

# ESTUDO DO EQUILÍBRIO ENTRE FASES E DA CINÉTICA NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Bruno Kohlemann Tanque<sup>1</sup>, Luis Fernando Novazzi<sup>2</sup>  
<sup>1,2</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI  
 e-mail: bruno.kohlemann@gmail.com; lnovazzi@fei.edu.br

**Resumo:** O projeto teve como objetivo estudar o equilíbrio de fases durante a reação de transesterificação de metanol e óleo de soja. O equilíbrio de fases nesse sistema foi avaliado em *Aspen Plus*, utilizando interface criada com o *Matlab*. Para a cinética da reação, tomou-se um modelo da literatura, no qual se levou em conta a presença de mono e diglicerídeos, em reações elementares e de segunda ordem. Os resultados mostraram que a conversão da reação de transesterificação é positivamente impactada tanto pelo excesso de metanol como presença de cossolvente.

## 1. Introdução

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de uma matéria prima lipídica renovável, como óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel apresenta características semelhantes ao óleo diesel, podendo ser utilizado como uma mistura óleo diesel/biodiesel. Além de renovável o biodiesel também apresenta como vantagem uma alta biodegradabilidade, não toxicidade, o fato de ser livre de enxofre e aromáticos e redução de emissão de gases de efeito estufa [1].

Sua produção é feita através da reação de transesterificação, que envolve a reação entre triglicerídeos (o principal constituinte de óleos vegetais e gordura animal) e álcoois de cadeia curta, visando a obtenção de alquil ésteres. Na reação de transesterificação, as fases alcoólica e oleosa são insolúveis afetando assim a taxa de transferência de massa, o que proporciona uma baixa velocidade de reação [2].

Tendo isso em vista, maneiras adicionais de melhorar a solubilidade, como por exemplo o uso de cossolventes tem sido constantemente pesquisado. Cossolventes podem aumentar a solubilidade mútua do álcool e do óleo, obtendo um poder de dissolução muito além daquele de cada solvente se tratado isoladamente e a temperaturas de reação mais baixas. Em sua maioria são fáceis de serem recuperados e reutilizados, diminuem drasticamente o tempo de reação devido a maior miscibilidade entre as fases [3] e [4].

## 2. Metodologia

A simulação dinâmica do processo de produção do biodiesel foi realizada com o auxílio dos softwares *Matlab* e *Aspen*, a fim de se contemplar a cinética e o equilíbrio entre fases. A interação dos softwares foi feita através da criação de uma interface *Aspen - Matlab* mediante programação em *Matlab*, onde o *Matlab* era responsável por inserir os dados de entrada no *Aspen* e exportar os dados de saída do *Aspen* para o *Matlab*.

Para simulação do equilíbrio de fases desse sistema utilizou-se o software *Aspen Plus* e modelo termodinâmico UNIFAC-LLE na previsão do equilíbrio líquido - líquido, pois o sistema é ligeiramente polar, opera a condições atmosféricas e os parâmetros de interação entre os componentes não são conhecidos.

A cinética da transesterificação para a produção do biodiesel (FAME) se baseia em três reações reversíveis consecutivas e elementares, indicadas na Figura 1, em que o triglicerídeo (TG) é convertido em diglicerídeo (DG), monoglicerídeo (MG) e glicerol (G). Já que essas reações são elementares, elas são de segunda ordem tanto no sentido direto como no reverso [3].

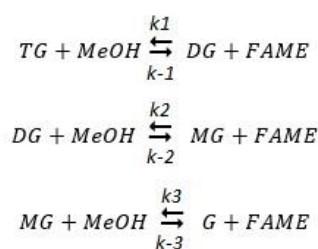


Figura 1 – Reações do modelo cinético

O conjunto de equações diferenciais foi resolvido em *Matlab*, utilizando-se o método de Euler explícito. Conforme esse sistema foi resolvido, também foi levado em conta o equilíbrio de fases previsto pelo *Aspen Plus*.

Em literatura as proporções molares típicas metanol/óleo para a transesterificação variam entre 3 para 1 até 9 para 1. Assim, essa foi a faixa estudada no trabalho. Além disso, também se avaliou a presença de 2-butanona para atuar como cossolvente no processo.

## 3. Resultados

A cinética da transesterificação do metanol com óleo de soja foi estudada na temperatura de 45 °C, juntamente com o equilíbrio de fases previsto pelo *Aspen*.

O grau de conversão  $X$  da reação deve ser calculado com base no reagente limitante, o óleo de soja (TG), de acordo com a Equação 1, na qual  $[TG]_0$  representa a concentração inicial de triglicerídeos e  $[TG]$  essa concentração para um dado tempo  $t$ .

$$X = ([TG]_0 - [TG]) / [TG]_0 \quad (1)$$

Os graus de conversão para 5 minutos de reação e a 45 °C são resumidos na Tabela 1, como uma função da proporção molar álcool/óleo e da presença ou não de cossolvente. Observa-se que o fato de haver cossolvente

no meio reacional proporciona uma ligeira melhora nos graus de conversão.

Tabela 1 - Efeito da proporção molar metanol/óleo e cossolvente sobre a conversão da reação.

Proporção molar	Cossolvente / %	X
3 / 1	0	0,36
6 / 1	0	0,42
9 / 1	0	0,43
6 / 1	10	0,44

Principalmente com a presença do cossolvente, é importante se analisar a composição de cada uma das fases, conforme ilustrado nas Figuras 2 e 3. A concentração do cossolvente é indicada pelo símbolo “MEK”, notando-se que cerca de 75% dele fica na fase pesada e os outros 25% na leve. Desse modo, o metanol acaba por ter maior compatibilidade com a fase leve, de característica apolar.

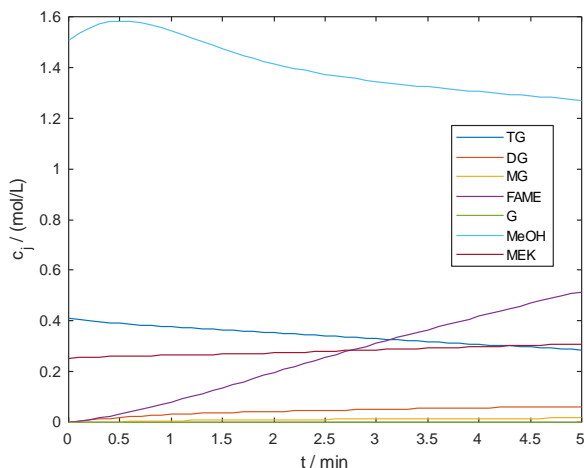


Figura 2 – Composição da fase leve para a reação conduzida a 45 °C, proporção metanol/ óleo de 6 para 1 e com cossolvente.

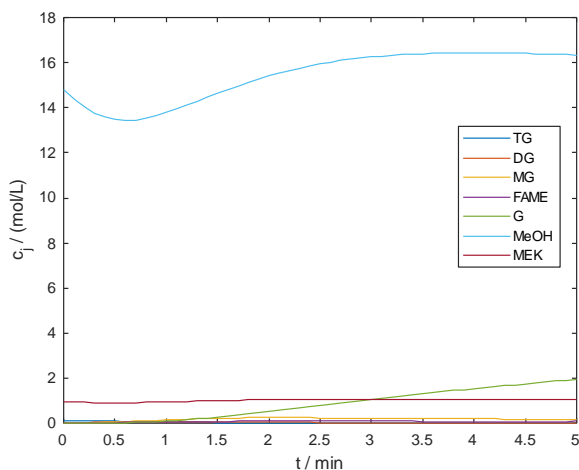


Figura 3 – Composição da fase pesada para a reação conduzida a 45 °C, proporção metanol/ óleo de 6 para 1 e com cossolvente.

Os resultados desse trabalho mostraram que o efeito de excesso de metanol ou a presença de cossolvente são interessantes para se aumentar o grau de conversão de reações de transesterificação. Contudo, deve-se levar em conta que esse excesso ou mesmo a presença de cossolvente promovem um aumento nos custos de separação. Desse modo, avaliações econômicas posteriores precisam ser conduzidas para se tomar uma decisão.

#### 4. Conclusões

Nesse trabalho concluiu-se que existe um importante equilíbrio de fases durante a reação de transesterificação entre óleo de soja e metanol. Essa avaliação foi feita tomando-se um modelo cinético da literatura e estudando-se em paralelo o equilíbrio de fases através de simulação. Há clara separação de fases, sendo a fase leve apolar e constituída primariamente pelos triglicerídeos não convertidos e ésteres metílicos.

Na fase pesada, de característica polar, concentraram-se o metanol não reagido e o glicerol formado.

Os resultados obtidos indicam que é vantajoso se utilizar excesso de metanol, que age como cossolvente, ou mesmo um cossolvente, como a 2-butano na, a qui avaliada. Nesse caso, o grau de conversão pode ser melhorado de um patamar de 36% até 45%, para 5 minutos de reação, o que é uma melhora bastante significativa.

#### 5. Referências

- [1] DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Conversion and Management, vol. 50, Pág. 14-34, 2009. ELSEVIER. Science Direct, 2009.
- [2] KNOTHE, G. et al. **Manual do biodiesel.** São Paulo, 2006. Editora Edgard Blucher, 2006.
- [3] SABZPOOSHAN, I.; ROOSTA, A. **Modeling the effects of cosolvents on biodiesel production.** Fuel, vol. 186, Pág. 779-786, 2016. ELSEVIER. Science Direct, 2016.
- [4] SÁNCHEZ, N.; PARDAL, A.; ENCINAR, J. M. **An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel.** Fuel, vol. 166, Pág. 51-58, 2016. ELSEVIER. Science Direct, 2016.

#### Agradecimentos

Aos meus amigos e familiares pelo apoio e incentivo em minha carreira acadêmica.

<sup>1</sup> 15.115.235-2. Aluno de IC do Centro Universitário FEI. PBIC-FEI. Projeto com vigência de 12/19 a 07/20.