

Influencia da Temperatura e da Razão Molar na Produção Contínua de Biodiesel

Morais, F.R.¹; Lopes, C. S.¹; Lima Neto, E.G.¹; Ramos A. L. D.¹; Silva, G.

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão –SE, Brasil
morais_fr@yahoo.com.br

(Recebido em 13 de março de 2012; aceito em 23 de outubro de 2013)

O biodiesel surgiu como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. A rota convencional de produção de biodiesel, a transesterificação metílica, é realizada em equipamentos simples, em modo batelada, não exigindo muito gasto energético, nem cuidados especiais na operação. Diversos problemas encontrados em relação à purificação dos produtos, aliados aos custos envolvidos no processo, sugerem a necessidade de se investigar novas rotas. Para minimizar os problemas existentes no processo convencional de produção de biodiesel, aliado à ideia de aprimorar os processos contínuos existentes, este trabalho trata do desenvolvimento de um reator que opere em condições amenas de temperatura e pressão em regime contínuo, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador, para geração de biodiesel e glicerina. Os estudos experimentais exploraram variações na temperatura e estequiometria da reação sobre a conversão total de ésteres. Os resultados encontrados mostraram razoáveis conversões, resultando em valores de até 70% em ésteres metílicos.

Palavra chave: biodiesel, reator contínuo, transesterificação.

Influence of temperature and molar ratio on the continuous biodiesel production

Biodiesel has emerged as a promising alternative to mineral fossil fuels. The conventional path for biodiesel production - methylic transesterification, is performed in simple devices, in batch mode, its energetic cost is low and it does not need special care in its operation. Several problems related to product purification, in addition to process costs, suggest the need of studying new paths. To minimize the problems on the conventional process of biodiesel production, besides the idea of improving the already existing processes, this research deals with the development of a reactor, which operates under moderate conditions of temperature and pressure in continuous flow, using sodium hydroxide as catalyst to generate biodiesel and glycerin. The experimental studies investigated the effect of the variations on temperature and reaction stoichiometry over total conversion in esters. The results showed conversions around 70%.

Key words: biodiesel, continuous reactor, transesterification.

1. INTRODUÇÃO

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores de petróleo foram afetados, principalmente aqueles em desenvolvimento, como o Brasil. Essa crise causou uma necessidade em se obter fontes alternativas de energia. No Brasil, a saída para essa crise foi o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL). Entretanto, os veículos mais utilizados para transporte de carga e mercadorias, como caminhões, ainda utilizam o diesel como combustível.

Apesar de pesquisas serem realizadas desde a década de 1920, sobre combustíveis alternativos e renováveis, só há alguns anos que os bicompostíveis para motores de ciclo diesel começaram a ser testados, especialmente nos centros urbanos.

A busca por combustíveis alternativos, visando principalmente à substituição de óleo diesel em motores de combustão interna, tem sido intensificada devido à expectativa de diminuição de reservas de petróleo, alto preço e problemas de poluição ambiental ocasionados pela emissão de gases oriundos da queima dos combustíveis fósseis. Os ésteres de ácidos graxos mostraram um grande potencial como combustível alternativo ao diesel devido à viscosidade melhorada relativo aos triglicerídeos. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo

aromático e biodegradável. Apesar de ser favorável do ponto de vista energético, a utilização direta de óleos vegetais em motores a diesel é muito problemática. Estudos efetuados com diversos óleos vegetais mostraram que a sua combustão direta conduz a uma série de problemas, tais como carbonização na câmara de injeção, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas.

1.1 Biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia em longo prazo (PORTAL BIODIESEL BR, 2008).

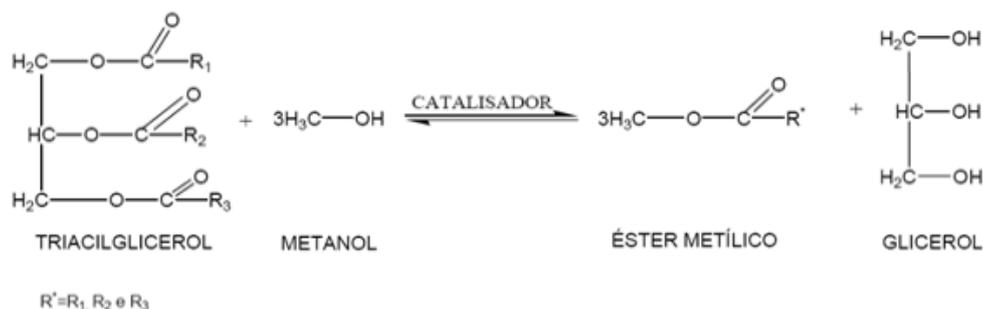
No artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define-se biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil”. Por esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

Com intuito de utilizar os óleos vegetais para fabricação de combustíveis, viu-se a necessidade de adaptá-lo, pois esses problemas podem ser contornados através de reações químicas que modifiquem a estrutura dos óleos vegetais, bem como a de outras matérias-primas, como resíduos graxos, transformando-os em biodiesel.

Atualmente, a obtenção de biodiesel por transesterificação é o processo mais utilizado nas plantas industriais, pois apresenta, em geral, maior viabilidade econômica e maior rendimento em função do tipo de catalisador utilizado, sendo os básicos homogêneos aqueles que fornecem maior velocidade de reação e os mais utilizados industrialmente (adaptado de CARVALHO et al., 2007).

1.2 Transesterificação

O processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel é o da transesterificação ou alcoólise, na qual um óleo vegetal ou gordura animal reage com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador para formar, ésteres (biodiesel) e glicerol (RANESES *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2003). A Figura 1 mostra um esquema da reação de transesterificação.



Fonte: ALVES, 2008

Figura 1: Esquema da Reação de Transesterificação.

A estequiometria da reação necessita de três moles de álcool para cada mol de triglicerídeo, produzindo três moles de ésteres e um mol de glicerina. Leung *et al.* (2010) mostram que o excesso de álcool provoca um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação de ésteres e glicerina.

1.3 Processo Contínuo

O reator contínuo é ideal para os processamentos industriais em que se trabalha com grandes quantidades de materiais e quando a velocidade da reação é alta. Os acessórios necessários são muitos, todavia o controle de qualidade do produto pode ser rigoroso e bastante perfeito. (LEVENSPIEL, 1926).

Reatores com escoamento contínuo são quase sempre operados em regime estacionário. São considerados três tipos: o reator contínuo de tanque agitado (CSTR), o reator com escoamento empistonado (PFR) e o reator de leito fixo (PBR).

O processo contínuo para produção de biodiesel empregando alcoóis em condições supercríticas, em geral envolvem reatores tipo PFR, no qual a principal vantagem reside no reator (feixe de tubos), no qual elevadas pressões podem ser mais facilmente controladas e operadas. Além disto, é possível a produção em maior escala e sem necessidade de parada do reator para limpeza e realimentação dos reagentes. De forma genérica, os resultados indicam uma cinética mais lenta do que no processo em batelada e alguns autores sugerem problemas relacionados à homogeneização do meio reacional e separação de fases no interior do reator durante o curso da reação (HEGEL *et al.*, 2007).

1.4 Soja

A soja ocupa um lugar especial entre as plantas oleaginosas que crescem no Brasil. Esta leguminosa é cultivada em muitos estados do país e é responsável por 90% do total de óleos vegetais produzidos. Sua participação no mercado está relacionada principalmente à exportação de sementes *in natura* e é uma importante fonte de divisas para Brasil. (PINTO *et al.*, 2005).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja. Na safra 2006/2007, a cultura ocupou uma área de 20,687 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 58,4 milhões de toneladas. Os Estados Unidos, maior produtor mundial do grão, responderam pela produção de 86,77 milhões de toneladas de soja. A produtividade média da soja brasileira é de 2823 kg por hectares, chegando a alcançar cerca de 3000 kg/ha no estado de Mato Grosso, o maior produtor brasileiro de soja.

2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Diante do exposto na introdução, este trabalho objetiva avaliar a produção de biodiesel (biocombustível renovável e de baixo potencial nocivo ao meio ambiente), a partir da transesterificação do óleo de soja (matéria-prima de abundante produção no Brasil) com metanol, empregando hidróxido de sódio como catalisador.

A reação foi conduzida sob modo de produção contínuo, uma vez que essa forma de operação garante maiores vazões de produtos, quando aplicadas à indústria, e diminui vertiginosamente o intervalo de tempo para limpeza, manutenção e remontagem do reator, quando comparada ao modo de operação em batelada.

Uma vez que o reator possui geometria fixa nesse estudo e que o tempo de reação também foi mantido constante, foram avaliados os efeitos da temperatura e da razão de alimentação óleo:álcool sobre a conversão em ésteres, ou seja, sobre a conversão do óleo em biodiesel - principal indicador da ocorrência da reação de transesterificação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nas reações de transesterificação foram utilizados: óleo de soja, álcool metílico e hidróxido de sódio como catalisador. A concentração deste último foi mantida em 0,5% em relação à massa de óleo.

O sistema experimental, como mostra esquematicamente a Figura 2, foi composto por:

- Um reservatório para a mistura álcool/catalisador, doravante denominada metóxido;
- Um reservatório para o óleo;
- Uma bomba HPLC;
- Um reator tubular encamisado;
- Um reservatório à jusante do reator para coleta da mistura reacional (biodiesel/glicerina/álcool);
- Um banho termostatizado para controle da temperatura do reator.

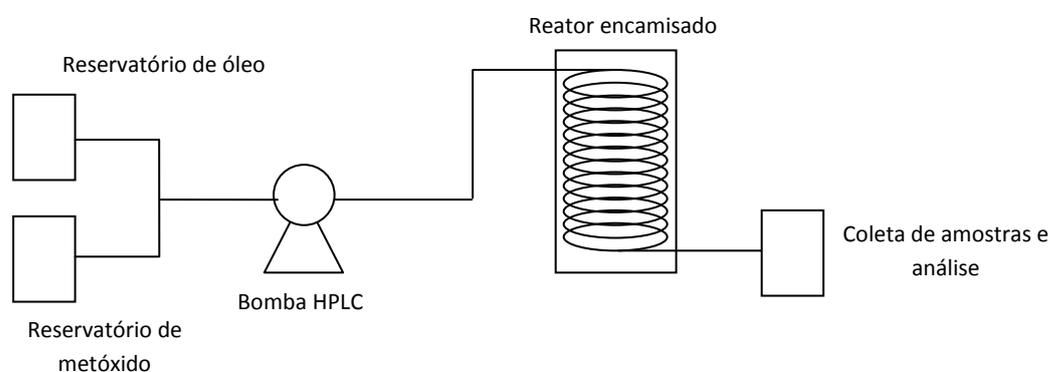


Figura 2: Representação esquemática do sistema experimental.

A bomba HPLC é usada para impulsionar a mistura óleo/metóxido, advindas de seus respectivos reservatórios, para dentro do reator tubular. Nas saídas desta bomba foram utilizados tubos de aço inox 316 de 1/16'' com expansão do diâmetro para 1/4'', que é o diâmetro do reator tubular em estudo. Pelo sistema de controle bomba, é possível controlar a vazão admitida ao reator através de válvulas micrométricas. Os fluidos, óleo e metóxido, foram bombeados continuamente para o interior do reator às razões molares de 1:4, 1:8 e 1:12; com temperaturas entre 30 e 80°C, em passos de 10°C.

O reator foi constituído de um tubo de aço inox 316 de 1/4'' de diâmetro externo (com volume total de 68 mL), montado em espiral dentro de um reservatório encamisado para controle da temperatura. O fluido para essa finalidade foi água aquecida.

O procedimento experimental consistiu no bombeamento contínuo dos substratos óleo de soja e metóxido, a determinadas razão molar (óleo: álcool metílico) e vazão volumétrica, obtidas por planejamento de experimentos. Saliente-se que, por se tratar de uma mistura entre um sólido (hidróxido de sódio) e um líquido (álcool metílico), o metóxido era previamente homogeneizado por agitação magnética e filtrado, para evitar incrustações durante o seu escoamento no interior do reator.

Para as temperaturas acima da ambiente, inicialmente, o banho termostatizado era acionado para aquecimento do reator até a temperatura da reação em estudo. Uma vez que a temperatura estivesse estabilizada, iniciava-se a reação de transesterificação.

Todas as reações foram conduzidas em um período de 1 hora, para que se pudesse garantir o alcance do estado estacionário do sistema. A coleta das amostras na saída do reator foi feita a cada 10 minutos. Ao serem coletadas (aproximadamente 5 mL em cada coleta), as

amostras eram neutralizadas com solução alcoólica de HCl 0,1M, a fim de interromper a reação no recipiente de coleta. As amostras foram lavadas individualmente com água destilada (aproximadamente 5 lavagens cada) e colocadas em estufa, a 130°C, durante 3 horas, para evaporação da água e qualquer traço remanescente de álcool. Por fim, as amostras eram submetidas à análise por cromatografia gasosa, para constatar a conversão do óleo de soja em ésteres metílicos (biodiesel).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito da Temperatura

De acordo com Levenspiel (2007), e com qualquer literatura tradicional sobre reatores químicos, o aumento temperatura apresenta-se como favorável ao aumento da conversão de uma reação uma vez que a constante da reação, e sua velocidade por conseguinte, aumenta com o acréscimo da temperatura. Entretanto, como evidenciado pelas Figuras 3, 4 e 5, não houve uma relação clara e diretamente proporcional entre o aumento de temperatura e o aumento na conversão em ésteres. O aumento de temperatura favorece a conversão da reação até determinado ponto, a partir do qual a conversão decresce. A hipótese de degradação térmica dos reagentes ou produtos não foi considerada já que as temperaturas estudadas foram baixas para que tal degradação ocorresse.

Durante as reações em temperaturas mais altas (notadamente 70 e 80 °C), observou-se um fluxo interrompido na saída do reator (fluxo pulsante). Este padrão de escoamento multifásico pode ter sido ocasionado devido ao aumento de pressão em determinado ponto do reator ou devido à evaporação do álcool reagente, ou até mesmo uma combinação dos dois fatores, fazendo com que a mistura reacional jorrasse com maior intensidade em dados instantes, provocando assim variações na velocidade do escoamento, mudança no seu comportamento turbulento e, por conseguinte, decréscimo da conversão final.

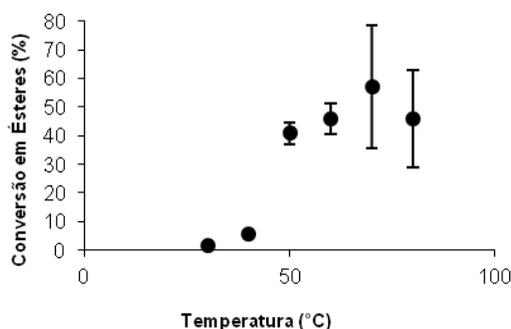


Figura 3: Efeito da Temperatura sobre a conversão da reação para razão de 1:4 óleo: álcool com intervalo de confiança de 99,5%.

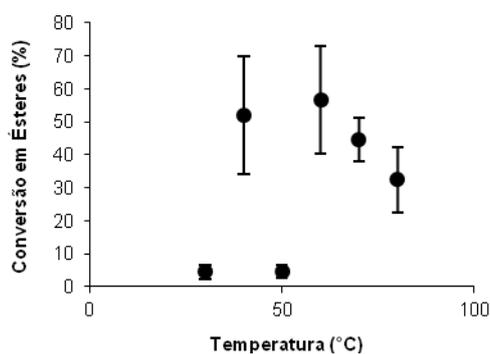


Figura 4: Efeito da Temperatura sobre a conversão da reação para razão de 1:8 óleo: álcool com intervalo de confiança de 99,5%.

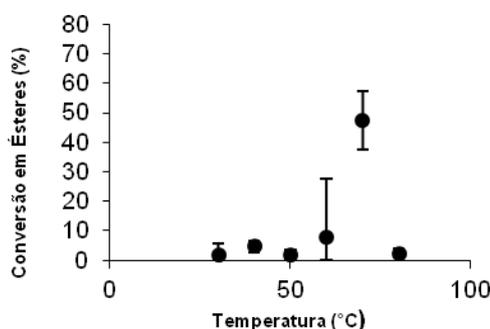


Figura 5: Efeito da temperatura sobre a conversão da reação para razão de 1:12 óleo:álcool com intervalo de confiança de 99,5%.

Com base nas Figuras 3, 4 e 5 nota-se que há três pontos a serem destacados: todas as conversões não ultrapassam 80%; as melhores conversões ocorrem à temperatura na faixa de 60 a 70°C; e as conversões com maiores valores apresentam maior intervalo de confiança.

O fato de as conversões não ultrapassarem 80% pode ser atribuído ao regime de escoamento, pois, em regime laminar (número de Reynolds menor que 2100) o contato entre os reagentes não é suficiente para que ocorram os choques efetivos entre as moléculas e para que desta maneira permitam que a reação proceda de maneira apropriada. Neste tipo de regime, o que ocorre é que os reagentes tangenciam um ao outro e a reação ocorre apenas na interface formada entre os fluidos reagentes durante o escoamento. Logo, a mistura dos reagentes ainda precisa ser otimizada para este reator.

Outro fator que justifica o fato de a faixa de 60 a 70°C apresentar uma melhor conversão é o ponto de ebulição do metanol (em torno de 65°C, à pressão atmosférica). O metanol próximo do ponto de ebulição aumenta o choque entre as moléculas - aumentando a conversão dos reagentes. Entretanto, quando a temperatura do sistema está muito acima do ponto de ebulição, metanol em excesso passa ao estado gasoso, o que ocasiona perda de reagente na fase líquida e diminuição da conversão, conforme os pontos experimentais à temperatura de 80°C presentes nas Figuras 3, 4 e 5. Logo, a faixa entre 60 e 70°C, por apresentar seus limites próximos ao ponto de ebulição do metanol, confere à operação do sistema as vantagens de aumentar os choques entre as moléculas dos reagentes e prevenir a perda de álcool por vaporização.

4.2 Efeito da Razão Molar.

O efeito da razão molar entre óleo e álcool sobre o rendimento da reação foi investigado neste trabalho nas proporções de 1:4, 1:8 e 1:12, para diferentes temperaturas. A variação na razão molar implica em uma temperatura ótima de conversão, ou seja, para cada razão há uma temperatura que se apresenta como a melhor dentre as estudadas. Considerando o intervalo de valores das variáveis estudadas neste trabalho, como pode ser observado pela Figura 6, o melhor cenário para conversão do óleo de soja em biodiesel ocorreu à temperatura de 70 °C, para as três razões molares.

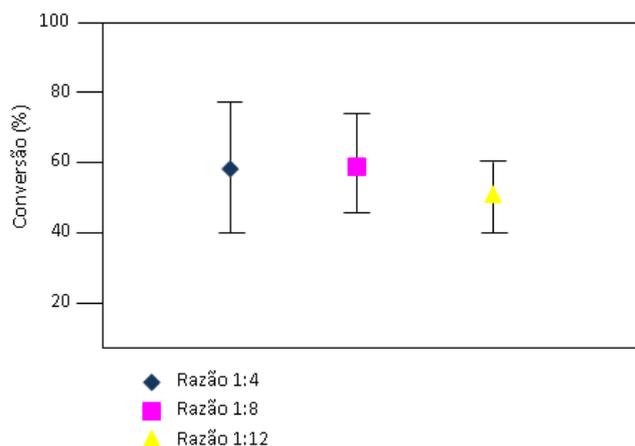


Figura 6: Resultado das três melhores situações para cada razão estudada: 1:4, 1:8 e 1:12

Ainda decorrente da análise da Figura 6, nas razões de 1:8 e de 1:12, há uma diminuição na conversão em ésteres. Isso está associado ao aumento do desprendimento do álcool (nas razões molares maiores) em temperaturas superiores a seu ponto de ebulição. Além disso, pode estar havendo a formação de um escoamento preferencial do álcool em excesso no meio reacional, o que acarreta diminuição da conversão, uma vez que o contato entre os reagentes diminui.

5. CONCLUSÕES

A unidade reacional montada para produção de biodiesel mostrou que é possível produzir biodiesel a baixas temperaturas, precisando, porém, ser otimizada com relação ao processo de mistura dos reagentes, aumentando o comprimento e conseqüentemente o tempo de residência dos reagentes no reator. Outra observação foi que a mistura reacional pode ser melhorada, criando-se recírculos, garantindo assim um maior contato entre os reagentes.

A temperatura é uma das variáveis que contribuem mais fortemente na conversão em ésteres da reação, tendo-se obtido maiores conversões na faixa de 60 a 70°C. Esta faixa consagrou-se como a mais favorável à reação por abrigar o ponto de ebulição do álcool mais proximamente. Este intervalo de temperatura foi o mais adequado já que fornece energia suficiente para o aumento das colisões intermoleculares (facilitando a ocorrência da reação) e não proporciona excessivo efeito de vaporização do álcool.

No tocante à razão molar óleo:álcool, observou-se conversões não muito favoráveis na razão de 1:12, sugerindo haver uma forte relação com a quantidade de álcool em excesso. Provavelmente, nesta razão, o efeito de evaporação do álcool é muito mais pronunciado; o que ocasiona perda de reagente na fase líquida e conseqüente diminuição na conversão em ésteres.

Ademais, estudos adicionais sobre a fluidodinâmica do escoamento dos reagentes no reator deverão ser realizados de forma a esclarecer a existência de eventuais diferenciais de pressão

pontuais que contribuam para o estabelecimento do padrão multifásico de escoamento. A simulação desse sistema incluindo o álcool sob a fase vapor e o álcool em excesso na fase líquida também é um ponto a ser explorado com vistas à constatação da existência ou não de caminhos preferenciais para escoamento do metanol.

-
1. ALVES, C. T. Processo de biodiesel a partir de óleos de gorduras residuais em escala de bancada e semi-industrial. 2008. Dissertação de Mestrado, programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, Bahia, Brasil
 2. CARVALHO, S. C. O.; OLIVEIRA, M. E. C.; FRANÇA, L. F. Modelagem e Simulação da Cinética de Transesterificação de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, Brasília-DF, Nov, 2007.
 3. HEGEL, P.; MABE, G.; PEREDA, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 6360-6365, 2007.
 4. LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, p.1083–1095, 2010.
 5. LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. São Paulo: Edgard Blücher, 2005. 563 p.
 6. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: Em Overview. *Journal Brazilian Chemical Society*, v.16, 1313-1330, 2005.
 7. PORTAL BIODIESEL BR. Acesso em fevereiro de 2010. <http://www.biodieselbr.com>, 2010
 8. RANESES, A.R.; GLASER, L.K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. Potential Biodiesel Markets and Their Economic Effects on the Agricultural Sector of the United States. *Industrial Crops and Products*, v.9, p.151–162, 1999.
 9. SUAREZ, P. A., & MENEGHETTI, S. M. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v.30, 2068-2071, 2007.
 10. ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel Production from Waste Cooking oil: Process Design and Technological Assessment, *Bioresource Technology*, v.89, p.1-16,2003.