

Análise Comparativa da Produção de Biodiesel em Biorreatores de Leito Fixo e Leito Fluidizado para Diversas Cinéticas de Reação

C. F. FÉLIX¹, S. A. V. MORALES¹

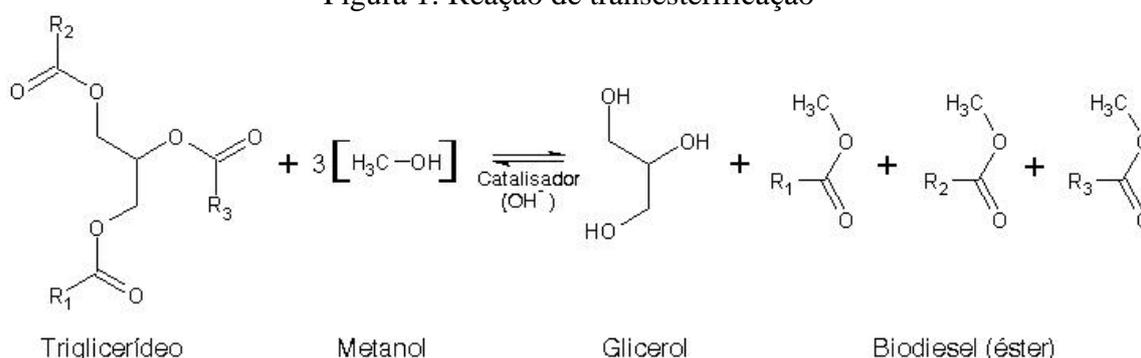
¹ Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia
 E-mail para contato: celso.felix93@gmail.com

RESUMO – Este trabalho apresenta um estudo comparativo da produção de biodiesel em enzimas lipases imobilizadas em biorreatores de leito fixo (PBR) e leito fluidizado (FBR). Especificamente, foi realizada a modelagem matemática da conversão do reagente – óleo de girassol, óleo de soja e metanol - em função da massa de biocatalisador, utilizando-se os parâmetros cinéticos disponíveis na literatura. As informações obtidas neste projeto permitirão estabelecer vantagens e limitações dos biorreatores PBR e FBR e otimizar seus parâmetros operacionais visando maximizar a produção de biodiesel.

1. APRESENTAÇÃO DO TEMA

O biodiesel é um tipo de combustível produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gordura animal ou óleo microbiano (FIDALGO, W. R. R., 2014). Usualmente substitui o óleo diesel em veículos automotivos, podendo ser empregado para geração de outro tipo de energia. A sua produção ocorre por meio da transesterificação, método esse largamente usado, em que os triacilgliceróis reagem com moléculas de álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), produzindo ésteres e glicerina, conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1: Reação de transesterificação



Atualmente, a produção industrial do biodiesel é realizada em reatores batelada via catálise ácida ou básica. Esse tipo de catálise fornece altos rendimentos, porém apresenta alguns problemas como o emprego de altas temperaturas, corrosão dos equipamentos e intensa energia envolvida. Logo, tem-se buscado novas rotas, sendo uma delas a catálise enzimática (AL ZUHAIR, S. 2005). Diversos trabalhos na literatura publicados nos últimos 20 anos afirmam que a catálise enzimática é uma alternativa promissora devido aos seus diversos pontos positivos, destacando a alta produção de biodiesel, operações em baixas temperaturas e a



possibilidade de reutilizar a enzima imobilizada. Entretanto, apresenta também pontos negativos, como o alto custo da enzima (QUINTELLA *et al*, 2009).

Recentemente, os avanços em técnicas de imobilização de lipases e de células íntegras têm aumentado a sua atividade enzimática e sua estabilidade operacional, permitindo sua reutilização em várias bateladas e também seu uso em reatores de leito fixo (PBR) e de leito fluidizado (FBR) para a produção contínua de biodiesel. A implementação da produção de biodiesel via catálise enzimática em escala industrial depende do correto projeto de biorreatores PBR e FBR, o qual deve atender a redução dos problemas de difusão e de escoamento, visando maximizar a atividade enzimática das lipases em função de parâmetros operacionais.

2. OBJETIVO

Determinar por meio de modelagem matemática a influência da inibição e inativação das enzimas na produção de biodiesel em biorreatores de leito fixo e leito fluidizado, empacotados com enzimas lipases imobilizadas, visando estabelecer as vantagens e limitações de cada tipo de biorreator.

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada para o desenvolvimento desse projeto foi um levantamento dos principais modelos cinéticos de produção de biodiesel e das condições operacionais (temperatura, reagentes, modo de operação, vazão, pH, enzimas etc.). A partir dos diversos modelos cinéticos e das equações de projeto dos biorreatores PBR e FBR, foi estabelecido o equacionamento que representa a relação da conversão de reagente em função da massa de biocatalisador, para cada tipo de biorreator.

Partindo-se da equação do balanço molar: Acúmulo = Entra – Sai \pm Gerado/Consumido

$$\frac{dN_a}{dt} = Fa_o - F_o + rV \quad (1)$$

Além disso, conceituando a definição de conversão:

$$X_a = \frac{\text{mol de A reagido}}{\text{mol de A alimentado}} \quad (2)$$

A partir das equações 1 e 2, deduzem-se as equações de projeto dos biorreatores. Em ambos os casos, foi considerado regime estacionário.

Para o reator de leito recheado (PBR), a velocidade de reação é baseada na massa de catalisador sólido, W, em vez do volume do reator, V. Logo, tem-se:

$$0 = Fa_o - F_o + r'W \quad (3)$$

Considerando essas condições iniciais adotadas, encontra-se a equação diferencial do PBR.

$$\frac{dF_a}{dW} = r' \quad (4)$$

Em termos de conversão, tem-se:

$$Fa_o \frac{dX}{dW} = -r' \quad (5)$$

Analogamente, tem-se para o reator de leito fluidizado (FBR):

$$Fa_o - F_o + rV = 0 \quad (6)$$

A partir das equações 3 e 7, encontra-se a equação de projeto do reator FBR:

$$V = \frac{Fa_o X}{-r} \quad (7)$$

Entretanto, “Fogler (2009) afirma que a equação de projeto para um reator catalítico “fluidizado” de mistura perfeita pode ser substituída pela de um CSTR. Logo, a equação equivalente para um reator catalítico em sólido fluido com a velocidade baseada na massa de sólido W é”:

$$W = \frac{Fa_o X}{-r'} \quad (8)$$

Para essa pesquisa, foram selecionados os modelos cinéticos propostos por “Al-Zuhair (2005), Chen *et al.* (2016) e Lee *et al.* (2013)” que são, respectivamente,

$$r' = \frac{r_{max} S_a}{1 + \frac{K_S}{S_a} + \frac{K_{SA}}{S_a K_{ia}} + \frac{K_A}{A}} \quad (9)$$

$$r' = \frac{r_{max} S_a}{K_m + \frac{K_m C_i}{K_i} + S_a} \quad (10)$$

$$r' = \frac{r_{max} S_a}{1 + K_{is} S_a + \frac{K_S}{S_a} + \frac{K_{SA}}{K_{ia} S_a} + \frac{K_A}{A}} \quad (11)$$

O modelo de Al-Zuhair (2005) propõe a produção de biodiesel empregando metanol e óleo de girassol como reagentes sendo catalisados pelas lipases imobilizadas *Rhizomucor miehei* e *Thermomyces lanuginosa*. Já Chen *et al.* (2016) utiliza como reagentes metanol e óleo de soja e a enzima imobilizada *Pseudomonas mendocina*. Por fim, Lee *et al.* (2013) trabalha com álcool metílico e óleo de soja como reagentes empregando as lipases *Candida rugosa* e *Rhizopus oryzae* em dois tipos de enzima: mix de lipase imobilizada e lipase co-imobilizada.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

A partir das equações 5, 8, 9, 10 e 11, foi realizada a modelagem da influência da inativação das enzimas na equação de projeto do biorreator PBR e FBR com o modelo cinético, encontrando como a massa W varia em função da conversão X . Foi necessário alguns ajustes para corrigir a análise dimensional nas equações, as quais estão detalhadas na Figura 2 abaixo. As demais variáveis são parâmetros cinéticos ajustáveis para cada modelo proposto, pré-determinados experimentalmente pelos autores.

Figura 2 – Equações de projeto dos biorreatores com o modelo cinético proposto por cada autor

Reator PBR	Autor
$W = \frac{\vartheta * \rho * S_{a_o} * X * \left(1 + \frac{K_s}{S_a} + \frac{A * K_s}{S_a * K_i a} + \frac{K_a}{A}\right)}{r_{max} * S_a}$	Al-Zuhair (2005)
$W = \frac{\vartheta * \rho * S_{a_o} * X * V * m * \left(K_m + \frac{K_m * C_i}{K_i} + S_a\right)}{r_{max} * S_a * mol}$	Chen <i>et al.</i> (2016)
$W = \frac{\vartheta * \rho * S_{a_o} * X * 0,001 * \left(1 + K_i s * S_a + \frac{K_s}{S_a} + \frac{A * K_s}{S_a * K_i a} + \frac{K_a}{A}\right)}{r_{max} * S_a}$	Lee <i>et al.</i> (2013)
Reator FBR	Autor
$W = \frac{F_{a_o} * X * \rho * \left(1 + \frac{K_s}{S_a} + \frac{A * K_s}{S_a * K_i a} + \frac{K_a}{A}\right)}{r_{max} * S_a}$	Al-Zuhair (2005)
$W = \frac{\rho * F_{a_o} * X * V * m * \left(K_m + \frac{K_m * C_i}{K_i} + S_a\right)}{r_{max} * S_a * mol}$	Chen <i>et al.</i> (2016)
$W = \frac{\rho * F_{a_o} * X * 0,001 * \left(1 + K_i s * S_a + \frac{K_s}{S_a} + \frac{A * K_s}{S_a * K_i a} + \frac{K_a}{A}\right)}{r_{max} * S_a}$	Lee <i>et al.</i> (2013)

Com as equações acima, foram plotados os gráficos que ilustram o comportamento da massa em função da conversão para cada autor, sendo feito uma comparação nos biorreatores.

Figura 3 – Comportamento da massa W em função da conversão X para o modelo de Al-Zuhair (2005) nos biorreatores PBR e FBR

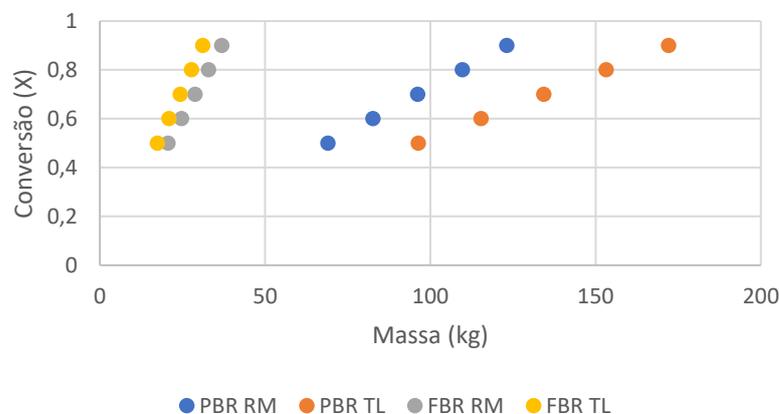


Figura 4 – Comportamento da massa W em função da conversão X para o modelo de Chen *et al.* (2016) nos biorreatores PBR e FBR

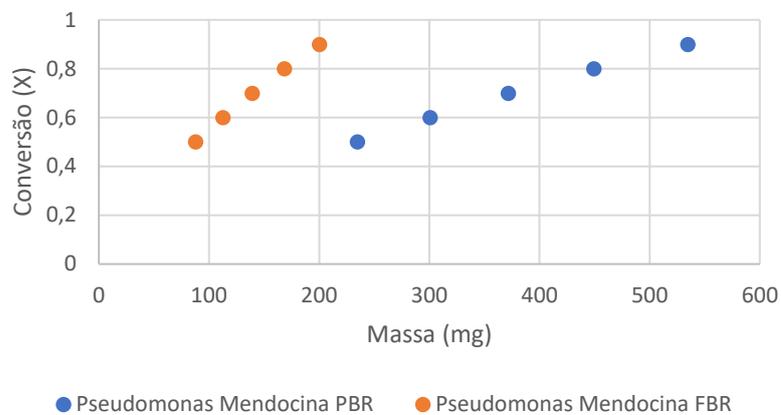


Figura 5 – Comportamento da massa W em função da conversão X para o modelo de Lee *et al.* (2013) nos biorreatores PBR e FBR utilizando mix de lipase imobilizada

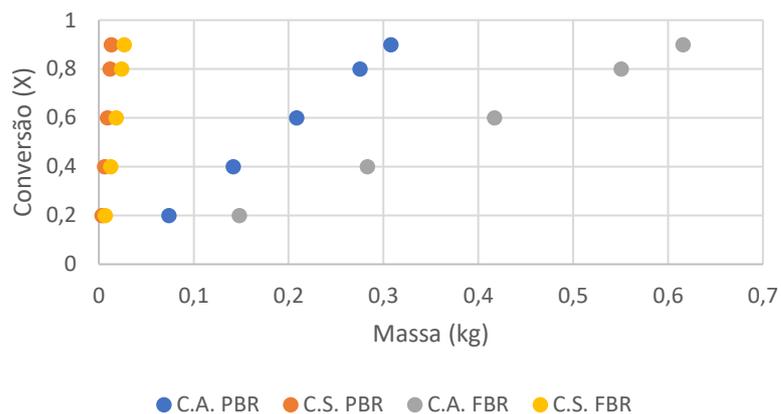
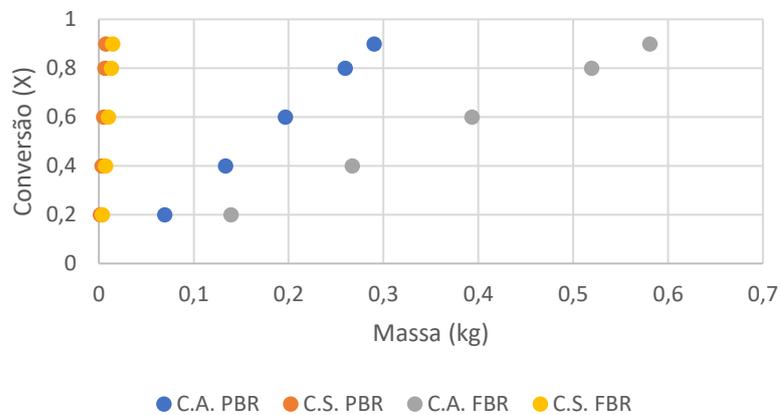


Figura 6 – Comportamento da massa W em função da conversão X para o modelo de Lee *et al.* (2013) nos biorreatores PBR e FBR utilizando lipase co-imobilizada





A variação da massa W em função da conversão X tendeu a uma curva crescente, sendo esse comportamento atingido em todos os gráficos e em ambos os biorreatores. No caso do modelo de Al-Zuhair (figura 3), a produção de biodiesel por ambas as lipases apresentou um comportamento crescente tanto em biorreator PBR quanto FBR, obtendo altas taxas de conversão proporcionalmente com o aumento da massa. Os resultados obtidos pelo modelo de Chen foram bastante semelhantes em ambos os biorreatores, isto é, um crescimento linear, como observado na figura 4. Por fim, fica evidente no modelo de Lee (figuras 5 e 6) que a enzima lipase obteve altas taxas com aumento de massa em condições ambientais, tanto mix-imobilizada quanto co-imobilizada, ao passo que em condições supercríticas a taxa de conversão foi alta para uma massa de biocatalisador baixa, tendo assim um comportamento mais tímido.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou a influência da cinética enzimática e inibição das enzimas na produção de biodiesel em biorreatores de leito fixo e leito fluidizado. Em ambos os biorreatores foi obtida uma relação direta entre a conversão de reagente e massa de biocatalisador, tendendo a um crescimento em todos os modelos estudados. Vale destacar também que todas as lipases estavam immobilizadas, comprovando ser uma técnica altamente favorável e já consolidada na literatura, permitindo que se obtivesse valores de conversão acima de 70%.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL ZUHAIR, S. Production of Biodiesel by Lipase-Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils: A Kinetics Study. *Biotechnol. Prog.* 2005, v. 21, p. 1442-1448, 2005

CHEN, G; LIU, J; QI, Y; YAO, J; YAN, B. Biodiesel production using magnetic whole-cell biocatalysts by immobilization of *Pseudomonas mendocina* on Fe_3O_4 -chitosan microspheres. *Biochemical Engineering Journal*, v. 113, p. 86-92, 2016

FIDALGO, W. R. R. Produção enzimática de biodiesel em reator de leito fluidizado a partir da etanolise do óleo de babaçu: estabelecimento das condições reacionais e operacionais. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2014.

FOGLER, S. C. Elements of chemical engineering reactions, 4^a ed., Editora LTC, 2012

LEE, J. H; KIM, S. B; YOO, H. Y; LEE, J. H; PARK, C; HAN, S. O; KIM, S. W. Kinetic modeling of biodiesel production by mixed immobilized and co-immobilized lipase systems under two pressure conditions. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 30, p. 1272-1276, 2013

QUINTELLA, C. M; TEIXEIRA, L. S. G; KORIN, M. G. A; NETO, P. R. C; TORRES, E. A; CASTRO, M. P; JESUS, C. A. C. Biodiesel chain from the lab bench to the industry: An overview with technology assessment P&D&I opportunities and tasks. *Química Nova*, v. 32, p. 793-808, 2009.