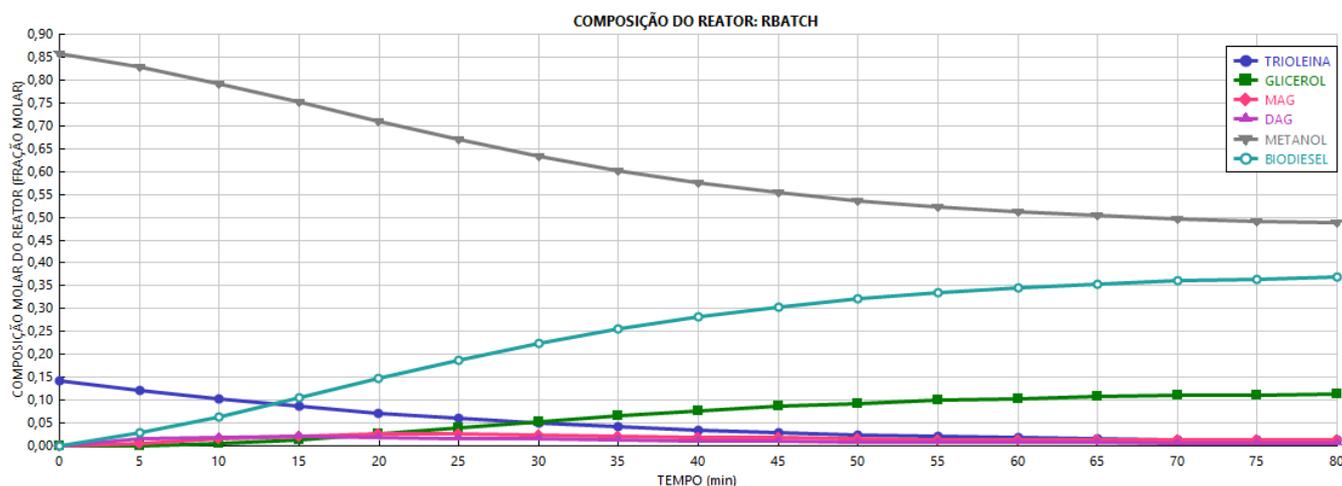


# RESULTADOS E DISCUSSÃO:

## 1. Cinética Biodiesel – rota metílica-alcalina

A simulação da cinética de reação do biodiesel de palma pela rota metílica-alcalina apresentada na Figura 2 demonstrou comportamento semelhante ao resultado experimental obtido por Narváez, Rincón e Sánchez (2007). Observa-se no diagrama a evolução da reação na qual ocorre o consumo da trioleína e do metanol, que está em excesso, formando os monoglicerídeos e diglicerídeos como compostos intermediários, que são consumidos no decorrer da reação, resultando na formação de glicerol e do biodiesel.

Figura 2. Cinética da reação de produção de biodiesel metílico de óleo de palma pela rota alcalina - Constantes cinéticas de Narváez, Rincón e Sánchez (2007).



## 2. Conversão e Purificação do Biodiesel – rota metílica-alcalina e metílica-enzimática

O fluxograma de processo apresentado na Figura 1 foi inicialmente simulado para a rota enzimática, utilizando óleo de palma com diferentes teores de ácidos graxos livres (AGL) para investigar como o percentual de AGL influencia o desempenho da catálise, sendo os resultados das composições das correntes exibidos na Tabela 1. Em seguida, foi simulada a rota alcalina, com os resultados das composições apresentadas na Tabela 2.

A porcentagem de conversão da trioleína em biodiesel na rota enzimática foi de 73,7% para 0% de AGL e 86,6% para 40% de AGL, e somente para 80% de AGL obteve-se uma alta conversão, de 96,6%. Observou-se que, quanto maior o percentual de AGL, maior foi a conversão em biodiesel. Segundo Chang, Chan e Song (2021), esse comportamento deve-se a uma característica da enzima utilizada, no qual o AGL possui mais afinidade em se ligar ao sítio ativo da lipase do que com o óleo.

Já na simulação da rota metílica-alcalina constatou-se que a conversão de biodiesel foi de 87%, porém não conteve a presença de AGL, uma vez que o óleo de palma utilizado no experimento de Narváez, Rincón e Sánchez (2007) era refinado e o componente não foi avaliado. No estudo dos

autores a conversão para as condições simuladas foi de 90,6%, podendo essa divergência ser associada a fatores da modelagem cinética.

Avaliando os resultados da purificação do biodiesel de palma, observa-se em ambas as rotas catalíticas a separação quase total do glicerol no decantador, ainda com um teor de metanol que deve ser separado para comercialização da glicerina. Na sequência, tem-se a recuperação do metanol no tanque flash. Em relação às impurezas no produto final da rota enzimática, na corrente de Biodiesel Final, tem-se para trioleína e metanol nos teores de 0% a 80% de AGL e ácido oleico nos teores de 40% e 80% de AGL, percentuais acima do permitido pelas especificações da Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023. Já na rota alcalina, tem-se os percentuais acima do permitido na mesma corrente para trioleína, DAG, MAG e metanol, sendo necessário maiores estudos sobre as condições reacionais do processo, para obter maiores rendimentos ou mais etapas na purificação para garantir o atendimento aos critérios.

Tabela 1. Composição das correntes na simulação da reação de biodiesel de palma pela rota metílica-enzimática com diferentes teores de AGL

Fração Mássica (%)	Corrente																	
	Entrada			Produto (Saída do reator)			Glicerol			Saída Decantador (S1)			Biodiesel Final			Metanol Recuperado		
	0% AGL	40% AGL	80% AGL	0% AGL	40% AGL	80% AGL	0% AGL	40% AGL	80% AGL	0% AGL	40% AGL	80% AGL	0% AGL	40% AGL	80% AGL	0% AGL	40% AGL	80% AGL
Trioleína	87,36	47,31	14,37	22,97	6,20	0,49	0,00	0,00	0,00	25,82	7,54	0,64	26,11	7,68	0,65	0,00	0,00	0,00
Glicerol	0,00	0,00	0,00	6,70	4,28	1,44	60,70	24,07	6,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00
Água	0,00	0,00	0,00	0,00	1,74	3,32	0,00	9,38	13,55	0,00	0,09	0,16	0,00	0,01	0,02	0,00	4,19	6,34
Metanol	12,64	21,16	28,16	5,66	13,60	20,75	39,24	66,34	80,09	1,49	2,21	2,42	0,40	0,39	0,38	99,57	95,36	93,20
Biodiesel	0,00	0,00	0,00	64,67	69,93	68,54	0,06	0,09	0,09	72,68	85,02	89,69	73,49	86,67	91,69	0,40	0,43	0,44
Ác. oléico	0,00	31,54	57,47	0,00	4,26	5,46	0,00	0,12	0,15	0,00	5,15	7,10	0,00	5,25	7,26	0,00	0,01	0,00

Tabela 2. Composição das correntes na simulação da produção de biodiesel de palma pela rota metílica-alcalina

Fração Mássica (%)	Corrente					
	Entrada	Produto (Saída do reator)	Glicerol	Saída Decantador (S1)	Biodiesel Final	Metanol Recuperado
Trioleína	82,18	10,55	0,00	12,47	12,75	0,00
Monoleína	0,00	3,13	4,85	2,81	2,88	0,00
Dioleína	0,00	2,94	0,00	3,47	3,55	0,01
Glicerol	0,00	6,21	40,34	0,00	0,00	0,03
Água	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metanol	17,82	10,63	54,66	2,62	0,44	99,55
Biodiesel	0,00	66,55	0,14	78,62	80,38	0,41

## CONCLUSÕES:

A partir deste estudo, observa-se que o *software* Aspen Plus® foi eficaz na modelagem da cinética da reação metílica-alcalina do biodiesel de palma, bem como na simulação da produção e purificação da metílica alcalina e rota metílica-enzimática para diferentes teores de ácidos graxos livres (AGL).

Para a rota metílica-enzimática, constatou-se uma melhor desempenho para altos teores de AGL, apresentando uma conversão de 96% em biodiesel de palma para um teor de 80% de AGL. Em contraste, na rota alcalina, na qual foi utilizado o óleo de palma já refinado, a conversão foi de 87%, apresentando um desempenho inferior à rota enzimática. Assim, a enzima Eversa® Transform 2.0, demonstrou ser uma opção viável para a produção de biodiesel, sendo eficaz em catalisar matérias-primas de baixa qualidade com alto teor de AGL.

---

## BIBLIOGRAFIA

AGUIEIRAS, E. C. G. *et al.* Enzymatic biodiesel production: Challenges and future perspectives. **Biodiesel Fuels**. CRC Press, p. 265-282, 2021. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.1201/9780367456238/biodiesel-fuels-ozcan-konur>>. Acesso em: 23 set. 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Painel Dinâmico de Produtores de Biodiesel**. 2023 (a). Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>>. Acesso em: 07 ago 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Resolução n° 920, de 4 de abril de 2023. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. **Diário Oficial da União**. 2023 (b). Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>>. Acesso em: 27 set. 2023.

BESSA, L.C. B. A. *et al.* A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid- liquid equilibrium of biodiesel systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 425, p. 98-107, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838121630245X>>. Acesso em: 03 set. 2023.

BRASIL. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2031**. Ministério de Minas e Energia/Empresa de Pesquisa Energética: MME/EPE, 2022. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-607/topico-609/Relatorio\\_PDE2031\\_ConsultaPublica.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-607/topico-609/Relatorio_PDE2031_ConsultaPublica.pdf)>. Acesso em: 07 ago. 2023.

CHANG, Mun Yuen; CHAN, Eng-Seng; SONG, Cher Pin. Biodiesel production catalysed by low-cost liquid enzyme Eversa® Transform 2.0: effect of free fatty acid content on lipase methanol tolerance and kinetic model. **Fuel**, v. 283, p. 119266, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120322626?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 set. 2023.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

NARVÁEZ, P. C.; RINCÓN, S. M.; SÁNCHEZ, F. J.. Kinetics of Palm Oil Methanolysis. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 84, n. 10, p. 971-977, 6 set. 2007. Wiley. Disponível em: <<https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1007/s11746-007-1120-y>>. Acesso em: 10 fev. 2024.