

ESTUDO DA CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA

*Silmara Carolina de Oliveira CARVALHO*¹, *Marcos Enê Chaves OLIVEIRA*²,
meneov@cpatu.embrapa.br^T ¹Universidade Federal do Pará ²Embrapa Amazônia Oriental

RESUMO: O dendezeiro (*Elaeis guineensis*, Jacq.) é uma palmácea oleaginosa proveniente da África que se adaptou bem às condições edafoclimáticas de algumas regiões do Brasil. A partir desta palmácea produz-se os óleos de palma, proveniente da polpa do fruto, e de palmiste, proveniente da amêndoa do fruto. A região norte do Brasil destaca-se como uma das regiões onde o dendezeiro teve boa adaptação e hoje, especialmente no Estado do Pará, é a responsável por mais de 85% da produção nacional dos óleos de palma e palmiste. Em vista da importância desta oleaginosa na região, desenvolveu-se este trabalho com o intuito de estudar a cinética de transesterificação do óleo de palma utilizando-se modelos já apresentados na literatura considerando a reversibilidade das reações. Os modelos foram simulados utilizando-se o método de Runge-Kutta e os resultados foram validados com dados experimentais para transesterificação com metanol e apresentaram boa concordância.

1. INTRODUÇÃO

Recentemente, foram lançados o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNB) e o Plano Nacional de Agroenergia (PNA) como forma de fortalecer cada vez mais a liderança brasileira na produção de energia renovável. Nas diretrizes do PNB, busca-se desenvolver uma matriz de produção de biodiesel descentralizada com enfoque na regionalização, inclusão social e proteção ambiental. O desenvolvimento de ações do PNB na Amazônia torna-se de grande importância uma vez que esta região tem um alto consumo de diesel, aproximadamente 3 bilhões de litros, o qual é importado de outros estados da Federação. Além disso, a centralização da produção de etanol nas Regiões Sul e Sudeste também faz com que o etanol consumido na Amazônia seja importado. Paradoxalmente, a região Amazônica apresenta condições de temperatura, pluviosidade e luminosidade que favorecem a produção de biomassa, em especial a biomassa energética para etanol e biodiesel. Isto é evidenciado pela existência de centenas de espécies de oleaginosas nativas na região, pela existência de área potencial para a produção de cana-de-açúcar que, somente no Estado do Pará, é de 1.5 vezes a área plantada no Brasil, por alguns pólos iniciais de produção de soja e por uma cadeia de produção de óleo de dendê com mais de 40 anos. (Müller e Alves, 1997; Furlan Júnior e Müller, 2004)

O dendezeiro (*Elaeis Guineensis* Jacq.) é uma oleaginosa de origem africana que se adaptou bem às condições edafoclimáticas do Brasil, em especial ao Estado do Pará. Atualmente, o Pará é o maior produtor de óleo de palma (óleo da polpa do fruto do dendê) respondendo por 93% da produção nacional em 2006 (Agrianual, 2006). A produtividade média do dendezeiro no Brasil é de 4.000 litros de óleo por hectare, o que o torna a única oleaginosa que atende á meta do Plano Nacional de Agroenergia como fonte de matéria-prima com produtividade igual ou superior a 4.000 litros de óleo por hectare. Por outro lado, o óleo de palma tem um elevado valor na indústria alimentícia pelo fato de ser possível obter as margarinas e gorduras vegetais zero trans a partir deste óleo, somente por processos de separação física. Desta forma, verifica-se que poderá haver uma competição deste óleo ou para biocombustíveis ou para alimentos. Dado o potencial em área para produção no Estado do Pará, mais de cinco milhões de hectares, observa-se que o óleo de palma poderá ser utilizado para as duas finalidades. Assim sendo, considerando a importância de estudos cinéticos para a otimização de processo, este trabalho teve como objetivo estudar a cinética de transesterificação do óleo de

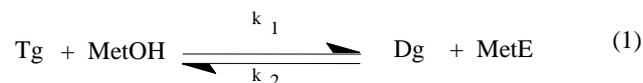
palma utilizando-se modelos já apresentados na literatura considerando a reversibilidade das reações.

2. METODOLOGIA

Utilizou-se a linguagem de programação Fortran para desenvolver um programa baseado no método numérico de Runge-Kutta de quarta ordem para simular equações ou sistemas de equações diferenciais ordinárias. Para isto, os dados de entrada do programa consistem nas condições iniciais das espécies reagentes, no intervalo de tempo de simulação e no passo de discretização no tempo. Este programa foi utilizado na simulação numérica de modelos matemáticos da cinética de transesterificação do óleo de palma, cuja descrição é apresentada a seguir.

2.1 Modelagem matemática

Nas equações (1) a (3) são apresentados os passos reacionais existentes na transesterificação do óleo de palma para obtenção do biodiesel. Nestas reações, considera-se que a transesterificação é efetuada com o metanol. No passo (1), o triglicerídeo (Tg) reage com o metanol (MeOH) resultando na formação de uma molécula de diglicerídeo (Dg) e em uma molécula de metil éster (MetE). Em seguida, passo (2), o diglicerídeo formado reage com o metanol levando à formação de monoglicerídeo (Mg) e mais metil éster. Finalizando, o monoglicerídeo é convertido no passo (3) à glicerina (GL) e mais um metil éster. Estas reações são reversíveis, embora muitos modelos desprezem o efeito das reações reversas.



Em que:

MetE_x = metil éster formado no passo reacional x (x=1, 2 ou 3);

K₁ = constante cinética direta da reação (1);

K₂ = constante cinética inversa da reação (1);

K₃ = constante cinética direta da reação (2);

K₄ = constante cinética inversa da reação (2);

K₅ = constante cinética direta da reação (3);

K₆ = constante cinética inversa da reação (3).

Modelo matemático para reações irreversíveis

No presente trabalho, foi estudado do ponto de vista numérico o modelo desenvolvido por Diasakou *et al.* (1998). Estes autores estudaram a cinética da transesterificação não catalítica do óleo de soja com metanol e consideraram, nas condições por eles estudadas, que as reações são irreversíveis, apresentando à cinética descrita nas equações (4) a (6).

$$\frac{dC_{Tg}}{dt} = -k_1 C_{Tg} C_{MeOH} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Dg}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{MeOH} - k_3 C_{Dg} C_{MeOH} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_5 C_{Mg} C_{MeOH} \quad (6)$$

Em que:

C_{Tg} = concentração de triglicerídeo;
 C_{Dg} = concentração de diglicerídeo;
 C_{Mg} = concentração de monoglicerídeo;
 C_{EtOH} = concentração de metanol;
 C_{MetE} = concentração de metil éster.

No trabalho de Diasakou *et al.* (1998), as equações (4) a (6) foram modificadas de forma a serem expressas em termos somente das frações mássicas de triglicerídeo (X_{Tg}), diglicerídeo (X_{Dg}) e monoglicerídeo (X_{Mg}). Esta modificação ocorreu devido os dados experimentais terem sido obtidos de análises cromatográficas da fase orgânica constituída de ésteres, monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo. Esta fase orgânica foi obtida pela extração de metanol e glicerol do produto reacional com uma solução aquosa. O resultado desta transformação é apresentado nas equações (7) a (9).

$$\frac{dX_{TG}}{dt} = -K_1 X_{TG} (B - 3A(1 - X_{TG} - X_{DG} - X_{MG})) \quad (7)$$

$$\frac{dX_{DG}}{dt} = \frac{2}{3} K_1 X_{TG} (B - 3A(1 - X_{TG} - X_{DG} - X_{MG})) - K_2 X_{DG} (B - 3A(1 - X_{TG} - X_{DG} - X_{MG})) \quad (8)$$

$$\frac{dX_{MG}}{dt} = \frac{1}{2} K_2 X_{DG} (B - 3A(1 - X_{TG} - X_{DG} - X_{MG})) - K_3 X_{MG} (B - 3A(1 - X_{TG} - X_{DG} - X_{MG})) \quad (9)$$

Sendo:

$$A = \frac{n_{oléo} \times 10^3}{845 \cdot n_{oléo} \times 32 \cdot n_{álcool}} \quad (10)$$

$$B = \frac{n_{álcool} \times 10^3}{845 \cdot n_{oléo} \times 32 \cdot n_{álcool}} \quad (11)$$

Em que:

$n_{oléo}$ = número de moles de óleo;
 $n_{álcool}$ = número de moles de álcool.

Neste trabalho considerou-se que não havia a presença de monoglicerídeo, diglicerídeo e metil éster inicialmente, ou seja, a fração mássica inicial desses componentes foi

considerada como sendo nula no instante inicial. A fração mássica inicial do triglicerídeo foi considerada como sendo igual a 1 (um).

Modelo matemático para reações reversíveis

Para a reação reversível foi estudado do ponto de vista numérico o modelo desenvolvido por Nouredini *et al* (1997). Estes autores estudaram a cinética da transesterificação alcalina do óleo de soja com metanol catalisada por hidróxido de sódio a 2% e consideraram, nas condições por eles estudadas, que as reações são reversíveis, apresentando a cinética descrita nas equações (12) a (16).

$$\frac{dC_{Tg}}{dt} = -k_1 C_{Tg} C_{MeOH} + k_2 C_{Dg} C_{MetE} \quad (12)$$

$$\frac{dC_{Dg}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{MeOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} - k_3 C_{Dg} C_{MeOH} + k_4 C_{Mg} C_{MetE} \quad (13)$$

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_4 C_{Mg} C_{MetE} - k_5 C_{Mg} C_{MeOH} + k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{MetE}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{EtOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} + k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_4 C_{Gl} C_{MetE} + k_5 C_{Mg} C_{MetE} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{Gl}}{dt} = k_5 C_{Mg} C_{MeOH} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (16)$$

Para a simulação das equações (12) a (16) considerou-se que havia inicialmente somente a presença de triglicerídeo e metanol. E que não havia a presença de monoglicerídeo, diglicerídeo e metil éster.

A validação do programa desenvolvido neste trabalho, para simular os modelos descritos anteriormente, é apresentada a seguir.

2.2 Validação do Programa

O programa desenvolvido para simulação dos modelos cinéticos irreversível e reversível foi validado por meio da resolução de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e por meio de dados experimentais da literatura para transesterificação catalítica e não catalítica do óleo de soja. Conforme será apresentado a seguir.

Validação por meio de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Na equação (17) apresenta-se uma das equações utilizadas para validar o programa desenvolvido, enquanto na equação (18) apresenta-se a condição inicial, num intervalo de simulação de 0 a 5.

$$y' = y^2 + x^2 \quad (17)$$

$$y'(0) = 1 \quad (18)$$

A equação (17) tem como solução analítica a série de potência apresentada na equação (19), com termo de recorrência apresentado na equação (20).

$$y = - \frac{\sum_{n=1}^{\infty} a_n \cdot n \cdot x^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot x^n} \quad (19)$$

$$a_{n+2} = - \frac{a_{n-2}}{(n+2)(n+1)}, \quad n \geq 2, \quad a_2 = 0 \quad e \quad a_3 = 0 \quad (20)$$

Em que:

a_n = termo de recorrência da série.

Validação por meio de dados experimentais da literatura

A validação com dados experimentais foi efetuada utilizando-se dados obtidos dos trabalhos de Diasakou *et al.* (1998) e Nouredini *et al.* (1997) para a transesterificação do óleo de soja. O resultado dessa validação e outros são apresentados a seguir.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados a seguir mostram a validação do programa desenvolvido para simulação de modelos que descrevem a cinética de transesterificação de óleos vegetais por meio de equação e dados experimentais da literatura.

3.1 Equações diferenciais ordinárias de primeira ordem

Na figura 1, apresenta-se a comparação entre os resultados analíticos e os resultados simulados pelo programa para a solução da equação (13). Estes resultados foram obtidos com um passo temporal de 0,1 segundo. Observando-os, verifica-se boa concordância entre solução analítica e solução simulada até o valor de 0,8 no eixo das abcissas. A partir de 0,8 verifica-se uma discordância entre os dados simulados e os dados experimentais. Esta discordância já era prevista, pois nesta região há uma descontinuidade da função simulada, conforme discutido por Boyce e Diprima (1977).

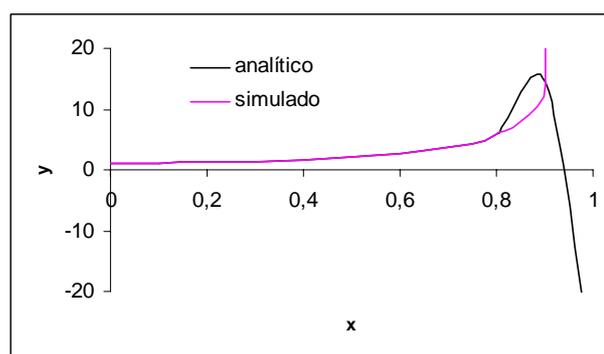


Fig. 1: Comparação entre dados analíticos e simulados

3.2 Dados experimentais da literatura

Modelo cinético irreversível

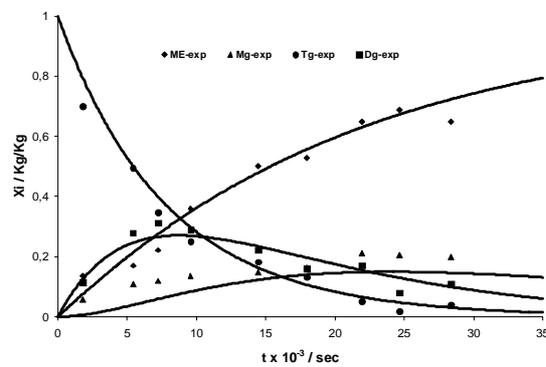
Na figura (2), apresenta-se a comparação entre os dados experimentais da literatura e os dados de simulação do modelo irreversível representado pelas equações (7), (8) e (9) obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho. Observando-se esta figura

verifica-se uma boa concordância entre os dados simulados com o programa desenvolvido e os dados experimentais.

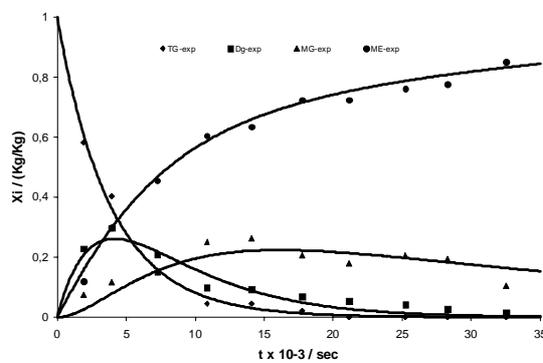
Vale ressaltar que estes dados foram obtidos nas temperaturas de 220°C e 235°C. E que as constantes cinéticas para cada temperatura simulada são apresentadas na Tabela 1 (Diasakou *et al.*, 1998).

Tabela 1:Constantes cinéticas das reações

Temperatura	K_1	K_2	K_3
220°C	$8,17 \times 10^{-6}$	$6,67 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$
235°C	$1,90 \times 10^{-6}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$



a)



b)

Fig.2 - Comparação entre resultado experimental (Diasakou *et al.*, 1998) e simulado (presente trabalho): a) frações mássicas das espécies químicas em reação a 220°C; b) frações mássicas das espécies químicas em reação a 235°C.

Modelo cinético irreversível

Na figura (3), apresenta-se a comparação entre os dados experimentais da literatura e os dados de simulação do modelo reversível representado pelas equações (12) a (16) obtidos com o programa desenvolvido neste trabalho. Observando-se esta figura

verifica-se uma boa concordância entre os dados simulados com o programa desenvolvido e os dados experimentais.

Vale ressaltar que estes dados foram obtidos nas temperaturas de 50°C. E que as constantes cinéticas para cada temperatura simulada são apresentadas na Tabela 2 (Noureddini *et al.*, 1997).

Tabela 2: Constantes cinéticas das reações a 50°C.

Reação		Const.cinética	Valor(mol/min.)
→	TG DG	k_1	0,050
→	DG TG	k_2	0,110
→	DG MG	k_3	0,215
→	MG DG	k_4	1,228
→	MG GL	k_5	0,242
→	GL MG	k_6	0,007

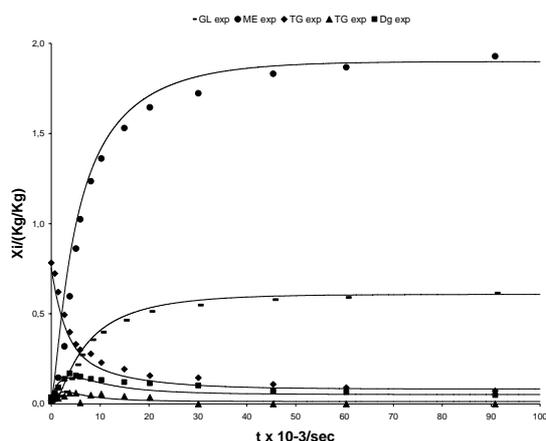


Fig. 3: Comparação entre resultado experimental (Noureddini *et al.*, 1997) e simulado (presente trabalho).

Desta forma, tais resultados revelam que o programa desenvolvido mostra-se conveniente para simular modelos da cinética de transesterificação de óleos vegetais com o objetivo da produção de biodiesel.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolveu-se um programa para simular equações diferenciais ordinárias e sistemas de equações diferenciais ordinárias pelo método Runge-Kutta de quarta ordem. Este programa foi validado por meio da utilização de dados experimentais da literatura e por meio de equações diferenciais ordinárias e sistemas de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, mostrando-se apropriado para simular modelos cinéticos que descrevem reações de transesterificação do óleo de palma.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRIANUAL: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP, 2006. 504p.
2. FURLAN JÚNIOR, J. Dendê: manejo e uso dos subprodutos e resíduos. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2006 xx.(Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 103). (em impressão).
3. FURLAN JÚNIOR, J.; TEIXEIRA, L. B.; OLIVEIRA, R.L. Uso de engaços como fonte de nutrientes na cultura do dendzeiro. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2000. 13p.(Embrapa Amazônia Oriental. Circular Técnica, 8).
4. FURLAN JÚNIOR, J.; Kaltner, F. J.; Alves, S. M.; Barcelos, E. A Utilização de Óleo de Palma como componente do Biodiesel na Amazônia. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2004^a 5p.(Embrapa Amazônia Oriental. Comunicado Técnico, 103).
5. FURLAN JÚNIOR, J.; MÜLLER, A. A. A Agricultura Familiar e a Dendeicultura na Amazônia. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2004^b. 3p.(Embrapa Amazônia Oriental. Comunicado Técnico, 107).
6. KALTNER, F. J.; Furlan Júnior, J.; Silva, E. B.; Veiga, A. S.; Vaz, J. B. C. Viabilidade Técnica e Econômica de Produção de Ésteres de Óleo de Palma, para Utilização como Substituto de Óleo Diesel, na Amazônia. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2004. 54p.(Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 193).
7. BENDER, M. Economic feasibility review for community – scale farmer cooperatives for Biodiesel. *Bioresource Technology*, v.70, p. 81 – 87, 1999.
8. BOYCE, E.; DIPRIMA, C. *Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno*. Guanabara Koogan, 3ª. edição, Rio de Janeiro, 1977.
9. DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Jaocs*, v. 77, n. 12, p.1263-1267, 2000.
10. DIASAKOU, M.; LOULOU DI, A.; PAPAYANNAKOS .N. Kinetic of non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, v. 77, p. 1297-1302, 1998.
11. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. Transesterification Kinetic of Soybean Oil. *Jaocs*, v.63, n. 10, p. 1375-131384, 1986.
12. KAIEDA, M.; SAMUKAWA, T.; MATSUMOTO, T. e outros. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* Lipase in a water-containing system without an organic solvent. *Journal ob Bioscience and Bioengineering*, v. 88, n. 6, p. 627-631, 1999.
13. NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of Trasesterification of Saybean Oil. *Jaocs*, v.74, n.11, p. 1457-1463, 1997.
14. Resolução N° 42 do Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Diário Oficial da União, Edição 236, 2004.