

SIMULAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Cláudia Bezerra Silva¹; Claudemi Alves Nascimento², José Jailson Nicácio Alves³, Bianca Viana de Sousa⁴

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - claudia.silva@eq.ufcg.edu.br

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - claudemi.alves@eq.ufcg.edu.br

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - jailson@deq.ufcg.edu.br

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - biancavianaeg@gmail.com

RESUMO

Diante da grande demanda de combustíveis e devido as contribuições negativas ao meio ambiente ocasionadas por combustíveis fósseis, surge o biodiesel como uma alternativa ecologicamente viável. Ele pode ser obtido a partir de resíduos de óleos vegetais, óleos vegetais virgens ou gorduras animais. Diversos fatores podem ser analisados para melhoria de sua produção, os principais são: temperatura, velocidade de reação, constantes de equilíbrio e concentração dos reagentes. A modelagem cinética da reação e sua posterior simulação se torna uma forma eficiente de análise para todos esses e ainda outros parâmetros de estudo. Sendo assim, fez-se simulações no software MATLAB de dois modelos cinéticos da reação de obtenção do biodiesel retirados da literatura, e avaliou-se como a temperatura influenciou nas concentrações finais do biodiesel, glicerol e sabão formado ao longo da reação. Verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu um aumento na velocidade de formação do biodiesel para os dois modelos simulados, já para o glicerol, o comportamento diferiu nos dois modelos.

Palavras chave: modelagem, simulação, biodiesel, temperatura.

1. INTRODUÇÃO

Sabendo que a necessidade energética a nível global se mostra totalmente vigente, a utilização de diversos segmentos de combustíveis fósseis como óleo, gás e carvão tem se tornado indispensável [DOMINGOS, 2010].

A respeito do uso em larga escala desses combustíveis, devem ser considerados

dois pontos: tem surgido a necessidade da aplicação de fontes alternativas para produzir combustíveis, pois a demanda tem se tornado maior do que a quantidade de matéria prima. Depois, deve-se levar em consideração que, o uso desses combustíveis fósseis tem impactado negativamente o meio ambiente [DOMINGOS, 2010].

Nesse contexto, surgem os biocombustíveis como solução para boa parte dos problemas ambientais [TURNER, 2005].

O biodiesel tem se tornado uma ótima alternativa ao diesel de petróleo. Ele é composto por alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivando de óleos vegetais (podendo ser óleos vegetais virgens ou resíduos de óleos vegetais) ou gorduras animais [TURNER, 2005].

Existem muitas pesquisas que demonstram o baixo impacto ambiental decorrente do uso de biodiesel. Um dos fatores mais ilustrados é a baixa emissão de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), materiais particulados (MP) e dióxidos de enxofres (SO_x). Alguns estudos realizados em países como Alemanha, Áustria, França, Suécia, Itália e Estados Unidos chegam a mostrar que os motores que funcionam com biodiesel geralmente se processam com um menor número de emissões de poluentes [SCHARMER, 2001].

Existem várias formas de obtenção do biodiesel, entretanto, comumente emprega-se a transesterificação dos triglicerídeos, onde um tri-éster converte-se em 3 ésteres individuais, e a esterificação dos ácidos graxos livres, onde um éster é formado. As transesterificações podem ser catalisadas por base, ácido ou por enzimas [TURNER, 2005].

A temperatura é um fator importante a ser considerado na reação, pois na maioria das vezes ela aumenta a conversão de biodiesel. O aumento da temperatura diminui a viscosidade dos líquidos, facilitando a transferência de massa entre os componentes. Entretanto, não se deve ultrapassar a temperatura de ebulição dos reagentes, bem como evitar temperaturas elevadas em demasia, pois isso pode proceder com a formação de sabões [MA e HANNA, 1999].

O estudo da modelagem cinética para a reação do biodiesel é uma ferramenta importante. Depois de realizadas as definições matemáticas pertinentes, pode ser útil para verificar diversos fatores influentes da reação. Toda a cinética pode ser descrita através de equações diferenciais, formando um sistema, capaz de descrever o comportamento de reagentes e produtos no curso reacional. Através de simplificações matemáticas posteriores, podem ser resolvidas mais facilmente com o auxílio de diversos softwares.

O objetivo deste trabalho é analisar a partir de modelagens obtidas da literatura e simulações numéricas realizadas no software MATLAB, a influência que a temperatura exerce sobre o processo de produção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Dois modelos cinéticos da reação de transesterificação do biodiesel foram simulados, ambos se tratam de reações com catálise homogênea.

O primeiro modelo cinético foi baseado no trabalho de Stamenkovic et al. [2008], onde considera-se a cinética da reação de transesterificação completa, incluindo as reações diretas e inversas.

As equações diferenciais (1) a (6) representam o comportamento de somente 6 componentes envolvidos na reação: Triglicerídeos (TG), diglicerídeos (DG), monoglicerídeos (MG), glicerol (G), metanol (Me) e ésteres/biodiesel (E).

$$\frac{dTG}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{Me} + k_{1r} C_{DG} C_E$$

[1]

$$\frac{dMe}{dt} = -k_1 C_{TG} C_{Me} + k_1 C_{DG} C_E - k_2 C_{DG} C_{Me} + k_{2r} C_{MG} C_E - k_3 C_{MG} C_{Me} + k_{3r} C_{GL} C_E$$

[2]

$$\frac{dDG}{dt} = k_1 C_{TG} C_{Me} - k_1 C_{DG} C_E - k_2 C_{DG} C_{Me} + k_{2r} C_{MG} C_E$$

[3]

$$\frac{dMG}{dt} = k_2 C_{DG} C_{Me} - k_{2r} C_{MG} C_E + k_3 C_{MG} C_{Me} + k_{3r} C_{GL} C_E$$

[4]

$$\frac{dE}{dt} = k_1 C_{TG} C_{Me} - k_1 C_{DG} C_E + k_2 C_{DG} C_{Me} - k_{2r} C_{MG} C_E + k_3 C_{MG} C_{Me} - k_{3r} C_{GL} C_E$$

[5]

$$\frac{dGL}{dt} = k_3 C_{MG} C_{Me} - k_{3r} C_{GL} C_E$$

[6]

Utilizou-se a equação de Arrhenius 7 para o cálculo das constantes de velocidade ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) de cada reação.

$$k = A \exp\left\{ \frac{-E_a}{RT} \right\} \quad [7]$$

Onde A é o fator pré-exponencial ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), E_a a energia de ativação ($J \cdot mol^{-1}$), R a constante dos gases ideais ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e T a temperatura (K).

Os valores das constantes A e E_a utilizadas correspondem ao trabalho de Nouredini e Zhu [1997], que utilizou o óleo de soja com metanol, em uma razão molar de 1:6 de óleo:álcool, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador.

O segundo modelo cinético utilizado foi proposto por Komers et al. [2002], que propõe duas etapas reacionais: a primeira é a



metanólise do óleo em metil ésteres (biodiesel) e a segunda é a saponificação (formação de sabão (A)).

As equações diferenciais (8) a (13) representam o comportamento dos 8 componentes envolvidos: TG, DG, MG, G, OH, álcool (ROH), E e A.

[8]

$$\frac{-dTG}{dt} = b.OH.(k'_2.TG.OH - k'_{2r}.DG.E) + a.OH.k_9.TG$$

$$\frac{-dDG}{dt} = b.OH.(-k'_2.TG.ROH + k'_{2r}.DG.E) + k'_4.DG.ROH - k'_{4r}.MG.E) + a.OH.(-k_9.TG + k_{10}.DG)$$

$$\frac{-dMG}{dt} = b.OH.(-k'_4.DG.ROH + k'_{4r}.MG.E) + k'_6.MG.ROH - k'_{6r}.G.E) + a.OH.(-k_{10}.DG + k_{11}.MG)$$

$$\frac{-dG}{dt} = b.OH.(k'_6.MG.ROH + k'_{6r}.G.E) + a.OH.k_{11}.MG$$

[12]

$$\frac{-dROH}{dt} = \frac{dE}{dt} = b.OH.(k'_2.TG.ROH - k'_{2r}.DG.E + k'_4.DG.ROH - k'_{4r}.MG.E + k'_6.MG.ROH - k'_{6r}.G.E - k_8.E)$$

$$\frac{-dOH}{dt} = \frac{dA}{dt} = b.OH.k'_6.E + a.OH.(k_9.TG + k_{10}.DG + k_{11}.MG)$$

[13]

No trabalho de Komers et al. [2002] elimina-se pequenos termos e substitui-se as relações de equilíbrio pela equação da taxa para cada espécie, normalizando as espécies restantes pelas concentrações iniciais de triglicerídeos e de álcool.

Para esse modelo, os valores de A e E_a utilizadas para o cálculo das constantes de velocidade correspondem ao trabalho de Mittelbach [1990], que fez uso do óleo de canola com metanol, catalisado por hidróxido de potássio.

Para os dois modelos, foram avaliadas as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C.

Para solucionar os sistemas de equações diferenciais, utilizou-se a rotina computacional “ODE 45” presente no software MATLAB.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 são referentes aos dados obtidos na simulação para o primeiro modelo cinético, que representam o comportamento da concentração (mol.m⁻³) em relação ao tempo (s) do biodiesel e do glicerol, respectivamente. Já a figura 3 apresenta o comportamento de todos os componentes da reação para o mesmo modelo cinético a 45 °C (temperatura no qual normalmente se processa a produção de biodiesel).



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

As Figuras 4 ,5 e 6 são referentes aos dados obtidos na simulação para o segundo modelo cinético (observe que os eixos y dessas figuras correspondem as concentrações normalizadas, e não molar como nas Figuras 1, 2 e 3).

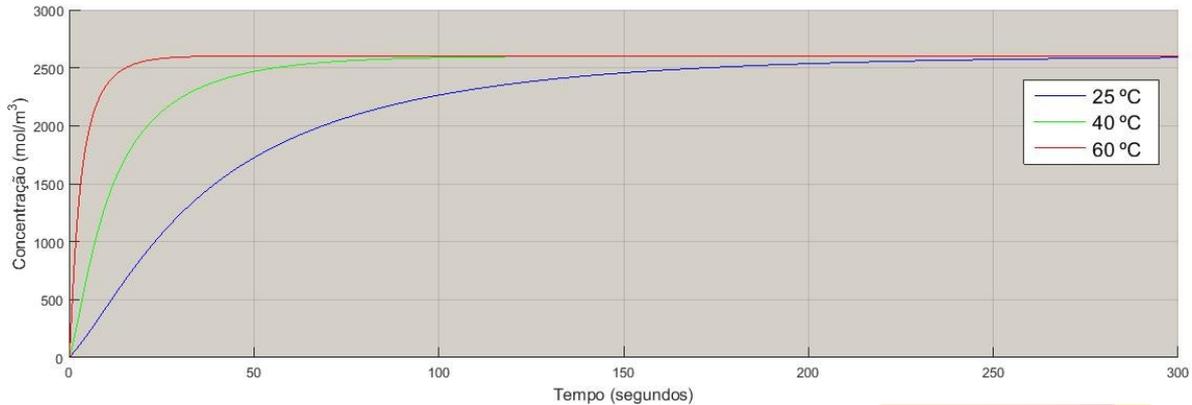


Figura 1: Concentração de Biodiesel em relação ao tempo para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C (Modelo cinético 1).

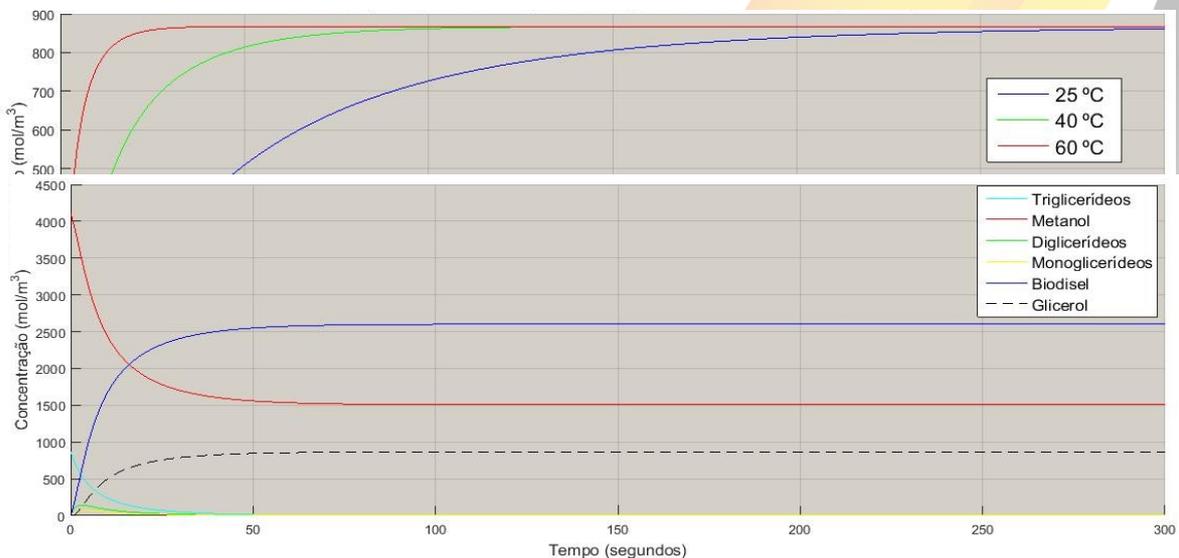


Figura 2: Concentração de Glicerol em relação ao tempo para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C (Modelo cinético 1).

Figura 3: Concentração de reagentes e produtos envolvidos na reação em relação ao tempo a 45,5 °C (Modelo cinético 1).



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

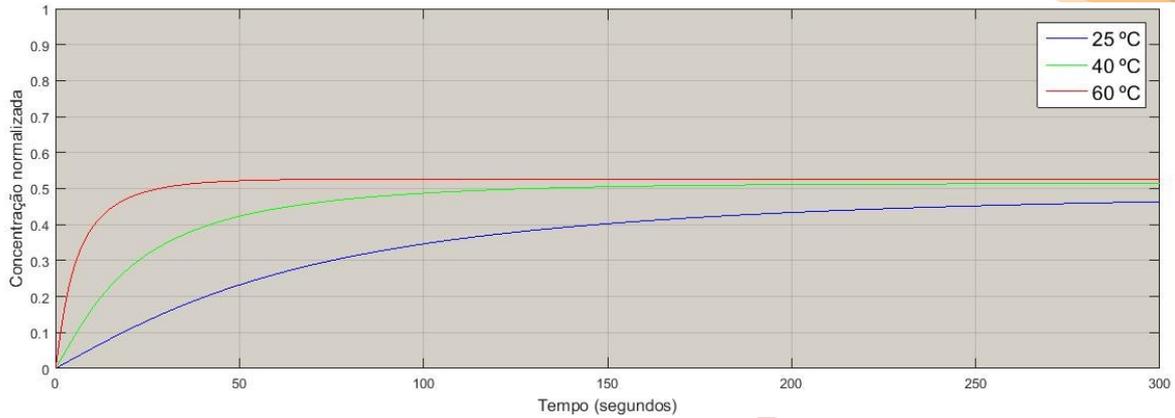


Figura 4: Concentração de Biodiesel em relação ao tempo para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C (Modelo cinético 2).

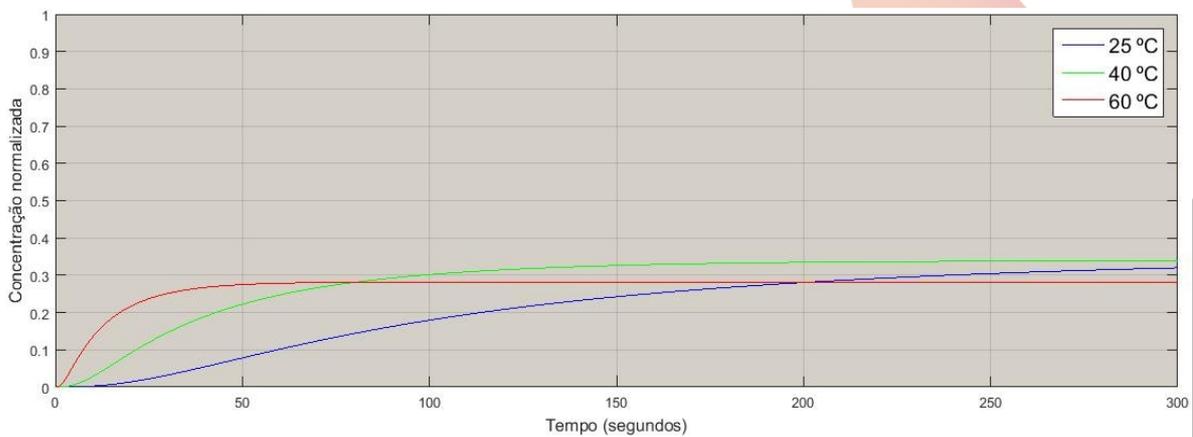


Figura 5: Concentração de Glicerol em relação ao tempo para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C (Modelo cinético 2).

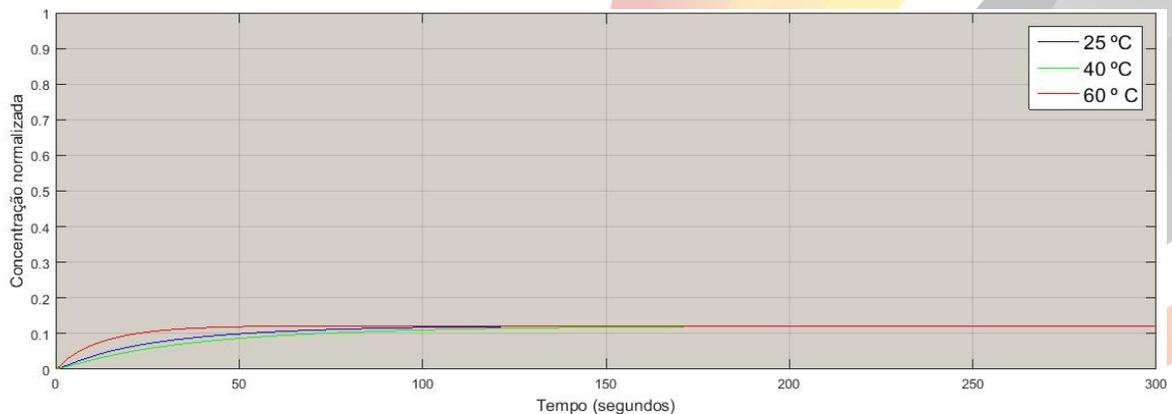


Figura 6: Concentração de Sabão em relação ao tempo para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C (Modelo cinético 2).

Analisando a Figura 1, é possível perceber que, à medida que aumentamos a temperatura da reação, diminuimos o tempo para a formação do biodiesel. Essa observação se torna um parâmetro importante para validar a simulação realizada, tendo em vista que as constantes cinéticas reacionais calculadas pela equação de Arrhenius aumentam com o aumento da temperatura e favorece a formação dos produtos finais da reação.

A Figura 2 nos mostra que o tempo necessário para que a concentração do Glicerol se estabilize também diminui com o aumento da temperatura. Essa consideração pode ser validada levando em consideração a cinética reacional utilizada na simulação, que tem como produtos da última reação direta tanto as moléculas de ésteres como as de glicerol. Então, se a temperatura favorece o aumento na constante reacional, é esperado que além do biodiesel, também se tenha um aumento nas concentrações de glicerol.

A Figura 3 serve como parâmetro de avaliação do primeiro modelo cinético simulado. Onde é possível comprovar que as concentrações de TG e Me diminuem ao decorrer do tempo para formar DG e MG (observa-se que inicialmente as suas curvas tem um aumento), esses por sua vez, são consumidos nas próximas etapas da reação

para a formação de GL e de biodiesel (ambos aumentam no decorrer do tempo).

Ao analisarmos a Figura 4, observamos não somente que o tempo para que a concentração de biodiesel formado se estabilize seja menor a medida que a temperatura aumenta, mas também que o valor da relativo as concentrações apresentam um aumento. Fato que não foi observado nos resultados para as simulações com o modelo cinético 1 das Figuras 1 e 2 (as concentrações se equivalem quando o tempo reacional aumenta). Essa diferença entre os dois resultados pode ser explicada pela diferença entre as duas cinéticas utilizadas, onde o modelo cinético 2 representa a reação com mais detalhes, tendo em vista a predição da formação do sabão ao longo do curso reacional.

No que se refere a formação do glicerol, comparando a Figura 5 com a Figura 2, é possível perceber que o segundo modelo apresentou um comportamento inverso ao do primeiro modelo cinético. O aumento da temperatura fez com que a concentração do glicerol decaísse. Esse fato pode ser explicado novamente pelas diferenças dos modelos cinéticos, onde no segundo o glicerol não somente é formado, mas também consumido em outras etapas da reação.

Um dos fatores de grande importância na análise da reação do biodiesel é a formação do sabão, e pela Figura 6, é possível observar que para esse caso específico (temperaturas amenas), o aumento da temperatura não teve influência na formação do sabão, visto que, para todas as temperaturas simuladas as concentrações finais se mantiveram iguais.

4. CONCLUSÕES

Tendo em vista a necessidade de se aperfeiçoar o processo de produção do biodiesel, é de grande importância o estudo dos fatores que influenciam na sua reação através de simulações computacionais dos modelos cinéticos. Com as simulações realizadas, foi possível observar como a variável temperatura atua nas conversões finais dos produtos, de modo que, observou-se em ambas as modelagens cinéticas, que o aumento da temperatura do processo acarreta a redução no tempo de produção do biodiesel, e somente em um dos modelos simulados a concentração do biodiesel aumentou, caracterizando um fator positivo para o processo. Dessa forma, a avaliação de qual temperatura será melhor para o processo irá depender de fatores que vão além das concentrações de produtos desejáveis obtidas, pois tem-se que levar em

consideração o gasto energético envolvido para se processar a reação a temperaturas tão elevadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

KOMERS, K.; SKOPAL, F.; STLOUKAL, R.; MACHEK, J. **Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production**. Eur. J. Lipid Sci. Technol. v. 104, p.728–737, 2002.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, v. 70, p.1-15, 1999.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. **Kinetics of Transesterification of Soybean Oil**. Biocatalysis Articles, v.74, n.11, p.1457-1463, 1997.

SCHARMER, K. **Biodiesel: energy and environmental evaluation**. Bonn: UFOP, 2001.

STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z.
B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B.;
SKALA, D. U. **Kinetics of sunflower oil
methanolysis at low temperatures.**
Bioresource Technology, v. 99, p.1131-1140,
2008.

TURNER, T. L. **Modeling and Simulation
of Reaction Kinetics for Biodiesel
Production.** A thesis submitted to the
Graduate Faculty of North Carolina State
University, Raleigh, NC, 2005.

