



# Produção de Biodiesel por Hidroesterificação

TÓPICOS AVANÇADOS EM BIOENERGIA

Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

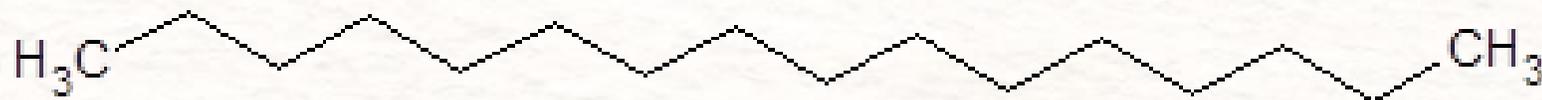
# Biodiesel



- No artigo 4º da Lei Nº 11.097, de janeiro de 2005 que introduz o biodiesel na matriz energética brasileira, define biodiesel como:
- *“Um biocombustível derivado de biomassa renovável para o uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”*(BRASIL, 2005).
- Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir de matérias graxas como gorduras de origem vegetal ou animal (ANP, 2014)

# O Biodiesel e o Óleo Diesel

O biodiesel é miscível e quimicamente semelhante ao óleo diesel, podendo ser usado em motores do ciclo Diesel sem a necessidade de adaptações.

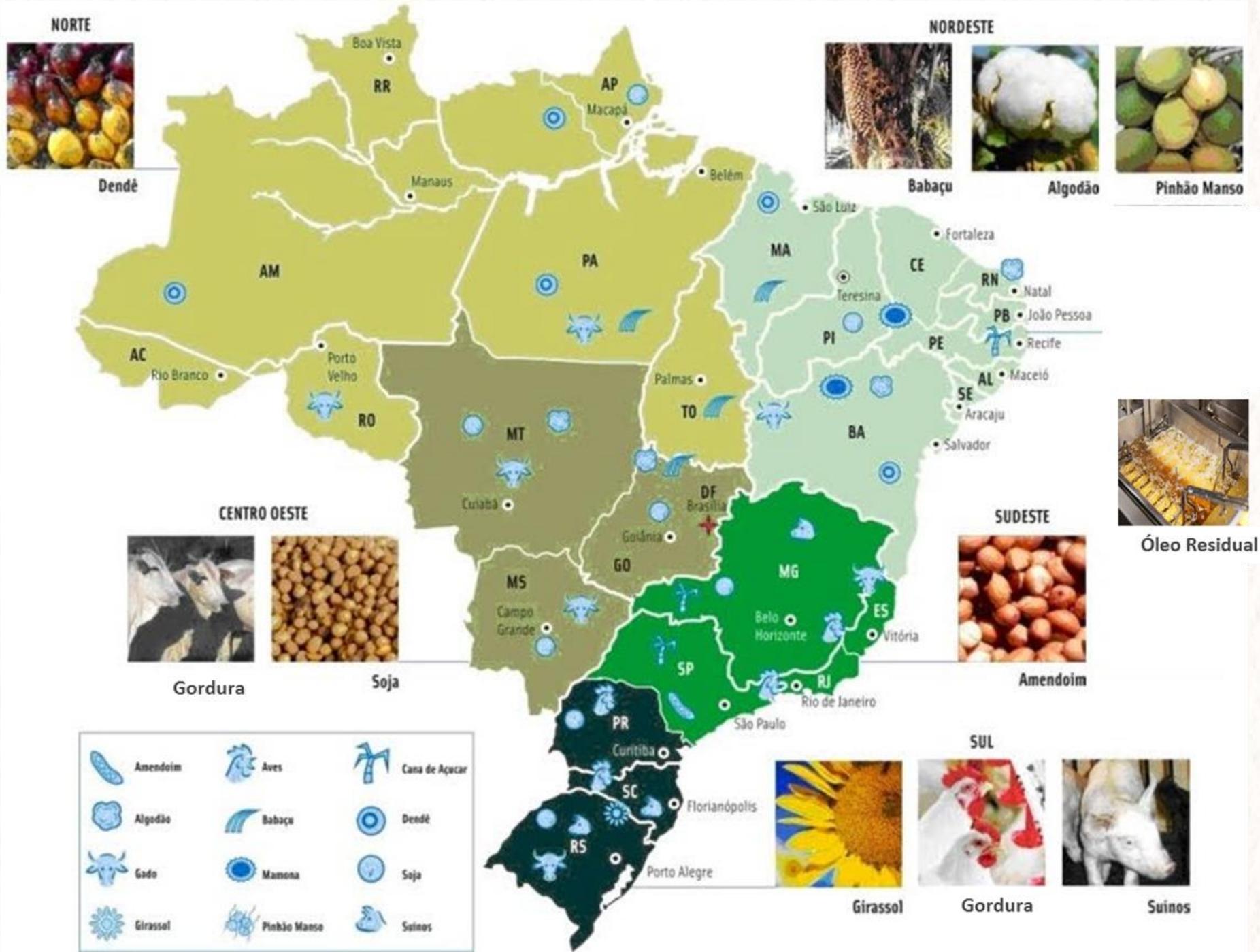


Hexadecano (cetano)



Palmitato de metila

# As Matérias-Primas



**VANTAGENS**  
.....  
**DESVANTAGENS**

**RENDIMENTO**

- ✓ Grande produção no país e indústria instalada
- ✗ Baixo rendimento de óleo. Sujeita a variações de preço do mercado externo

500 l/ha

SOJA



- ✓ Subproduto da indústria de carnes. Preço baixo
- ✗ Baixo rendimento

1,05 kg produz 1l de biodiesel

GORDURA ANIMAL



- ✓ Utiliza o caroço descartado. Preço baixo
- ✗ Só é viável se o óleo for produzido perto das regiões produtoras

400 l/ha

Algodão



**INGREDIENTES VARIADOS**

O BIODIESEL PODE SER PRODUZIDO COM VÁRIOS TIPOS DE MATÉRIA-PRIMA. ATUALMENTE AS MAIS USADAS SÃO SUBPRODUTOS E RESÍDUOS, CADA UMA COM VANTAGENS E DESVANTAGENS

Algas



50.000 l/ha

A maior produção dentre todas as opções

.....

Os processos de produção ainda não são economicamente viáveis



- Fonte em uso
- Fonte promissora
- Fonte aprovada, mas não utilizada

Óleo de Cozinha

1 l produz 800 ml de biodiesel



- ✓ O beneficiamento é apenas a filtragem, baixo custo
- ✗ Poucos postos de recolhimento no país



- Fonte em uso
- Fonte promissora
- Fonte aprovada, mas não utilizada

### MAMONA



#### RENDIMENTO

2.000  
l/ha

#### VANTAGENS ..... DESVANTAGENS

- Boa produção de óleo ✓
- .....
- Viscosidade do óleo dificulta a produção e o preço para outros usos é maior ✗



### Pinhão-mansô



3.000  
l/ha

- Boa produção de óleo ✓
- .....
- Ainda não existe plantio comercial porque a planta tem características que dificultam a formação de uma variedade agrícola ✗

### dendê



4.000  
l/ha

- Grande produção de óleo por hectare ✓
- .....
- Não há plantio estabelecido para biodiesel. Produção é destinada à indústria de alimentação e cosméticos ✗

## Ingredientes VARIADOS

O BIODIESEL PODE SER PRODUZIDO COM VÁRIOS TIPOS DE MATÉRIA-PRIMA. ATUALMENTE AS MAIS USADAS SÃO SUBPRODUTOS E RESÍDUOS, CADA UMA COM VANTAGENS E DESVANTAGENS

### MACAÛBA



4.000 l/ha

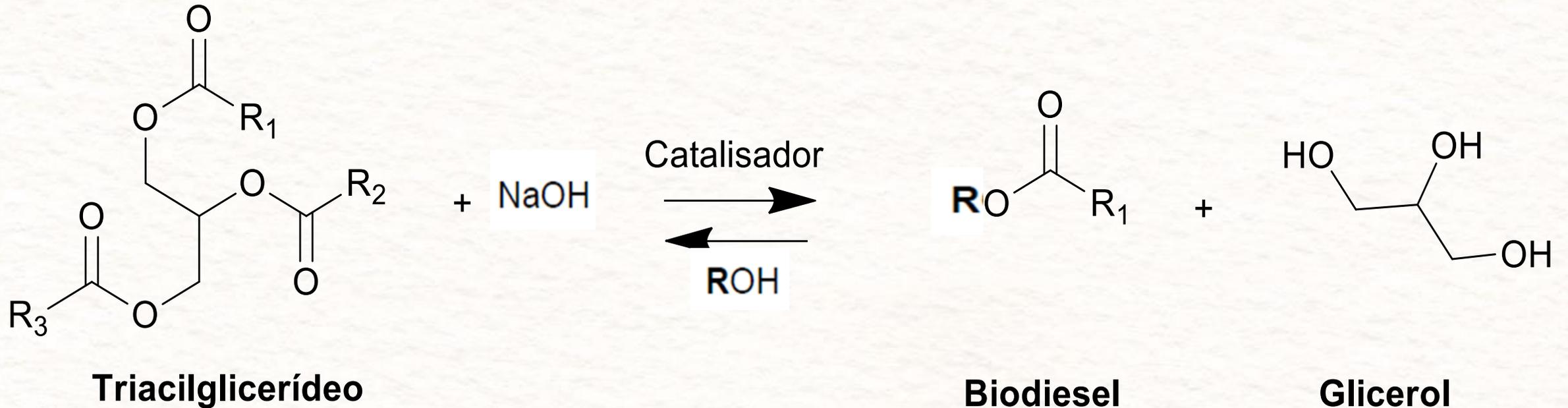
- Grande produção de óleo por hectare ✓
- .....
- Ainda em fase de domesticação agrícola, sem variedades para plantio ✗

# Tecnologia da Produção

A produção de biodiesel comercial predominantemente é realizada pelo processo químico da transesterificação por meio alcalino e tem como insumo básico o óleos vegetais refinados.

## Transesterificação

# Síntese do Biodiesel - Transesterificação



*Reação de Transesterificação de um triacilglicerídeo*

# Requisito da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel via Transesterificação Alcalina

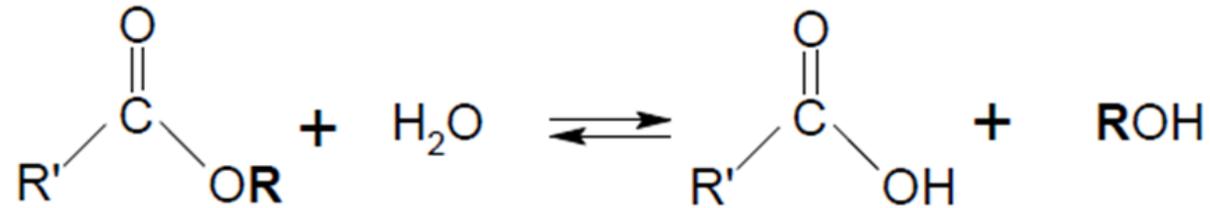
## Óleo vegetal ou gordura animal

- Teor de umidade  $< 0,1$  % (m/m);
- Teor de ácidos graxos  $< 2,5$  % (v/v).

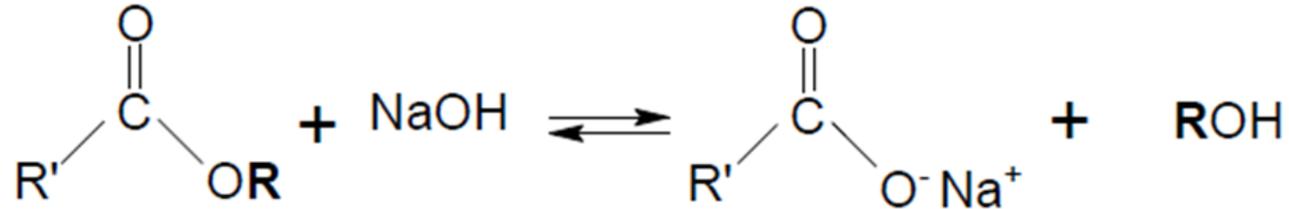


# Reações Secundárias

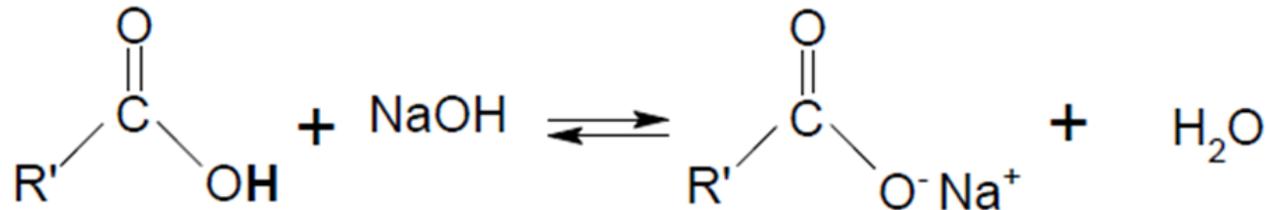
Reação de hidrólise



Reação de saponificação



Reação de Neutralização dos ácidos graxos



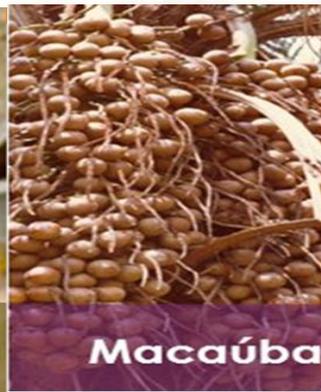
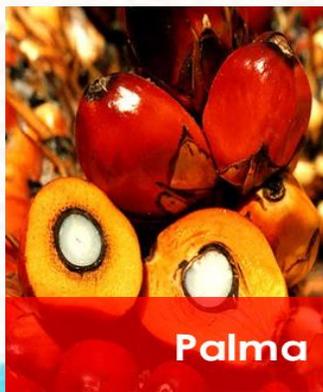
# Como utilizar óleos brutos e óleos residuais na produção de biodiesel?



# Hidroesterificação

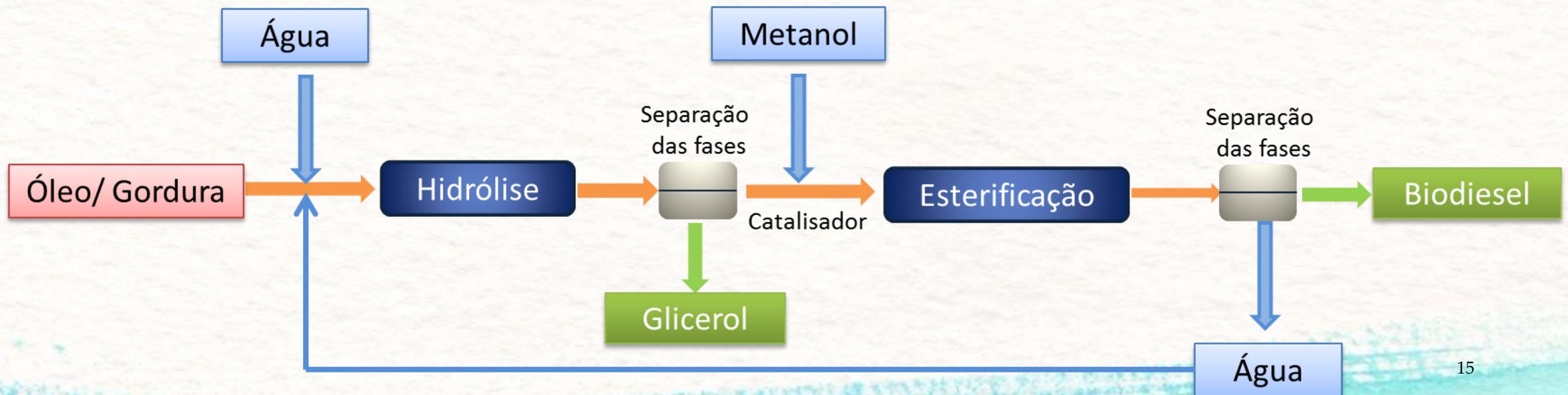
# Hidroesterificação

O processo de hidroesterificação é a mais **recente alternativa** ao processo convencional de **produção de biodiesel**, pois **possibilita a utilização** de matérias-primas de **baixa qualidade** (óleos brutos, resíduos gordurosos industriais, óleos de frituras, óleo de microalgas), **independentemente da acidez e da umidade**.



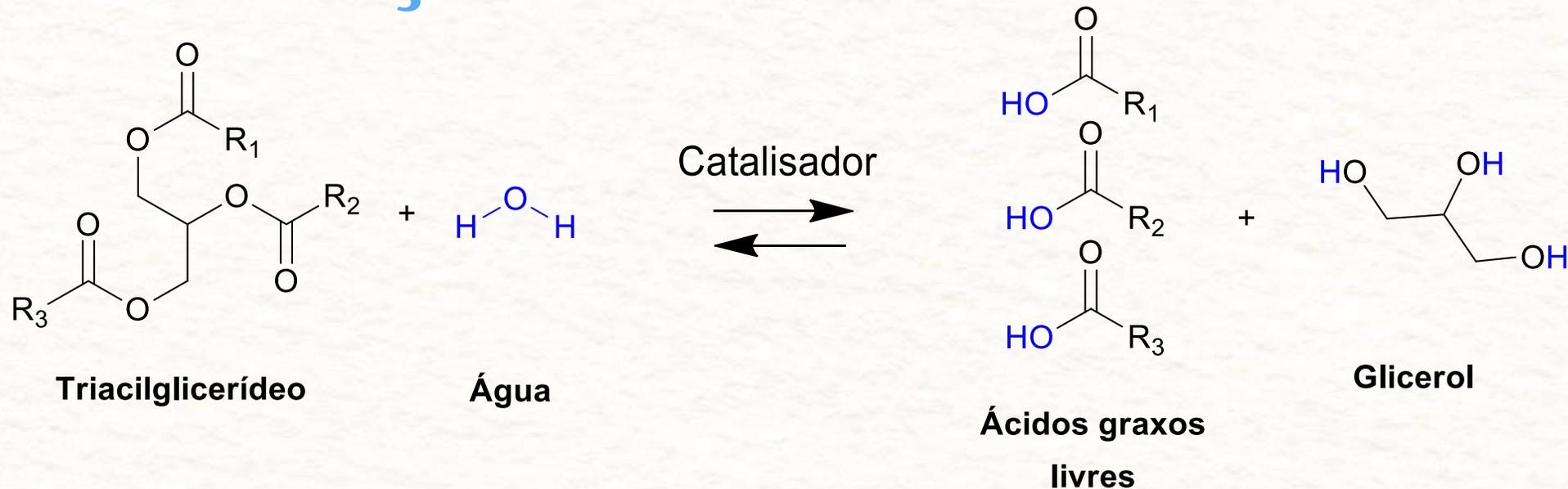
# Hidroesterificação

O processo que envolve uma etapa prévia de **hidrólise do óleo ou gordura com a água**, gerando glicerina e ácidos graxos, que é seguida do **processo de esterificação**.

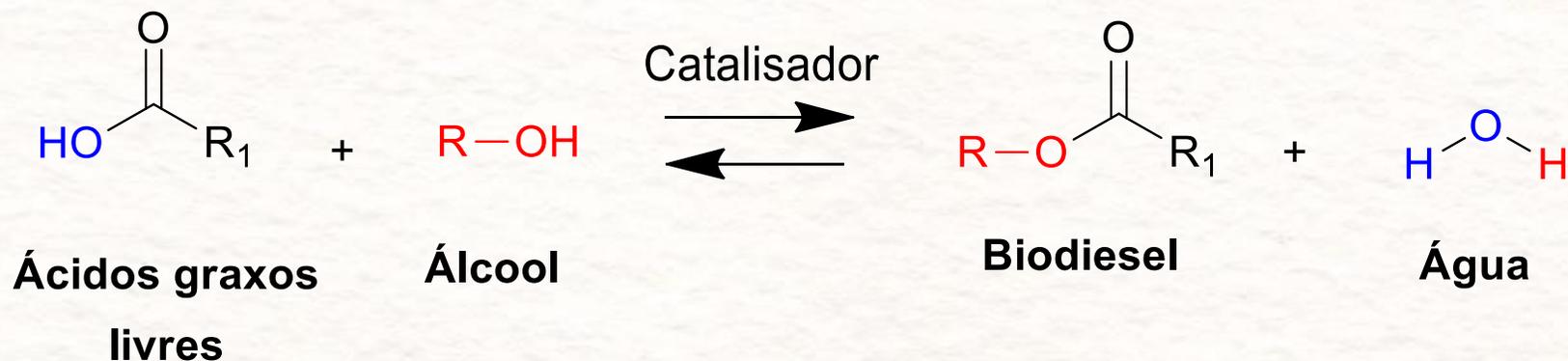


# Hidroesterificação

## 1ª Etapa (Hidrólise)



## 2ª Etapa (Esterificação)



# 1ª Etapa – Hidrólise

Consiste numa reação química entre os triacilgliceróis (mono-, di-, e triacilgliceróis) com a água, produzindo ácidos graxos livres e glicerol livre de contaminações.

A eficiência das reações de hidrólise pode alcançar cerca de 98 a 99 % de conversão.

Ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta consideravelmente a acidez da matéria-prima.

A glicerina obtida na hidrólise é muito mais pura que a obtida na transesterificação empregando catálise homogênea.

# Hidrólise

A hidrólise de óleos e gorduras é uma reação de equilíbrio reversível descoberta em 1813 pelo químico Chevreul e é caracterizada pelo aumento gradual da velocidade da reação, devido ao aumento da solubilidade da água nos acilglicerídeos.

Os principais fatores que afetam esta reação são: **temperatura; presença de catalisador; teor de água no meio reacional e a concentração de glicerol liberado na fase aquosa.**



Fonte: Chemistry explained

# Processo Produtivo

Hidrólise de um triacilglicerídeo pode ser favorecida, com as seguintes condições reacionais:

- Catálise Química ou Enzimática
- Uso de Água em Estado Subcrítico ou Supercrítico  
*Ausência de catalisador.*

# Reação com Água em Estado sub ou supercrítico (não catalítica)

- Temperaturas subcríticas da água são superiores a 250 °C e inferiores a 349 °C
- Temperaturas supercríticas da água são superiores a 350 °C
- O aumento da temperatura da reação, diminui a constante dielétrica da água de 80 para 25, aproximando-se das características dielétricas das substâncias não polares, tais como óleos e gorduras.
- **Alta capacidade de solubilizar mesmo solventes orgânicos não polares.**

# Reação com Água em Estado Sub ou Supercrítico (não catalítica)

## Processo Colgate-Emery (Patente)

- Condição de 250 °C e 50 atm de pressão
- Sem catalisador

Processo mais eficiente e barato para produção de ácidos graxos livres em larga escala, a partir de óleos e gorduras

## Processo aplicado na Indústria Oleoquímica para produção de AGL

- Reação com rendimento de até 99% em cerca de 1 a 3 horas.

## No Brasil, tecnologias usada pelas empresas:

- Ubaldino Rodrigues Soares (USDA) (Ponta Grossa - PR);
- SGS (Ponta Grossa - PR);
- Irgovel (Pelotas - RS);
- Indústria Campineira (Campinas - SP)

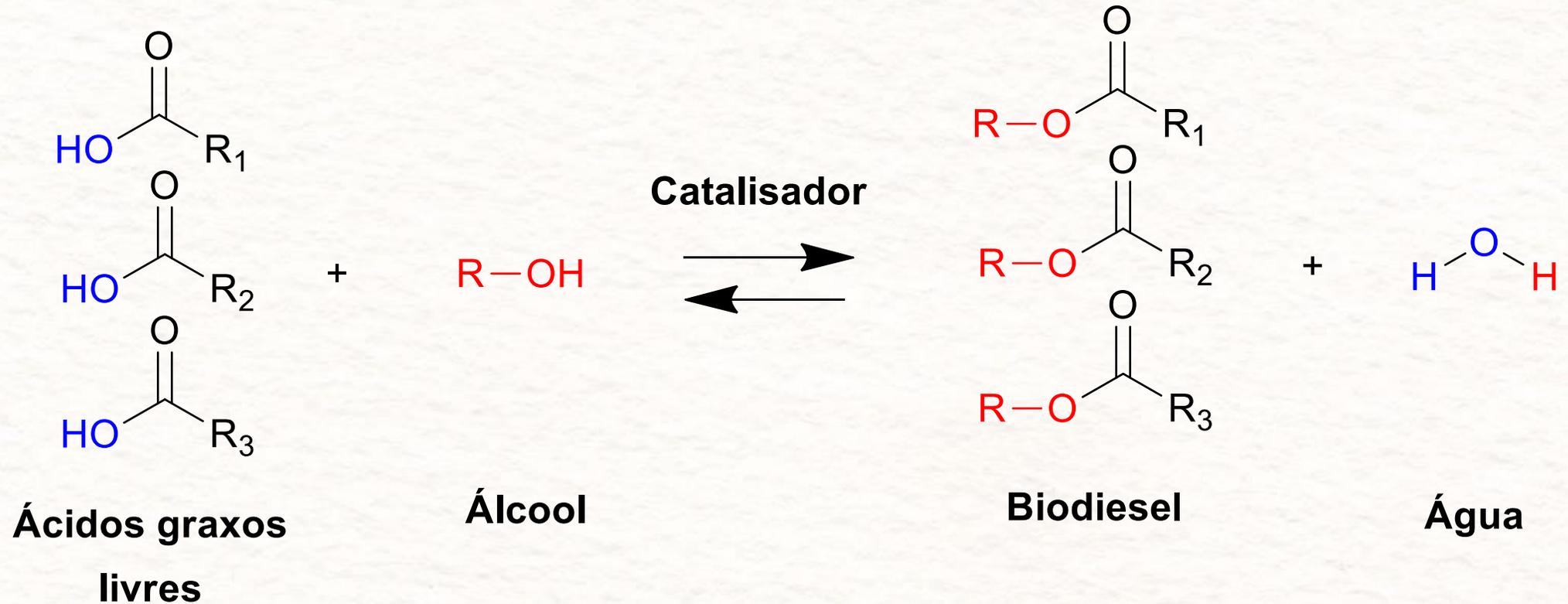
## Produtos:

- AGL e glicerol de alta pureza

## Mercado:

- Resinas, alimentícios, fertilizantes, plásticos, surfactantes, tensoativos, lubrificantes, cosméticos.

## 2ª Etapa - Esterificação



*Reação de Esterificação de ácidos graxos livres*

# Esterificação

A esterificação é realizada com os ácidos graxos formados e álcool com catálise ácida.

O glicerol não sofre qualquer alteração por parte de interação com o metanol ou com o biodiesel, uma vez que é removido ao final do processo de hidrólise.

A esterificação dos ácidos graxos gera o biodiesel de elevada pureza e como subproduto a água, que é reutilizada no processo de hidrólise, fechando o ciclo. **Não há efluentes no processo.**

A água retorna ao processo de hidrólise. O biodiesel está livre de contaminação com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triglicerídeos).

Processo sem necessidade de etapas posteriores de lavagem que geram efluentes e elevado consumo de compostos químicos.

# Custos Operacionais

## Hidroesterificação vs Transesterificação

### Planta de Biodiesel por Transesterificação

- US\$ 70/ton de biodiesel (energia elétrica, energia térmica, produtos químicos e mão de obra)

### Planta de Biodiesel por Hidroesterificação

- US\$ 35/ton de biodiesel (energia elétrica, energia térmica, produtos químicos e mão de obra)

Hidroesterificação

# Aplicações

*Exemplos de trabalhos desenvolvidos em periódicos científicos*



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Fuel 85 (2006) 2479–2483



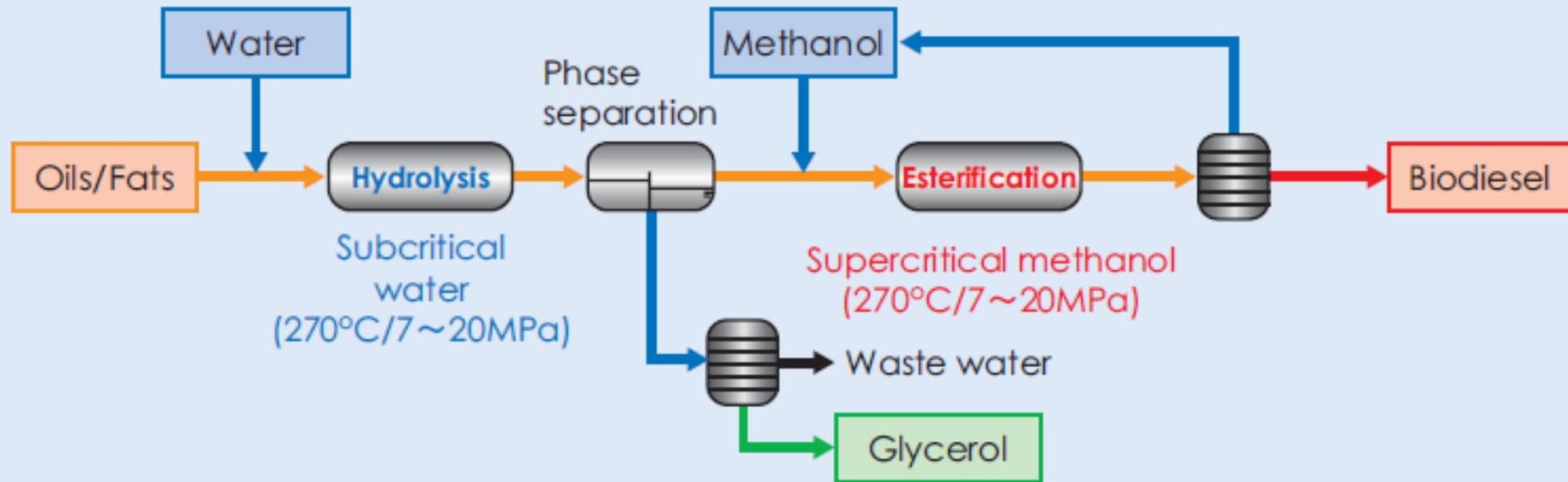
# Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process

Eiji Minami, Shiro Saka \*

*Graduate School of Energy Science, Department of Socio-Environmental Energy Science, Kyoto University,  
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan*

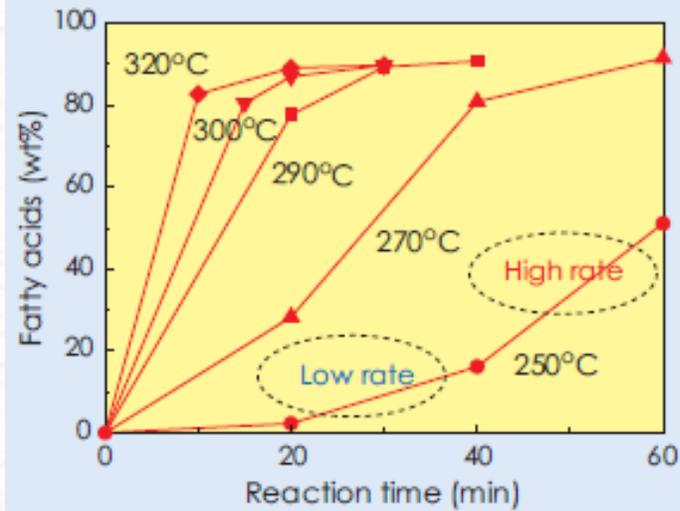
Received 4 January 2006; received in revised form 28 February 2006; accepted 1 April 2006  
Available online 26 May 2006

# 1. Two-Step SC-MeOH Method (Saka-Dadan Process)



- *Catalyst-free*
- *Milder reaction conditions compared with the one-step method*
- *No saponified products*
- *Lower total glycerol content by removal of glycerol before esterification*
- *Applicable to various feedstocks including low-quality waste oils/fats*

## 2. Hydrolysis in Subcritical Water (Oils/fats→FA)



● Yield of FA at various reaction temperatures

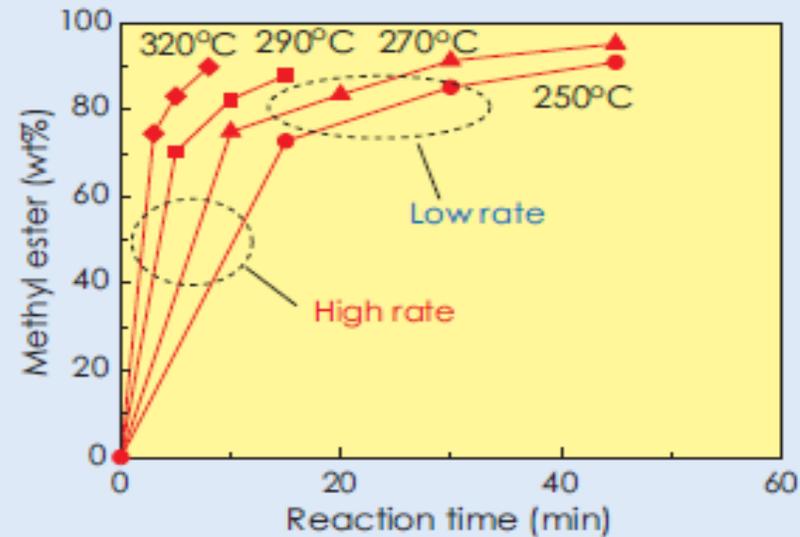
Conditions:

Feedstock = Rapeseed oil  
Pressure = 20MPa  
Water/oil = 1/1 (vol/vol)

Hydrolysis came to equilibrium at 90wt% in yield of FA.

The rate of FA formation ( $dC_{FA}/dt$ ) increased with the reaction time. (See 250°C and 270°C)

## 3. Methyl Esterification in SC-MeOH (FA→FAME)



● Yield of FAME at various reaction temperatures

Conditions:

Feedstock = Oleic acid  
Pressure = 20MPa  
MeOH/FA = 1.8/1 (vol/vol)

Methyl esterification hardly reached equilibrium even after prolonged reaction time.

The rate of FAME formation ( $dC_{FAME}/dt$ ) decreased with the reaction time.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)



## Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts



Erika C.G. Aguiéiras<sup>a,\*</sup>, Elisa D. Cavalcanti-Oliveira<sup>a</sup>, Aline M. de Castro<sup>b</sup>, Marta A.P. Langone<sup>c</sup>, Denise M.G. Freire<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup> PETROBRAS/CENPES/PEDS/Biotecnologia, Ilha do Fundão, Av. Horácio Macedo, 950, CEP 21941-915, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, sl. 310, CEP 20550-013, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

# Hidroesterificação por Catálise Enzimática do Óleo de Macaúba (acidez de 10,5 %)

## Hidrólise

Temperatura: 30 °C

Tempo: 6 horas

Catalisador 2,5% (m/m)

*Lipase Ricinus communis L.*

Controle: Lipozyme RM IM

Novozym 435

Razão Molar: Água-Óleo 2:1 (v/v)

**Conversão: 99,6%**

## Esterificação

Temperatura: 40 °C

Tempo: 6 horas

Catalisador 2,5%(m/m)

*Lipase Ricinus communis L.*

Controle: Lipozyme RM IM

Novozym 435

Razão Molar: Etanol-AGL 3:1

**Conversão: > 88,0 %**

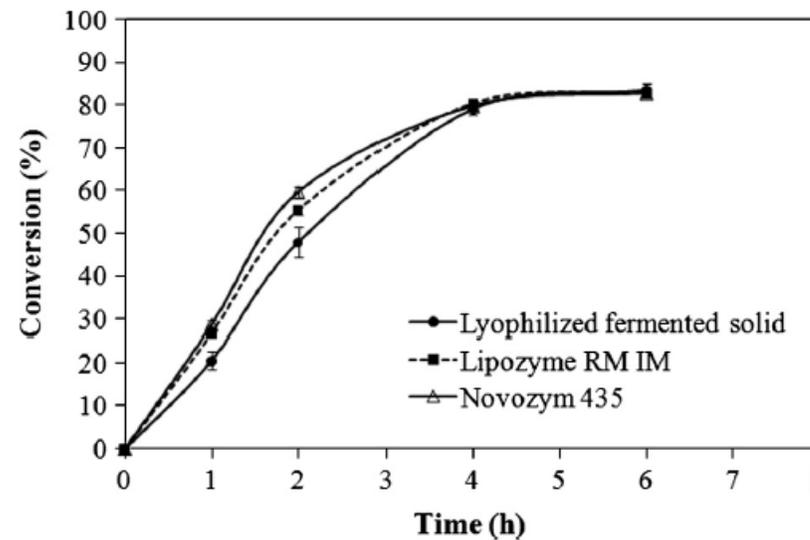


Fig. 2. Kinetic of esterification reactions of FFAs from macauba oil hydrolyzate with ethanol catalyzed by lyophilized fermented solid, Novozym 435 or Lipozyme RM IM. Ethanol was added at 0, 1 and 2 h (R ethanol:acid = 1:1) using 14 U of esterification activity per g of FFAs at 40 °C.

# Controle de Qualidade do Biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 14/2012

**Table 1**

Analysis of biodiesel obtained by enzymatic hydroesterification of the macauba acid oil.

Properties	Unity	Result	Resolution ANP N°14 (11/05/2012)		Method
			Min.	Max.	
Density 20 °C	kg (m <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	872.2	850	900	ASTM D4052
Water content, max.	mg kg <sup>-1</sup>	219		<sup>a</sup>	ASTM D6304
Viscosity kinematic 40 °C	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	5.01	3.0	6.0	ASTM D445
Flash point, min.	°C	151	100		ASTM D93
Carbon residue, max.	wt.%	0.039		0.05	ASTM D4530
Oxidation stability 110 °C	h	0.95	6	–	EN 14112
Ester content	wt.%	95.9 <sup>b</sup>	96.5	–	EN 14103
Methanol or ethanol, max.	wt.%	0.32	–	0.2	EN 14110
Free glycerol, max.	wt.%	0.0058	–	0.20	ASTM D6584
Total glycerol, max.	wt.%	0.1024	–	0.25	ASTM D6584
Monoglycerides, max.	wt.%	0.1516	–	0.80	ASTM D6584
Diglycerides, max.	wt.%	0.3841	–	0.20	ASTM D6584
Triglycerides, max.	wt.%	0.0022	–	0.20	ASTM D6584

<sup>a</sup> The limit of 380 mg kg<sup>-1</sup> will be accepted 60 days after the Resolution publication. From January 1st to December 31, 2013 will be allowed a maximum of 350 mg kg<sup>-1</sup> and from January 1st, 2014, the maximum limit will be of 200 mg kg<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Considering only the ethyl esters of fatty acids with more than 12 carbons in the chain. If it were considered the esters of fatty acids of 8–12 carbons this value is 96.7% of esters.

Vol.4, No.10, 778-783 (2012)

<http://dx.doi.org/10.4236/ns.2012.410102>

Natural Science

# Biodiesel production by hydroesterification of microalgal biomass using heterogeneous catalyst

**Yordanaka Reyes<sup>1</sup>, Gisel Chenard<sup>1</sup>, Donato Aranda<sup>1</sup>, Cristiane Mesquita<sup>1</sup>, Mariana Fortes<sup>1\*</sup>, Rafael João<sup>2</sup>, Leonardo Bacellar<sup>2</sup>**

---

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brazil;

\*Corresponding Author: [m.m.fortes@hotmail.com](mailto:m.m.fortes@hotmail.com)

<sup>2</sup>Research and Development Center “Leopoldo Américo Miguez de Mello” (CENPES), Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil.

Received 14 August 2012; revised 15 September 2012; accepted 27 September 2012

# Óleo de Microalga - *Scenedesmus dimorphus* (3,75% AGL)

## Hidrólise

Temperatura: 250 °C

Tempo: 1 hora

Catalisador  $Nb_2O_5$  2,5% (m/m)

Razão Molar: Água-Óleo 5:1

**Conversão: 88,0%**

## Esterificação

Temperatura: 200 °C

Tempo: 1 hora

Catalisador  $Nb_2O_5$  10%(m/m)

Razão Molar: Metanol-AGL 3:1

**Conversão: 94,27 %**

Characteristics	Methods	Microalgae Biodiesel
Ester content, % m/m	EN 14103	94.27
Free Glycerin, % m/m	ASTM-D 6584 EN 14105 EN 14106	0.00152
Total Glycerin, % m/m	ASTM-D 6584 EN 14105	0.0106
Monoglycerides, % m/m	ASTM-D 6584 EN 14105	0.0310
Diglycerides, % m/m	ASTM-D 6584 EN 14105	0.0000
Triglycerides, % m/m	ASTM-D 6584 EN 14105	0.0097
Oxidation Stability to 110°C, h	EN 14112	4.77

**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**CAMPUS DE ARARAQUARA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Aplicação da avaliação do processo de  
hidroesterificação na produção de biodiesel a  
partir de matérias-primas de baixa qualidade

**LETÍCIA KAREN DOS SANTOS**

Dissertação de Mestrado  
2016



A



B

AGL = 86,4 %

Fase aquosa rica  
Em glicerol



C



D

AGL = 95,8 %

Fase aquosa rica  
Em glicerol

## Hidrólise

Condição Subcrítica  
**250°C**

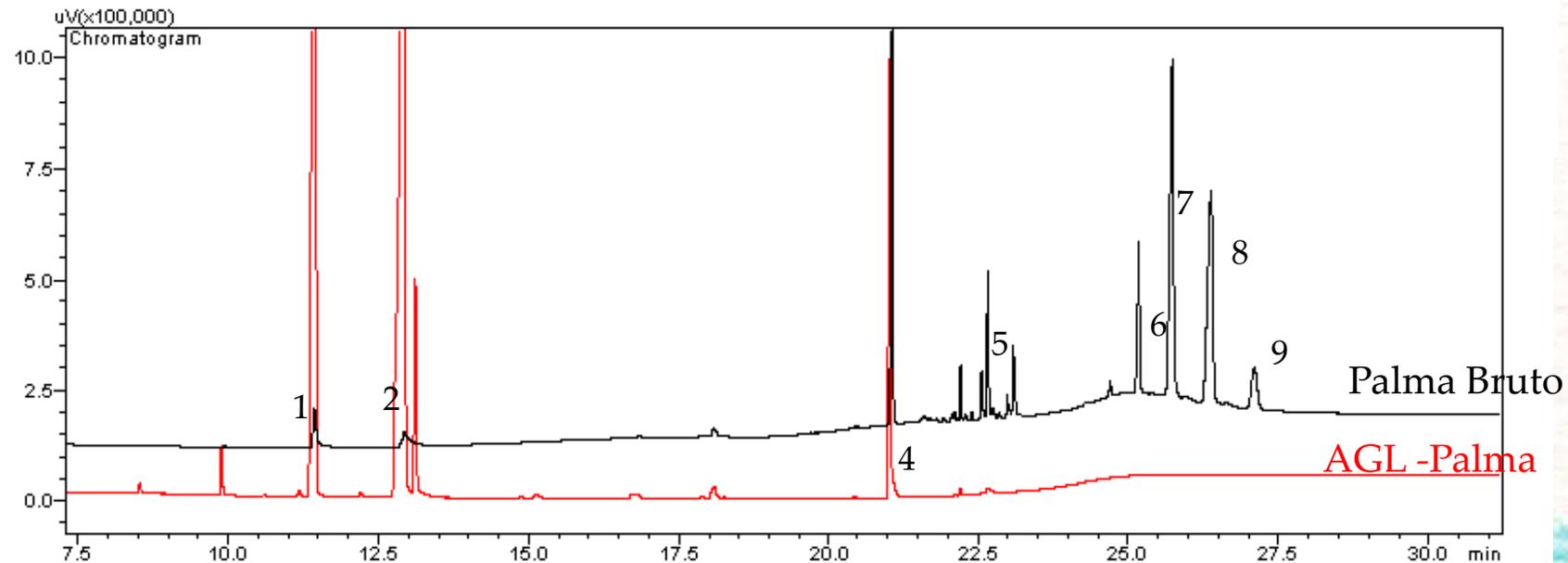
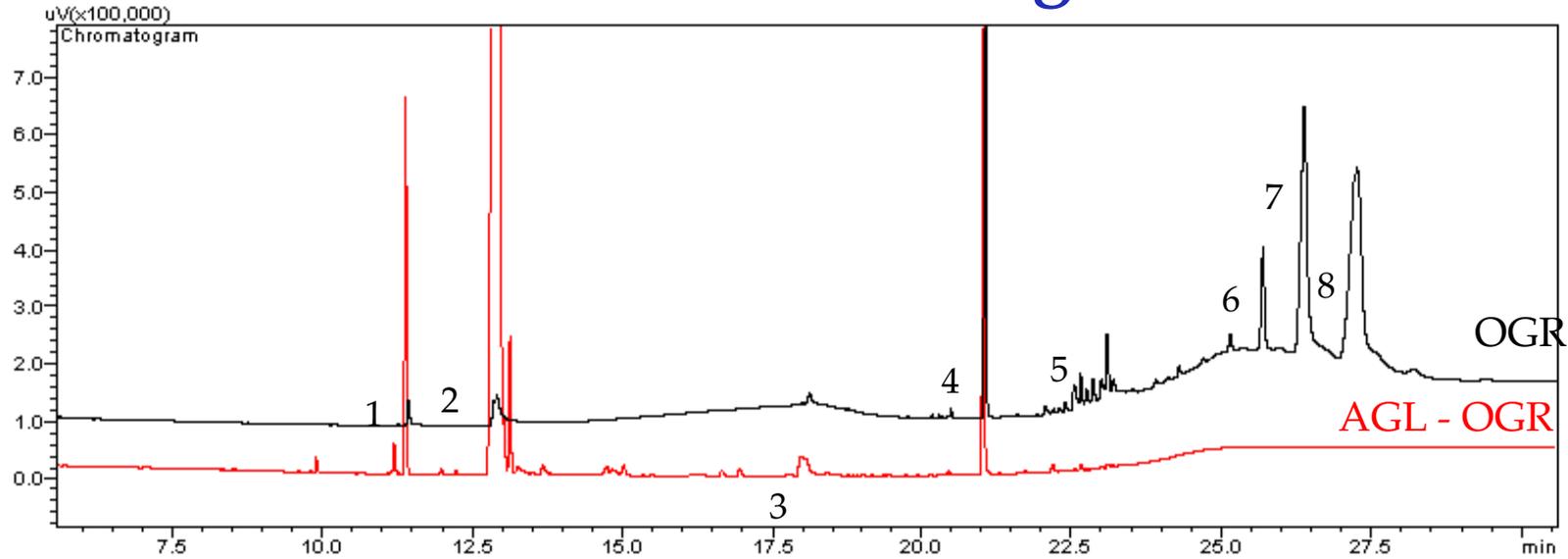
Tempo: **2 horas**

Razão Molar Água-Óleo  
**100:1**

Agitação: **700 rpm**

(A) Óleo de Palma bruto, (B) Produto da reação de hidrólise,  
(C) Óleo Residual, (D) Produto da reação de hidrólise

# Análise Cromatográfica



- 1 - Ácido Graxo
- 2 - Ácido Graxo
- 3 - Monoacilglicerol
- 4 - Tricapina
- 5 - Diacilglicerol
- 6 - Triacilglicerol
- 7 - Triacilglicerol
- 8 - Triacilglicerol
- 9 - Triacilglicerol

Após a reação de esterificação

## Esterificação

Processo químico

Temperatura – 65 °C

Tempo: 1 hora

Razão molar: Metanol-AGL

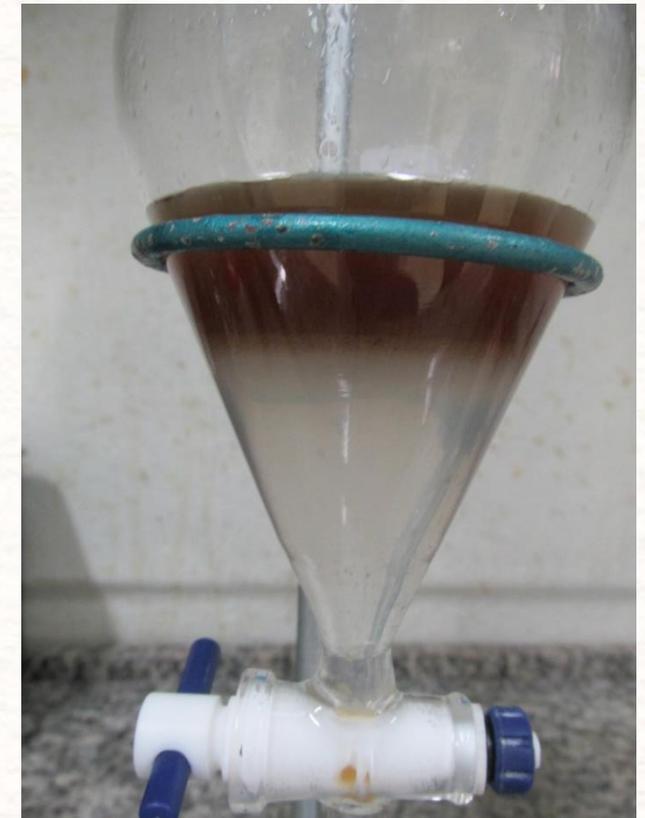
6:1

Catalisador:  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Agitação: 250 rpm



**99,1%** de Éster metílico  
proveniente dos ácidos  
graxos do óleo de Palma  
bruto



**98,0%** de Éster metílico  
proveniente dos ácidos  
graxos do óleo Residual  
bruto

# Controle de Qualidade do Biodiesel de acordo com a Resolução ANP nº 14/2012

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	Hidroesterificação	
			OGR	Palma
Aspecto	-	LII	Límpido	Límpido
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	895,04 ± 0,00	877,15 ± 0,00
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm/s <sup>2</sup>	3,0 a 6,0	6,0 ± 0,0	5,8 ± 0,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200	236,73 ± 0,03	212,56 ± 0,05
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	98,0 ± 0,5	99,1 ± 0,3
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,5	0,07 ± 0,01	0,30 ± 0,0
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,01
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,76 ± 0,01	0,49 ± 0,03
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,98 ± 0,02	0,55 ± 0,02
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	1,57 ± 0,01	0,49 ± 0,01
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,02
Metanol, máx.	% massa	0,2	0,0 ± 0,00	0,17 ± 0,01

# Vantagens vs Desvantagens

<b>HIDROESTERIFICAÇÃO</b>	<b>TRANSESTERIFICAÇÃO</b>
Uso de qualquer tipo de matéria-prima graxa, com qualquer acidez e umidade (custo mais baixo)	Uso de matérias primas refinada, com acidez < 3 mg NaOH/g (custo mais alto)
Maior velocidade de reação, capacidade produtiva maior	Menor velocidade de reação, capacidade produtiva menor
Na esterificação apenas água é gerada como subproduto, sendo ainda totalmente reaproveitada	Gera sabões, o que afeta o rendimento da produção e dificulta a separação biodiesel/glicerol.
Maior pureza do biodiesel obtido, sem a necessidade de lavagem, requerendo apenas secagem	O biodiesel contém contaminantes (sabões) e requer purificação (etapa de lavagem e secagem)
Alta pureza do glicerol obtido, reduzindo custo de purificação.	Glicerol contém contaminantes (sabões, sais, álcool, resíduos graxos) que são de difícil separação, alto custo no processo.
Custo operacional 50% menor, permitindo retorno do capital em tempo menor, e justificando o investimento inicial maior	Alto custo de produção
Não requer tratamento de efluentes, pois não tem resíduos líquidos e sólidos.	Requer tratamento de efluentes

# Referências

FLUMIGNAN, D. L. et al. Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle da qualidade de biodiesel. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Org.). **Bioenergia**: desenvolvimento, pesquisa e inovação. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. Cap. 25, p. 889-943.

FREIRE, D. M. G.; SOUZA, J. S.; CAVALCANTE-OLIVEIRA, E. A. Biotechnological methods to produce biodiesel. In: PANDEY, A. et al. (Ed.). **Biofuels**: alternative feedstocks and conversion processes. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 13, p. 311-337.

KNOTHE, G. et al. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

MAINTINGUER, I. S.; HATANAKA, R. R.; OLIVEIRA, E. J. Glycerol as a raw material for hydrogen production. In: BIERNAT, K. (Ed.). **Biofuels**: status and perspectives. Rijeka: InTech, 2015. Chap. 22, p. 477-497.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de outubro de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 maio 2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>

Obrigado