

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA PILOTO ATRAVÉS DE ROTA INOVADORA UTILIZANDO IRRADIAÇÃO ULTRASSÔNICA

Alex Nogueira Brasil, brasil@bchem.com.br^{1, 2, 3}

Letícia Maria Garcia Campos, leticia campos@bchem.com.br^{2, 3}

Édipo Filipe Souza e Silva, edipo@bchem.com.br³

Leandro Soares de Oliveira, leandro@demec.ufmg.br¹

¹UFMG - Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Antônio Carlos, 6627 - CEP 31270-901 - Belo Horizonte/MG.

²Universidade de Itaúna - Faculdade de Engenharia, Rodovia MG 431- km 45 - Itaúna/MG - CEP: 35.680-142.

³BChem Biocombustíveis, Dr. Augusto Gonçalves, 320/202 - Itaúna/MG - CEP: 35.680-054.

Resumo: Diversas pesquisas têm sido realizadas na busca de formas renováveis de energia, os biocombustíveis, que sejam eficientes em seus processos de produção, vantajosos no balanço energético produtivo e que respeitem o meio ambiente. O Brasil, como outras nações do mundo, está engajado nessas pesquisas e, dentre as ações mitigadoras adotadas, encontra-se a formulação e implantação de políticas públicas de incentivo ao uso de biocombustíveis visando uma redução progressiva da utilização de combustíveis fósseis. Os processos de produção industrial de biodiesel mais comumente implantados se baseiam na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, utilizando metanol ou etanol como agente esterificante e catalisadores homogêneos, principalmente os fortemente alcalinos, tais como o hidróxido de sódio ou potássio e o metóxido de sódio. Dentre os avanços em processos de transesterificação, aqueles que empregam ultrassom se destacam pelo efetivo aprimoramento no processo, seja do ponto de vista de graus de conversões, de redução do tempo reacional ou de diminuição no consumo de energia. O presente trabalho tem como objetivo principal contribuir para o desenvolvimento sustentável do processo de produção de biodiesel pelo desenvolvimento de tecnologias inovadoras para produção de biodiesel utilizando irradiação por ultrassom. O reator ultrassônico concebido favoreceu uma maior interação entre as fases, com consequente aumento no rendimento em éster, redução no tempo de reação e no consumo de reagentes e, por consequente, economia de energia.

Palavras-chave: biodiesel, ultrassom, transesterificação, usina modular

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável alternativo, definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, o qual atende padrões determinados. É sintetizado tanto pela esterificação de ácidos graxos, quanto pela transesterificação ou alcoólise de triacilgliceróis de origem natural (TAG), tais como óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais, óleos residuais de processos de fritura de alimentos ou subprodutos da produção de óleos comestíveis refinados com álcoois de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol (Islam, 2014 e Veljkovic, 2012).

A reação de transesterificação requer a presença de um catalisador, o qual pode ser uma base, um ácido ou uma enzima, para que a reação ocorra a uma velocidade plausível, embora possa ser conduzida em processos não catalíticos, mas em condições supercríticas. Os catalisadores ácidos e básicos mais comumente utilizados na produção de biodiesel podem ser homogêneos ou heterogêneos. A reação de transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais di- e monoacilgliceróis, são formados como intermediários (Mythili, 2014 e Issariyakul, 2014).

Uma vez que a reação de transesterificação é reversível, pelo menos 100% de excesso de álcool (razão molar álcool para óleo 6:1) é geralmente utilizado para deslocar o equilíbrio para a formação dos ésteres alquílicos de ácidos graxos (Dalai *et al.* (2012)).

A utilização de ultrassom de baixa frequência na produção de biodiesel apresenta várias vantagens sobre a síntese clássica. A energia de irradiação do ultrassom intensifica a transferência de massa entre os reagentes imiscíveis – triglicerídeos e álcool – através da cavitação ultrassônica. Não somente a eficiência e a redução do tempo reacional, mas também a viabilidade econômica, uma vez que requer quantidades reduzidas de catalisador (Stavarache *et al.* (2005)) e apenas um terço da energia consumida em processos convencionais por agitação mecânica (Chand, 2010 e Ji, 2006).

No presente trabalho, metodologias foram desenvolvidas para a otimização do processo de transesterificação de óleos vegetais em reatores ultrassônicos, pelo emprego de catalisadores homogêneos básicos. Em seguida a importância dos

parâmetros do ultrassom (potência, amplitude, frequência e ciclo) e outras variáveis de processo (razão molar álcool:óleo, quantidade e tipo de catalisador, intensidade da mistura, tempo e temperatura da reação) para o rendimento em biodiesel e a velocidade da reação foram intensamente pesquisados e experimentados. Além disso, a transesterificação por irradiação por ultrassom foi comparada com métodos convencionais de produção de biodiesel por agitação mecânica de forma a destacar suas vantagens e desvantagens. Atenção especial foi dada aos novos projetos de reatores ultrassônicos com melhor desempenho e menor custo do que as tecnologias atualmente utilizadas.

Propostas de transposição de escala de laboratório para escalas de produção em miniusinas e usinas industriais foram efetuadas para o sistema (tipo de catalisador / tipo de reator) que apresentaram o melhor desempenho para conversão de óleos em ésteres alquílicos de ácidos graxos e também o melhor rendimento. A transposição de escala para o caso da etapa de remoção de impurezas do biodiesel seguiu os preceitos básicos de projeto de unidades de adsorção, fundamentados em dados obtidos por testes em batelada.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As principais preocupações em relação ao desenvolvimento do presente trabalho foram: em um primeiro momento, experimentos foram realizados em nível de bancada no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais; em um segundo momento, após análise dos resultados obtidos em escala laboratorial, dados foram transpostos para escala piloto, de forma a permitir o desenvolvimento e a elaboração dos projetos (químico/mecânico) da unidade de simulação de processos industriais de produção de biodiesel por irradiação ultrassônica (Fig. 1).

A usina para simulação de processos industriais de produção de biodiesel por irradiação por ultrassom foi projetada e construída sobre um chassi estrutural móvel, dotado de encaixes para levantamento e rodízios.

Reator ultrassônico foi projetado e construído para realização dos experimentos de transesterificação de óleo vegetal assistida por ultrassom, conforme observado na Fig. 1. Apresentando potência de 600 W e frequência de 19 kHz, este foi projetado, fabricado e instalado na usina para produção de biodiesel por irradiação ultrassônica, para avaliação da alcoólise de óleo vegetal.

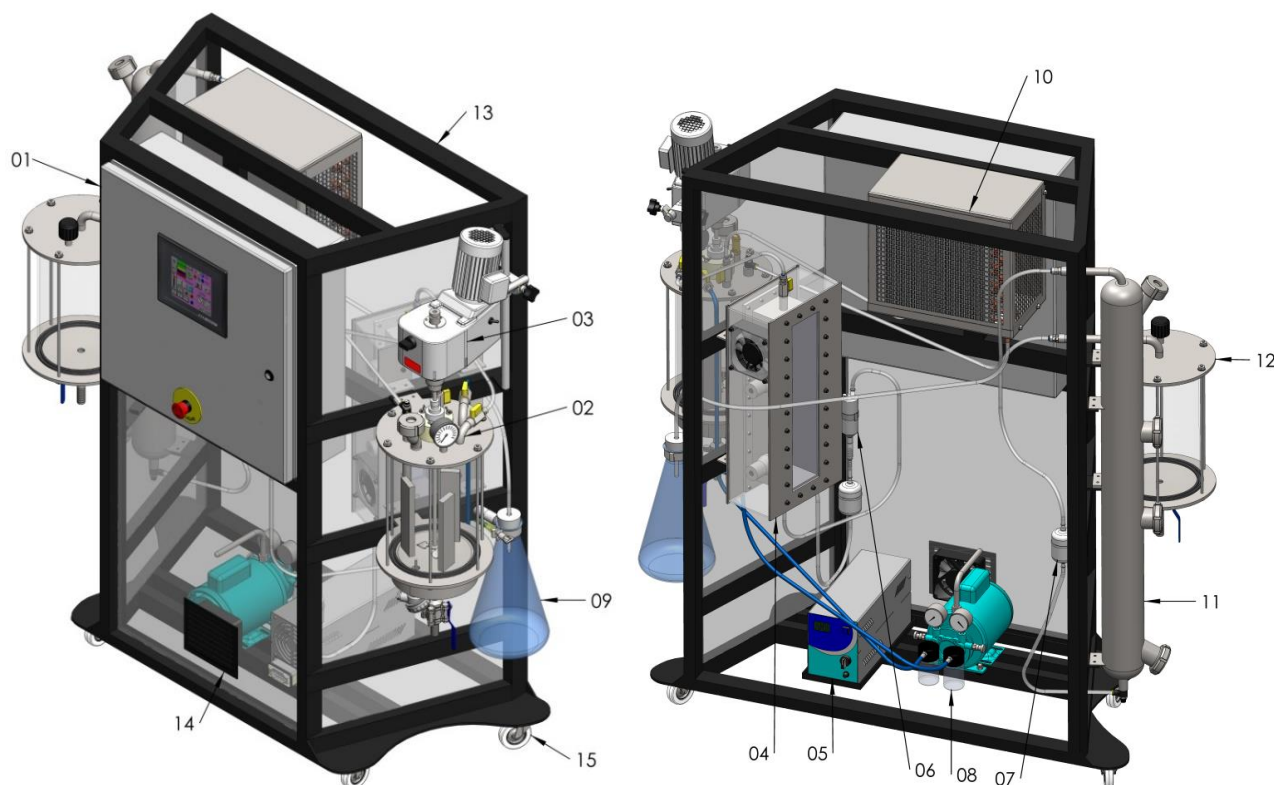


Figura 1. Vistas isométrica e posterior do módulo de produção de biodiesel.

Sobre tal estrutura foram construídos e organizados os equipamentos e utilidades, a saber:

- (1) painel elétrico de controle central;
- (2) primeiro reator multifuncional;
- (3) agitador mecânico com hélice naval;
- (4) segundo reator por irradiação ultrassônica;
- (5) gerador de ultrassom (600 Watts);
- (6) bomba de combustível;
- (7) filtro de combustível;

- (8) bomba de vácuo e ar comprimido;
- (9) reservatório de álcool;
- (10) trocador de calor (condensador);
- (11) coluna de purificação a seco ("dry wash");
- (12) reservatório de biodiesel;
- (13) plataforma estrutural móvel;
- (14) sistema de exaustão;
- (15) rodízios.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

De maneira a validar o modelo em escala reduzida de usina de biodiesel e, conseqüentemente, comprovar a eficácia dos projetos mecânico e químico do equipamento, uma reação completa de produção de biodiesel foi realizada a partir de óleo de soja refinado (4,5 litros), álcool metílico anidro – razão molar (6:1) – e metilato de sódio na proporção de 0,6% em relação à massa de óleo.

Os resultados da análise do biodiesel produzido na usina supracitada são apresentados na Tabela 1, e se encontram em conformidade com os parâmetros definidos pela resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 (ANP, 2014).

Tabela 1. Resultados obtidos na análise do biodiesel produzido na usina de simulação.

Laboratório ASG do Brasil - Certificado N° 184579 Identificação da amostra: éster metílico de soja			
Parâmetros	Limite	Result.	Unidade
Aspecto	LII	LII*	-
Massa Específica a 20 °C	850-900	880,9**	kg/m³
Visc. Cinemática a 40 °C	3,0-6,0	4,4846	mm²/s
Teor de Água (máx.)	200	229,7	mg/kg
Contaminação Total (máx.)	24	8	mg/kg
Ponto de Fulgor (mín.)	100,0	176	°C
Teor de Éster (mín.)	96,5	>99	% (m/m)
Resíduo de Carbono (máx.)	0,050	0,01	% (m/m)
Cinzas Sulfatadas (máx.)	0,020	0,01	% (m/m)
Enxofre Total (máx.)	10	9,3	mg/kg
Sódio + Potássio (máx.)	5	0,5	mg/kg
Cálcio + Magnésio (máx.)	5	<0,5	mg/kg
Fósforo (máx.)	10	<0,5	mg/kg
Corrosiv. ao Cobre (máx.)	1	1	corrosão
Número de Cetano	Anotar	51,5	-
Ponto de entupimento	8	-9	°C
Índice de Acidez (máx.)	0,50	0,134	mg KOH/g
Glicerina Livre (máx.)	0,02	<0,010	% (m/m)
Monoglicerídeos	0,80	0,207	% (m/m)
Diglicerídeos	0,20	0,048	% (m/m)
Triglicerídeos	0,20	0,020	% (m/m)
Glicerina Total (máx.)	0,25	0,067	% (m/m)
Metanol (máx.)	0,20	<0,01	% (m/m)
Índice de Iodo	Anotar	131	g/100g
Est. à Oxidação (mín.)	6	23,1	horas

* Límpido e isento de impurezas a 26,0 °C

** Temperatura de ensaio = 26,0 °C



Figura 2. Planta piloto de biodiesel dotada de reator ultrassônico.

Os experimentos de transesterificação de óleo de soja refinado, em que se utilizou catalisador homogêneo básico (NaOCH₃), tiveram como principal objetivo, a comprovação da eficácia tanto do reator ultrassônico com transdutores piezelétricos (19 kHz, 600 W), quanto da usina para simulação de processos industriais de produção de biodiesel, projetados e construídos durante a realização do presente trabalho. A comparação dos resultados alcançados na síntese de biodiesel irradiada por ultrassom com o processo convencional por agitação mecânica, são de fundamental importância para a conclusão do trabalho. A Figura 2 apresenta foto da Usina Modular com capacidade de 8 mil litros de biodiesel mensais.

Os resultados apresentados nas Figs. 3 e 4 representam a evolução dos rendimentos em éster ao longo do tempo das amostras analisadas por infravermelho próximo.

A Figura 3 apresenta concentrações de éster das amostras de biodiesel produzido por processo convencional (agitação mecânica a 1900 rpm), após purificação a seco da fase éster, para razões molares álcool:óleo de (a) 4:1, (b) 5:1, (c) 6:1, e concentrações de catalisador de 0,3%, 0,45% e 0,6%, respectivamente.

É observado (Fig. 3a) que a concentração de éster irá atingir o limite aceitável apenas em tempos reacionais superiores a 50 minutos e porcentagem de catalisador de 0,6% (m/m) para razão molar álcool:óleo de 4:1. Para razão molar álcool:óleo de 5:1 (Fig. 3b), a concentração de éster atingirá o limite mínimo aceitável em tempos reacionais superiores a 50 minutos para porcentagem de catalisador de 0,45% (m/m), e tempos superiores a 20 minutos para porcentagem de catalisador de 0,6% (m/m). Para razão molar álcool:óleo de 6:1 (Fig. 3c), a concentração de éster irá atingir o limite aceitável em tempos reacionais superiores a 30 minutos para porcentagem de catalisador de 0,45% (m/m), e em tempos reacionais superiores a 15 minutos para porcentagem de catalisador de 0,6% (m/m). Nas condições estabelecidas para reação de controle (razão molar álcool:óleo de 6:1 e concentração de catalisador de 0,6%), utilizando o reator convencional desenvolvido para o presente trabalho, um tempo de reação entre 30 e 40 minutos seria suficiente para produzir um biodiesel em total conformidade com os padrões internacionais.

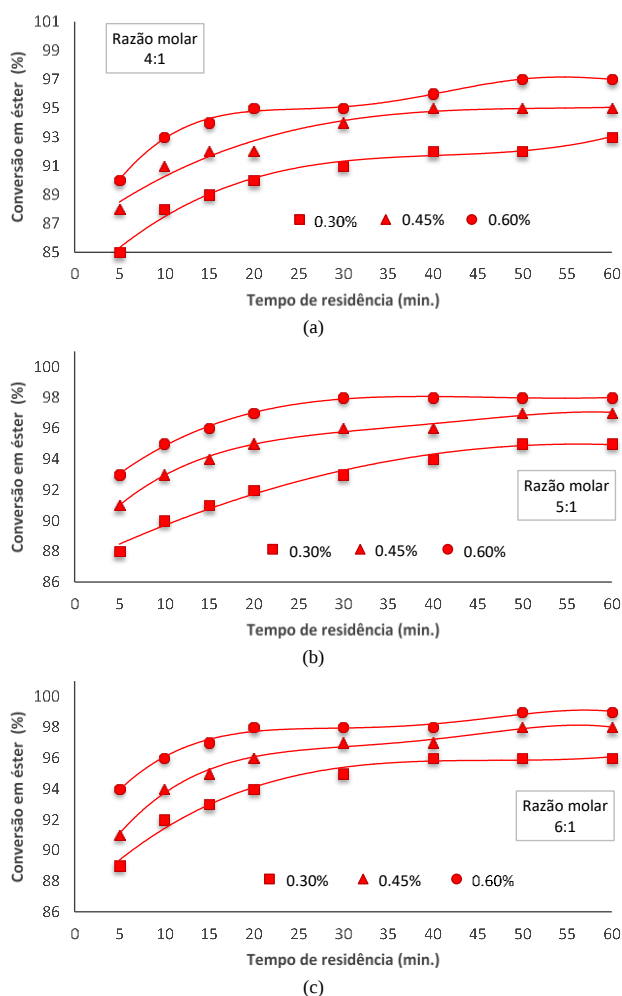


Figura 3. Cinética da reação de catálise homogênea básica por agitação mecânica.

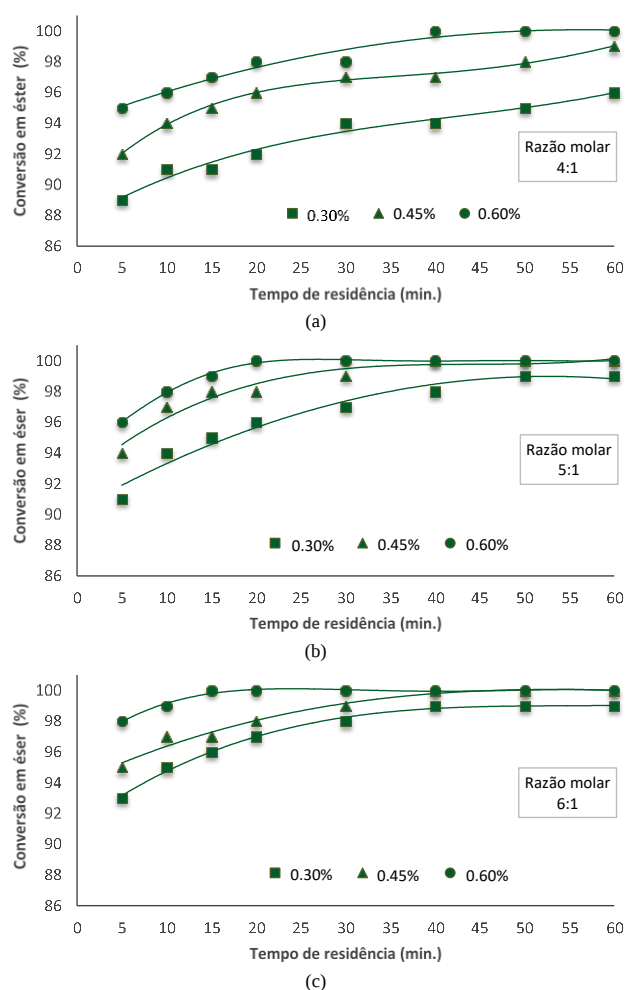


Figura 4. Cinética da reação de catálise homogênea básica irradiada por ultrassom.

Os resultados para concentrações de éster obtidos a partir da produção de biodiesel por irradiação ultrassônica, utilizando o reator com transdutores piezelétricos (19 kHz – 600 W) são apresentados na Fig. 4. Novamente, os efeitos relacionados à evolução no tempo reacional, aumento da concentração de catalisador e da razão molar álcool:óleo, se apresentam em conformidade com os relatos da literatura para as reações de transesterificação assistida por ultrassom, ou seja, a concentração de éster na fase biodiesel irá aumentar. Torna-se claro (Fig. 4) que as concentrações de éster atingiram ou ultrapassaram os limites estabelecidos pelas normas internacionais em tempos reacionais superiores a 10 minutos para as três diferentes razões molares álcool:óleo e concentração de catalisador igual a 0,6% (m/m). Para porcentagens de catalisador de 0,3 e 0,45% (m/m), tempos reacionais superiores a 40 e 15 minutos, respectivamente, seriam necessários para atingir os limites aceitáveis de teores de éster para razão molar álcool:óleo de 5:1 (Fig. 4b). Tempos de reação superiores a 20 e 10 minutos seriam necessários para atender os padrões internacionais em concentrações de catalisador de 0,3 e 0,45%, respectivamente, e razão molar álcool:óleo de 6:1 (Fig. 4c). A redução total no tempo da reação

empregando reatores por irradiação ultrassônica, em comparação aos processos convencionais, pode variar entre 10 a 40 minutos, dependendo do conjunto de condições operacionais empregado.

4. CONCLUSÃO

A unidade modular de produção de biodiesel (Fig. 1) capaz de operar com um reator convencional por agitação mecânica e um inovador reator de fluxo contínuo por irradiação ultrassônica foi projetada e operada com sucesso. A unidade emprega um sistema de lavagem a seco para a purificação final da fase biodiesel, eliminando a necessidade de utilização de água e, conseqüentemente, sem geração de qualquer água residual no processo produtivo. Padrões internacionais de qualidade do biodiesel foram utilizados como critério de avaliação de desempenho da unidade projetada. Ambos os tipos de processamento foram demonstrados capazes de atender os limites exigidos para o teor de éster na fase biodiesel após a purificação. O uso de ultrassom para intensificar a síntese permitiu a redução no excesso de álcool adicionado na etapa reacional em até 50%, sem qualquer efeito significativo sobre a qualidade do biodiesel produzido. A utilização de razões molares álcool:óleo de 4:1 e 5:1 foi demonstrada viável para produção de biodiesel compatíveis com o padrão, se os tempos reacionais de 30 a 50 minutos forem admitidos para o caso do reator por irradiação ultrassônica. Em geral, observaram-se economias de cerca de 25% na utilização de catalisador (homogêneo básico) para o processo assistido por ultrassom em comparação com o convencional (agitação mecânica). Os tempos de reação de menos de 5 minutos foram demonstrados viáveis para razões molares metanol:óleo de 6:1 e concentração de catalisador (metilato de sódio) de 0,6% (m/m). O consumo de energia para o processo ultrassônico foi estimado em aproximadamente cinco vezes inferior em comparação ao processo convencional.

Propostas de transposição de escala de laboratório para escalas de produção em miniusinas e usinas industriais foram efetuadas para o sistema (tipo de catalisador/tipo de reator) que apresentar o melhor desempenho para conversão de óleos em ésteres alquílicos de ácidos graxos, e também o melhor rendimento. A transposição de escala para o caso da etapa de remoção de impurezas do biodiesel seguiu os preceitos básicos de projeto de unidades de adsorção, fundamentados em dados obtidos em testes por batelada. No que diz respeito à aplicação industrial do reator ultrassônico, e avaliando seu design robusto, o aspecto considerado mais importante na transposição de escala foi a garantia da homogeneidade da atividade da cavitação ultrassônica em todo o volume de trabalho do reator. Testes preliminares foram realizados para o desenvolvimento dos equipamentos de irradiação por ultrassom e, posteriormente, adequações foram realizadas para aplicação em processo de pequena escala de produção de biodiesel em uma Usina Piloto de Produção de Biodiesel (Fig. 2).

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade de Itaúna pelo apoio no desenvolvimento das pesquisas, ao GTA – Grupo de Pesquisa em Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais.

6. REFERÊNCIAS

- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, “Resolução ANP nº 45, de 25/08/2014” (Última visita, janeiro de 2017). Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- Chand *et al.*, “Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics”, *Energy & Fuels* 24 (2010), pp. 2010-2015.
- Dalai, A.K., Issariyakul, T., Baroi, C., “Catalysis for Alternative Energy Generation. Chapter 6: Biodiesel production using homogeneous and heterogeneous catalysts: A review”, Springer, 2012, pp. 237-262.
- Islam, A. *et al.*, “Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 88 (2014), pp. 1200-1218.
- Issariyakul, T., Dalai, A.K., “Biodiesel from vegetable oils”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), pp. 446-471.
- Ji *et al.*, “Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation”, *Ultrasonics* 44 (2006), pp. 411-414.
- Mythili, R., *et al.*, “Production characterization and efficiency of biodiesel: a review”, *International Journal of Energy Research* 38 (2014), pp. 1233-1259.
- Stavarache *et al.*, “Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy”, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005), pp. 367-372.
- Veljkovic, V.B., Avramovic, J.M., Stamenkovic, O.S., “Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), pp. 1193-1209.

7. RESPONSABILIDADE AUTURAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

PILOT SCALE BIODIESEL PRODUCTION OPTIMIZATION PROCESS THROUGH AN INNOVATIVE ROUTE USING ULTRASONIC IRRADIATION

Alex Nogueira Brasil, brasil@bchem.com.br^{1, 2,3}

Letícia Maria Garcia Campos, leticia campos@bchem.com.br^{2,3}

Édipo Filipe Souza e Silva, edipo@bchem.com.br³

Leandro Soares de Oliveira, leandro@demec.ufmg.br¹

¹UFMG - Departamento de Engenharia Mecânica, Av. Antônio Carlos, 6627 - CEP 31270-901 - Belo Horizonte/MG.

²Universidade de Itaúna - Faculdade de Engenharia, Rodovia MG 431- km 45 - Itaúna/MG - CEP: 35.680-142.

³BChem Biocombustíveis, Dr. Augusto Gonçalves, 320/202 - Itaúna/MG - CEP: 35.680-054.

Abstract. *Worldwide, many studies have been undertaken in the pursuit of renewable forms of energy, biofuels, which are efficient in their production processes, present positive energy balance and are environmentally friendly. Brazil, like other nations of the world, is engaged in this type of research and, among the mitigating actions that have already been taken in regard to environmental issues, is the formulation and implementation of public policies to encourage use of biofuels towards a gradual reduction in fossil fuel use. The industrial processes of biodiesel production most commonly employed are based on the transesterification of vegetable oils and animal fats with methanol or ethanol as esterification agent and homogeneous catalysts, especially the strongly alkaline such as sodium or potassium hydroxide and sodium methoxide. Among the recent advances in the transesterification processes, those employing ultrasound stand out for effective improvement in the process, both in terms of degrees of conversions and reducing reaction time and energy consumption. This work aims to contribute to the sustainable development of the biodiesel production process by developing innovative technologies for biodiesel production using ultrasound irradiation. The designed ultrasonic reactor provided a greater interaction between the phases, with consequent increase in ester yield, reduction in reaction time and reagent consumption and, consequently, energy savings.*

Keywords: *biodiesel, ultrasound, transesterification, modular plant.*