

Avaliação do efeito de agitação e mistura na produção de biodiesel de soja

A. S. PEITER¹, J. I. SOLETTI², S. H. V. DE CARVALHO², W. R. O. PIMENTEL² e L. MEILI²

¹ Universidade Federal de Alagoas, Campus do Sertão, Unidade Santana do Ipanema

² Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia

E-mail para contato: amandaspeiter@gmail.com

RESUMO – O biodiesel existe como alternativa à substituição do diesel e pode ser obtido a partir da reação de transesterificação. Impelidores de vários tipos podem produzir agitação e mistura na fase líquida. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes impelidores, da presença de chicana e da velocidade de agitação na produção de biodiesel de soja. Os experimentos foram realizados seguindo o planejamento experimental completo 2³. Os parâmetros fixos foram: temperatura (70 °C); razão molar óleo/álcool (1/10); quantidade de catalisador (1,5% da massa do óleo) e tempo reacional (30 min). As variáveis foram: impelidor (tipo turbina ou tipo pás); chicana (com ou sem) e velocidade de agitação (150 ou 350 rpm). O parâmetro de avaliação foram o rendimento em biodiesel, em diferentes tempos, determinado por cromatografia gasosa. Nos primeiros minutos, maiores rendimentos foram obtidos nos experimentos realizados sem chicana, com impelidor tipo turbina e com velocidade de 350 rpm.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo tem um papel muito importante no desenvolvimento industrial e nos setores de transporte e agrícola, e a demanda mundial por energia cresce rapidamente devido ao uso excessivo de combustíveis. Por causa do limite dos reservatórios de petróleo e principalmente pelo sério problema associado ao aumento da emissão de poluentes, os pesquisadores estão buscando combustíveis alternativos (Shahid; Jamal, 2008).

Produzidos a partir da biomassa, os biocombustíveis líquidos podem ser utilizados como combustíveis em veículos de transporte e oferecem potencial para o desenvolvimento no sentido de uma mobilidade sustentável com o envolvimento dos setores agrícola, energético e automotivo (Kondili; Kaldellis, 2007). O uso do biodiesel tem as seguintes vantagens: é menos tóxico que o diesel, é proveniente de fontes renováveis, melhora a qualidade das emissões durante o processo de combustão (Patil; Deng, 2009). Usado em sua forma pura, diminui a emissão de dióxido de carbono em 46% e de material particulado em 68% (Lopes, 2008).

A maneira mais usada para produzir biodiesel é através de reação de transesterificação. A transesterificação é a conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos e glicerina, através da reação com álcool de peso molecular baixo tais como metanol e etanol na presença de catalisador

(Atadashi et al., 2013; Motasemi; Ani, 2012). Dentre as oleaginosas já investigadas destaca-se a soja que não apresenta limitações técnicas e possui área de cultivo para suportar um programa de biodiesel para a formação de blends com diesel convencional (Ma; Hanna, 1999).

O processo que diminui a heterogeneidade de um sistema é a agitação. Um sistema é considerado completamente misturado quando a chance de se encontrar um dado componente em um dado local é a mesma em qualquer ponto do tanque (Novaes, 2008). Num sistema em que a mistura é conseguida com a rotação de um impelidor, o grau de mistura depende da sua velocidade de rotação. No entanto, depende também da geometria do reator, das propriedades físicas do fluido e das características do reator (Brásio et al., 2011). As chicanas são introduzidas no reator para provocar um distúrbio ou redirecionar o fluxo. O tipo mais utilizado é o tipo chapa. As chicanas maximizam a transferência de potência para o fluido e evitam a entrada de ar no sistema de mistura causada pelo vórtice na superfície (Joaquim Junior et al., 2007).

Os impelidores, inicialmente, são classificados de acordo com o movimento que imprimem ao fluido em agitação. Existe escoamento axial, onde o líquido percorre um caminho paralelo à direção do eixo do agitador e escoamento radial, em que o fluido se desloca perpendicularmente à direção do eixo do agitador. Quanto à forma, eles podem ser tipo hélice, pás e turbina (Cubas, 2004). Em reator com impelidor tipo hélice, o movimento do fluido é classificado como axial, desta forma hélices são classificadas como impelidores do tipo axial. Este tipo de movimentação também pode ser observado para reatores operando com impelidor tipo pás inclinadas. O impelidor tipo turbina e o tipo pás produzem escoamento radial (Michelan, 2006).

Neste trabalho foi estudada a influência da velocidade de agitação, do tipo de impelidor e da presença de chicana no processo de produção de biodiesel de soja. As reações de transesterificação para a produção do biodiesel de soja, via catálise homogênea, foram realizadas em unidade piloto. Os reagentes utilizados nas reações foram: óleo de soja refinado, hidróxido de sódio P.A. e etanol anidro. Foi realizado o estudo do processo reacional da produção de biodiesel de soja, visando novas concepções de reatores. O estudo objetiva verificar o efeito das variáveis de projeto presentes em um reator, mais especificamente, o efeito do tipo de impelidores, da agitação e da chicana. O parâmetro de avaliação foi o rendimento em biodiesel analisado ao longo do tempo de reação, o qual foi determinado por cromatografia gasosa.

2. MÉTODOS

Para determinação das condições experimentais que maximizassem a síntese do biodiesel resultante da reação e para avaliar a influência das variáveis escolhidas, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com 2 níveis e 3 variáveis. As variáveis estudadas nessa etapa foram: impelidor, chicana e velocidade de agitação. Os parâmetros fixos foram: temperatura (70 °C); razão molar óleo/álcool (1/10); quantidade de catalisador (1,5%) e tempo reacional (30 min). Os limites associados a cada variável estão apresentados na Tabela 1. O limite inferior é representado por -1 e o limite superior por +1.

Tabela 1 – Limites das variáveis

Nível	Chicana	Impelidor	Velocidade de agitação
-1	Sem	Tipo turbina	150 rpm
+1	Com	Tipo pás inclinadas	350 rpm

Os impelidores usados foram tipo turbina e tipo pás inclinadas. A Tabela 2 contém o número de pás e as dimensões para cada impelidor. As dimensões são especificadas na literatura em Joaquim Junior et al.(2007).

Tabela 2 – Dimensões dos impelidores tipo pás inclinadas e tipo turbina

Impelidor	n	L	W	D	D
Turbina	6	$1/4D$ (1,25 cm)	$1/5D$ (1 cm)	$2/3D$ (3,33 cm)	5 cm
Pás inclinadas	4	$3/10D$ (1,5 cm)	$1/5D$ (1 cm)	-----	5 cm

n – número de pás; L – comprimento da pá; w – largura da pá; d – diâmetro do disco; D – diâmetro do impelidor

A Figura 1 a seguir mostra as dimensões dos impelidores utilizados nos experimentos.

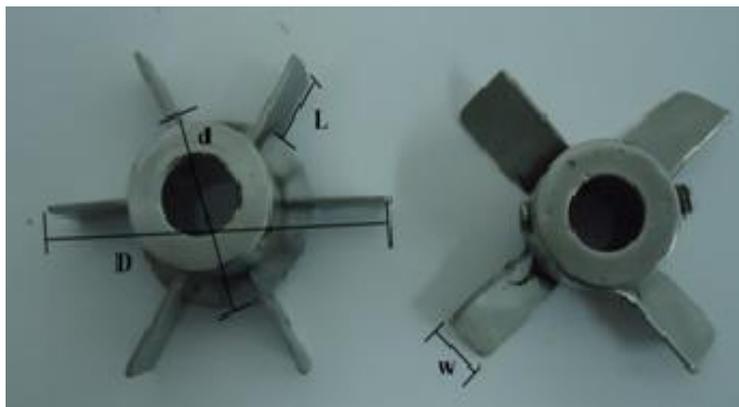


Figura 1 - Impelidores utilizados

A matriz experimental para o planejamento 2^3 é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz do planejamento

Experimento	Chicana	Impelidor	Vel. Agitação
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Os experimentos foram realizados de maneira aleatória, logo a numeração não corresponde à ordem em que foram realizados os experimentos e, em cada experimento, foi produzido biodiesel etílico de soja.

O biodiesel de soja foi obtido através da reação de transesterificação utilizando etanol como agente alcoólico e hidróxido de sódio como catalisador. Inicialmente foram pesados 800 g de óleo de soja. Sabendo que o peso molecular do óleo de soja é 884 g/mol e o do etanol é 46 g/mol, foram pesados 416,3 g de etanol anidro (equivalente à razão molar óleo: álcool de 1:10) e 12 g de NaOH (equivalente a 1,5% da massa do óleo). Em seguida, o NaOH e o etanol foram misturados até formar uma mistura homogênea. Enquanto isso, o óleo de soja era colocado no reator de vidro com capacidade de 2 L, equipado com camisa de circulação de água e agitação mecânica. A unidade é apresentada na Figura 2. O reator foi conectado ao banho termostatizado (Modelo TE-184) para atingir a temperatura de 70°C. Após atingida esta temperatura, a mistura de catalisador e etanol foi adicionada ao óleo com agitação (150 rpm ou 350 rpm), monitorada por um multímetro digital (Modelo ET-14000). A reação durou 30 minutos.



Figura 2 – Unidade para produção de biodiesel

Durante a corrida experimental foram retiradas amostras nos seguintes tempos: $t_1 = 0,5$ min; $t_2 = 1$ min; $t_3 = 1,5$ min; $t_4 = 2$ min; $t_5 = 3$ min; $t_6 = 4$ min; $t_7 = 5$ min; $t_8 = 10$ min; $t_9 = 20$ min e $t_{10} = 30$ min.

Para garantir que o processo reativo fosse encerrado no exato momento da coleta da amostra e consequente purificação do biodiesel, foram colocados 2,5 mL de ácido sulfúrico diluído 1:100 em 10 frascos e retiraram-se, a cada instante, as alíquotas de 10 mL da mistura reacional para adicionar nos frascos com o ácido. Depois houve a centrifugação, utilizando a centrífuga Petro Teste Modelo 6-15H, com velocidade de 1000 rpm por 5 minutos, e separou-se a parte inferior da separação. O pH do biodiesel foi determinado; caso o pH não estivesse entre 5 e 7, o biodiesel era lavado com água destilada com a metade da quantidade de ácido utilizada na lavagem anterior até que o pH ficasse nessa faixa. Após as lavagens, era adicionado o sulfato de magnésio, agente secante, para remoção da umidade. O agente secante era então removido do biodiesel através de filtração simples.

O rendimento do óleo em biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo VARIAN, modelo CP-3800 com detector FID e uma coluna capilar de 2,3 m. A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O tricristanoato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste. A amostra a ser analisada foi preparada a partir da mistura de aproximadamente 0,15 mL do biodiesel com 1 mL de solução padrão (tricaprilina mais hexano). Com a seringa de vidro de 10 µL, retira-se uma alíquota de 1 µL para injetar no cromatógrafo. As análises foram feitas em duplicata.

O rendimento em ésteres é calculado através da equação 1:

$$\text{Rendimento (\%)} = (m_{\text{tricapilina}} \times A_s \times f \times 100) / (A_{\text{tricapilina}} \times m_s) \quad (1)$$

Onde:

$m_{\text{tricapilina}}$ é a massa do padrão interno; A_s é a soma das áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra; f é o fator de resposta; $A_{\text{tricapilina}}$ é a área do pico referente ao padrão interno; m_s é a massa da amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 a seguir apresenta os resultados dos rendimentos em porcentagem obtidos nas reações de transesterificação nos tempos $t_1 = 0,5$ min; $t_2 = 1$ min; $t_3 = 1,5$ min; $t_4 = 2$ min; $t_5 = 3$ min; $t_6 = 4$ min; $t_7 = 5$ min; $t_8 = 10$ min; $t_9 = 20$ min e $t_{10} = 30$ min.

Tabela 4 – Rendimentos das reações de transesterificação

Número do experimento*	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆	t ₇	t ₈	t ₉	t ₁₀
	0,5	1	1,5	2	3	4	5	10	20	30
1	94,2	98,8	99,2	98,5	98,2	98,4	98,9	99,2	99,8	99,2
2	66,2	74,1	83,2	92,2	98,9	98,5	99,2	99,6	99,9	99,8
3	77,5	89,2	93,2	93,2	92,9	93,5	93,8	95,1	94,9	95,3
4	80,3	89,3	96,2	99,8	99,6	99,5	99,8	99,8	99,9	99,9
5	86,4	98,5	98,3	98,9	98,9	99,2	99,1	99,0	99,2	99,2
6	86,5	92,4	97,3	98,9	99,8	99,5	99,8	99,2	99,6	99,8
7	71,7	79,8	85,8	90,5	95,9	98,7	99,8	99,5	99,6	99,6
8	79,5	85,8	88,3	90,2	93,1	94,9	96,2	98,8	99,1	99,6

*Condições dos experimentos: 1 (sem chicana, tipo turbina, 150 rpm), 2 (com chicana, tipo turbina, 150 rpm), 3 (sem chicana, tipo pás, 150 rpm), 4 (com chicana, tipo pás, 150 rpm), 5 (sem chicana, tipo turbina, 350 rpm), 6 (com chicana, tipo turbina, 350 rpm), 7 (sem chicana, tipo pás, 350 rpm), 8 (com chicana, tipo pás, 350 rpm)

Observou-se uma variação nos rendimentos em biodiesel nos primeiros minutos da reação. Após aproximadamente 4 minutos foram obtidos em todas as reações rendimentos acima de 93,5%.

Devido a grande dificuldade de análise dos efeitos advindos da interação entre as variáveis estudadas no processo de agitação e mistura, foi utilizado o planejamento fatorial completo 2³, tendo sido consideradas 3 variáveis (tipo de impelidor, presença ou não de chicanas e velocidade de agitação) canalizadas em dois níveis extremos, resultando em 8 experimentos. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Para o cálculo dos efeitos foi utilizado o software Statistica 9.0. Todos os resultados encontrados estão na faixa de 95% de confiança. A Figura 3 apresenta os efeitos principais das variáveis nos tempos analisados.

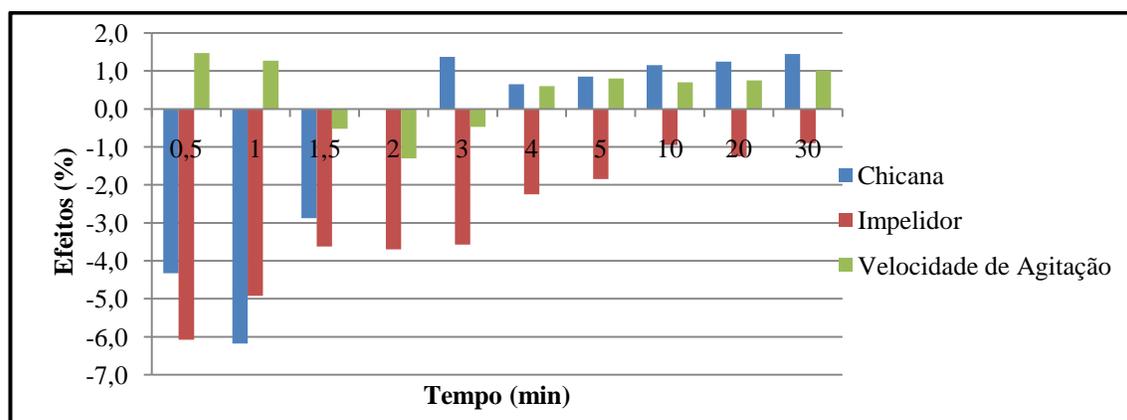


Figura 3 – Efeitos principais

Os efeitos representam a influência que cada variável exerce sobre a resposta do sistema (rendimento). Observando a Figura 3, em 0,5 minuto, 1 minuto e 1,5 minuto os efeitos principais da chicana decrescem 4,5%, 6% e 3%, respectivamente, quando passam do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana). Em 2 minutos a chicana não exerce efeito sobre os rendimentos. Depois dos 3 minutos o rendimento aumenta muito pouco quando passa do nível inferior (sem chicana) para o nível superior (com chicana). No início da reação, a ausência de chicana leva a maiores rendimentos, e após os 3 minutos, a presença ou não de chicana é pouco expressiva.

Ainda de acordo com a Figura 3, passando do nível inferior (impelidor tipo turbina) para o nível superior (impelidor tipo pás) o efeito principal do tipo de impelidor decresce em todos os tempos. No tempo 0,5 minutos (30 segundos) decresce, em média, 6% e em 30 minutos o rendimento decresce 1%. O impelidor tipo turbina leva a melhores rendimentos ao longo de toda a reação.

Os efeitos tiveram valores muito pequenos quando se muda de nível a velocidade de agitação, como apresenta a Figura 3 e, na maior parte do tempo, o rendimento aumenta com o aumento da velocidade, devido ao fato do aumento da velocidade favorecer o choque entre as moléculas de óleo e álcool durante o processo reacional.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da presença e ausência de chicana, do tipo de impelidor e da velocidade de agitação. Como os parâmetros fixos utilizados já eram otimizados, ao estudar agitação e mistura, em pouco tempo já foram obtidos rendimentos elevados.

Analisando os efeitos principais, nos primeiros minutos de reação, melhores rendimentos foram obtidos nas reações realizadas sem chicanas, com impelidor tipo turbina e na velocidade de agitação de 350 rpm.

5. REFERÊNCIAS

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 14-26, 2013.

BRÁSIO, A. S. R.; ROMANENKO, A.; SANTOS, L. O.; FERANDES, N. C. P. Modeling the effect of mixing in biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 6508–6514, 2011.

CUBAS, S. A. *Influência do tamanho da biopartícula e da agitação no desempenho de reatores anaeróbios em bateladas sequenciais, contendo biomassa imobilizada, para tratamento de águas residuárias*. 2004. 129f. Tese (Doutorado em engenharia civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2004.

JOAQUIM JUNIOR, C. F.; CEKINSKI, E.; MUNHEZ, J. R.; URENIA, L. C. *Agitação e mistura na indústria*. Ed. LTC, 2007.

KONDILI, E.M., KALDELLIS, J.K. Biofuel implementation in East Europe: Current status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 2137-2151, 2007.

LOPES, A. C. O. *Estudo das Variáveis de Processo na Produção e na Purificação do Biodiesel de Soja Via Rota Etílica*. 2008. 57f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2008.

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

MICHELAN, R. *Influência do Tipo de Impelidor sobre o Desempenho do Reator Anaeróbio em Batelada Sequencial com Biomassa Granulada Tratando Esgoto Sintético*. 2006. 211f. Dissertação (Mestrado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

MOTASEMI, F.; ANI, F. N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4719–4733, 2012.

NOVAES, L. F. *Estudo da influência da agitação e da estratégia de alimentação sobre o desempenho de um ASBR em escala piloto aplicado ao tratamento de esgoto sanitário*. 2008. 162f. Tese (Doutorado em hidráulica e saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, v. 88, p. 1302–1306, 2009.

SHAHID, E.M., JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 2484-2494, 2008.