

OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL EM PLANTA PILOTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO ÁLCOOL PROVENIENTE DE MANIPUEIRA

MELO J. C.¹, CAVALCANTI J. V. F. L.², SILVA FÁBIO A. P.², SILVA JOSIVAN P.³ e SOUZA THIBÉRIO P. C.^{2,3}

¹ Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

² Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Engenharia de Alimentos

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: thiberio_souza@hotmail.com

RESUMO – A manipueira é uma água residuária proveniente da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica, que pode contaminar cursos d'água e os solos, se não for corretamente descartada. Por outro lado, a produção de farinha é uma importante fonte de renda, sobretudo para pequenos agricultores familiares que, em geral, não têm recursos necessários para tratar esse efluente antes de descartá-lo. Uma usina foi implantada na cidade de Lajedo/PE com o intuito de produzir etanol a partir da manipueira. Este trabalho teve como objetivo a otimização operacional da produção de biodiesel usando álcool de manipueira e óleo vegetal de algodão. O biodiesel foi produzido na usina de Caetés/PE gerenciada pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE. O etanol passou por um processo de purificação que contou com destilação azeotrópica e desidratação por glicerol a fim de se obter álcool anidro. O biodiesel produzido se mostrou de excelente qualidade com teores de éster acima de 98%.

1. INTRODUÇÃO

A manipueira é uma água residuária da produção de farinha de mandioca com elevada carga poluente e tóxica, que pode contaminar cursos d'água e os solos, se não for corretamente descartada. Por outro lado, a produção de farinha é uma importante fonte de renda, sobretudo para pequenos agricultores familiares que, em geral, não têm recursos necessários para tratar esse efluente antes de descartá-lo. O estado de Pernambuco possui uma usina piloto desinada a produção de etanol oriundo do efluente hídrico das casas de farinha. A usina, que recebeu investimento de R\$ 800 mil, é o primeiro projeto do Programa Vera (Valorização Energética de Resíduos da Agropecuária e Agroindústria), que tem como objetivo o desenvolvimento tecnológico e a implantação de unidades de aproveitamento de resíduos para produção de energia renovável, especialmente em economias familiares.

O principal objetivo da usina é a produção de bioetanol que é destinado a instituições de pesquisa no estado para ser usado, por exemplo, como reagente alcoólico na produção de biodiesel que em seguida passará por certificação exigida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis (ANP). O biodiesel produzido será testado em motores diesel visando sua adequação para futura utilização no abastecimento dos veículos da prefeitura de Lajedo e possivelmente do governo do estado de Pernambuco. A usina produz também biogás, o qual é utilizado para suprir suas próprias necessidades energéticas, e biofertilizante que é empregado na agroindústria da mandioca e no campo experimental da unidade. A usina experimental é um sistema integrado formado por biodigestores, uma central de utilidades (cogeração) e uma microdestilaria de álcool de manipueira. A usina cria um sistema de alimentação recíproca no qual os rejeitos da microdestilaria (vinhaça) e a matéria prima excedente (manipueira) constituirão a massa biodegradável para os digestores, enquanto que o biogás produzido alimentará a central de utilidades que fornecerá energia térmica e elétrica para a microdestilaria.

A usina experimental de Lajedo produz anualmente 70.000 litros de bioetanol. Atualmente, a unidade tem capacidade instalada para processar 4,8 milhões de litros de manipueira por ano, o que corresponde a 20% da produção de farinha do município. Outra vertente deste trabalho está na segunda etapa do processo, a usina piloto de biodiesel localizada na cidade de Caetés/PE. Com a produção de biodiesel fazendo uso da rota etílica a partir do álcool de manipueira proveniente da usina de Lajedo, o ciclo energético é fechado de forma ecologicamente correta.

Preocupações com o meio ambiente têm levado a necessidade de estudos para o uso de combustíveis ecologicamente corretos (DEMIRBAS, 2008). A diversidade de matérias primas, de processos e de usos é uma grande vantagem, contudo, leva-nos à responsabilidade de analisar adequadamente os parâmetros que podem variar significativamente, dependendo da escolha feita, tais como os custos totais envolvidos em sua produção, as emissões no ciclo de vida, as possibilidades de geração de emprego, as disponibilidades de área e mão de obra adequada. O rendimento e otimização no processo de produção de biodiesel depende de fatores operacionais como o reagente alcoólico empregado, a razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a qualidade da matéria prima, a temperatura, pressão e tempo de reação além da agitação do meio reacional e geometria dos equipamentos utilizados no processo (ASHISH *et al.*, 2012; CETINKAYA AND KARAOSMANOGLU, 2004; DORADO *et al.*, 2004).

Este trabalho teve o objetivo de otimizar o processo de produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo vegetal de algodão com álcool de manipueira e visou estudar, do ponto de vista industrial, um processo produtivo integrado de duas plantas pilotos (etanol e biodiesel), unindo assim a cadeia energética da região no agreste do estado. Os resultados da otimização do processo se mostraram eficazes, sugerindo que o etanol oriundo do efluente da manipueira possa ser um excelente álcool para a produção de biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente usado no processo foi oriundo das casas de farinha da região de Lajedo/PE. A mandioca foi processada pelos agricultores que, em vez de descartarem o resíduo, a manipueira foi levada para a usina piloto instalada na cidade. O efluente passou por um processo de hidrólise onde o amido contido na manipueira foi convertido em açúcares redutores. O processo consiste em uma etapa ácida e uma etapa enzimática para a conversão do amido. Na hidrólise enzimática foi utilizado um

complexo de enzimas alfa-amilase que fazem a maior parte da transformação. Em seguida, o produto foi direcionado para a etapa fermentativa, onde foi inserido o fermento (levedura) a fim de se converter os açúcares em álcool. Por fim, o líquido fermentado foi enviado para a etapa de destilação onde é separado o etanol. A Figura 1 mostra os equipamentos para o processo fermentativo (a) e para o processo de destilação (b).

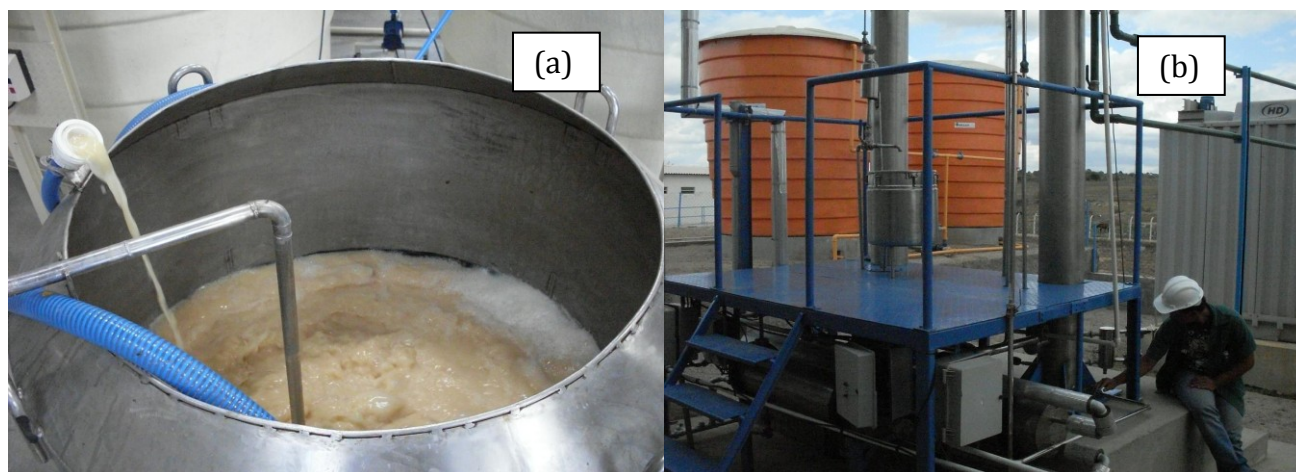


Figura 1 – Equipamentos industriais da usina de Lajedo (a) fermentador e (b) colunas de destilação.

O álcool de manipueira da usina de Lajedo foi direcionado para a usina piloto de Caetés/PE servindo de reagente alcoólico no processo de reação com óleo vegetal para a produção de biodiesel, utilizando os equipamentos das instalações industriais mostrado na Figura 2.

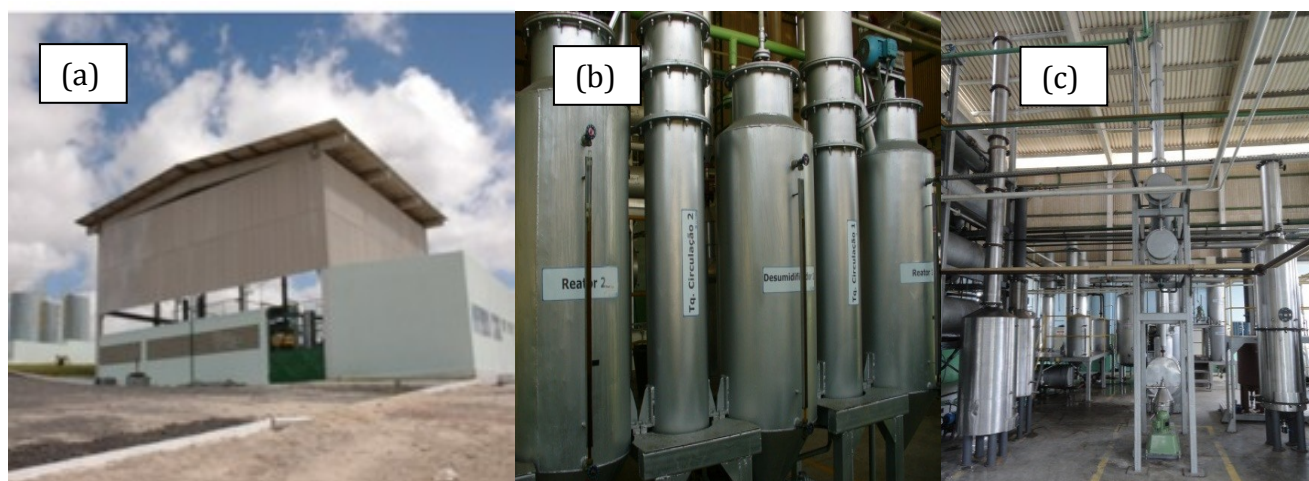


Figura 2 – (a) Usina Piloto de Biodiesel de Caetés/PE e equipamentos industriais (b) reatores de biodiesel e (c) colunas de destilação.

Inicialmente o etanol hidratado oriundo da usina de Lajedo/PE foi submetido a destilação extrativa em coluna com altura de 4 metros dividida em 30 estágios com recheios de anéis de “raschig” (antes de ser direcionado para a etapa de produção de biodiesel a fim de se remover a água

contida evitando problemas de reações paralelas como a saponificação). A coluna de extração opera de forma a aproveitar a própria glicerina gerada na usina como solvente. A glicerina possui uma afinidade pela água, extraindo-a por arraste através da coluna. O etanol, mais leve no processo, é retirado no topo da coluna.

Os ésteres etílicos de ácidos graxos foram obtidos em reação de transesterificação com catálise básica. O catalisador etóxido de sódio foi preparado na reação do etanol com hidróxido de sódio. Em seguida, o etanol com o catalisador foi direcionado para os reatores onde recebeu o óleo vegetal de algodão para dar início da reação. Após um ciclo de uma batelada, o produto reacional foi direcionado para um sistema de decantação onde são separados os ésteres (biodiesel) e a glicerina. Separada as fases, o biodiesel foi submetido ao processo de neutralização, sob agitação por 10 minutos e em seguida a água e sal foram separados do biodiesel por centrifugação. Posteriormente o biodiesel foi lavado novamente apenas com água para retirar impurezas ainda presentes. Após o processo de lavagem e centrifugação, o biodiesel foi submetido à secagem em desumidificador por sistema de “flasheamento” em uma temperatura de 90°C sob pressão reduzida de 25 pol de Hg.

Um planejamento de experimentos foi realizado considerando três fatores, com o objetivo de otimizar o processo obtendo o máximo de informação útil com relação às melhores conversões. As seguintes variáveis de operação foram analisadas: relação molar etanol/óleo (6/1; 7,5/1; 9/1); quantidade de base NaOH (0,5%; 0,75%; 1%), em relação a massa de óleo, para formação do catalisador etóxido de sódio e temperatura de reação (40°C; 50°C; 60°C). Os experimentos foram realizados em sequência definida por sorteio e o desempenho da reação foi medido avaliando-se a conversão em éster por cromatografia gasosa, seguindo o método EN 14103.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O álcool de manipueira obtido na usina de Lajedo apresentou teor alcoólico de 85,6% em volume. Este álcool foi direcionado para a usina piloto de Caetés/PE para a produção do biodiesel.

Antes da produção do biodiesel, o álcool de manipueira foi submetido a destilação extrativa em coluna com altura de 4 metros dividida em 30 estágios com recheios de anéis de “raschig”. Em estudo preliminar de simulação foi considerado uma razão entre glicerol e etanol de 10/1 afim de concentrar o álcool passando de 85% para 98%. A base da coluna foi mantida a 120°C enquanto o topo foi registrado temperatura de 78,5°C. Na planta piloto foi obtido etanol em concentração de 97,3%. Para melhorar a concentração do etanol de manipueira, o mesmo foi misturado com álcool anidro (99,9%) obtido comercialmente de destilarias de álcool de cana de açúcar. Na mistura foi obtido etanol a 99,1%, sendo este utilizado para produzir o biodiesel. A glicerina purificada na usina piloto de biodiesel de Caetés foi utilizada como solvente por possuir uma afinidade pela água, extraindo-a por arraste através da coluna, enquanto o etanol, mais leve no processo, foi retirado no topo da coluna.

No processo de transesterificação foi realizado um estudo variando-se 3 fatores, a temperatura da reação, relação etanol/óleo e concentração de base NaOH. As variáveis independentes foram estipuladas entre 40°C e 60°C no caso da temperatura, 6/1 e 9/1 para a relação molar etanol/óleo e

0,5% e 1% para a base do catalisador, sendo 3 níveis para cada, conforme mostra a Tabela 1. Para cada ensaio foi registrado o teor de éster obtido em termos da conversão mostrado na Tabela 2.

Tabela 1 – Planejamento experimental 3^3 (*)

Nível	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	50	60
Relação molar etanol/óleo	6/1	7,5/1	9/1
NaOH (%)	0,5	0,75	1

* Variáveis mantidas fixas: quantidade de óleo de algodão; Tempo de reação de uma hora e velocidade de agitação de 300 rpm.

Tabela 2 – Efeito da temperatura de reação (T), da relação etanol/óleo (EO) e da concentração de catalisador (C) na reação de transesterificação em termos da conversão (X)

Experimento	Temperatura	Relação Molar EtOH/Óleo	NaOH	Conversão em Éster %
1	-1	-1	-1	89,4
2	-1	-1	0	94,1
3	-1	-1	+1	97,0
4	-1	0	-1	95,2
5	-1	0	0	97,3
6	-1	0	+1	98,7
7	-1	+1	-1	92,0
8	-1	+1	0	98,9
9	-1	+1	+1	98,2
10	0	-1	-1	92,0
11	0	-1	0	96,0
12	0	-1	+1	98,1
13	0	0	-1	96,2
14	0	0	0	97,3
15	0	0	+1	98,6
16	0	+1	-1	98,4
17	0	+1	0	98,6
18	0	+1	+1	99,0
19	+1	-1	-1	93,9
20	+1	-1	0	96,0
21	+1	-1	+1	97,1
22	+1	0	-1	97,5
23	+1	0	0	98,1
24	+1	0	+1	94,0
25	+1	+1	-1	99,1
26	+1	+1	0	97,0
27	+1	+1	+1	96,0

Para a realização dos experimentos foi efetuado um sorteio de modo que a ordem de realização foi aleatória. Um total de oito medidas foram repetidas para a obtenção de uma estimativa do erro aleatório, com o intuito de estabelecer um critério quantitativo para avaliação se o modelo escolhido foi uma boa representação das observações. Os experimentos em duplicata foram realizados após sorteio. Os coeficientes do modelo e seus erros padrões foram calculados utilizando a técnica de ajuste por mínimos quadrados. Para a conversão, o emprego do modelo quadrático resultou na Equação 1.

$$X = 98,29 + 0,44.T + 1,31.(EO) + 1,28.C - 1,05.T^2 - 0,83.(EO)^2 - 0,90.C^2 - 0,29.T.(EO) - 1,73.T.C - 1,10.(EO).C \quad (1)$$

$\pm 0,34$ $\pm 0,16$ $\pm 0,16$ $\pm 0,16$ $\pm 0,27$ $\pm 0,27$ $\pm 0,27$ $\pm 0,19$ $\pm 0,19$ $\pm 0,19$

A análise de variância para o ajuste é mostrada na Tabela 3. O valor da razão MQR/MQr foi superior ao valor de $F_{9,25}$, indicando que a regressão foi satisfatória. Observa-se na Figura 3 que a distribuição dos resíduos é aleatória no intervalo estudado e em torno do valor zero.

Tabela 3 – Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aos valores de conversão em éster

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de g. l.	Média quadrática
Regressão	130,69	9	14,52
Resíduos	28,59	25	1,14
F. ajuste	25,07	17	1,47
Erro puro	3,52	8	0,44
Total	159,28	34	
% de variação explicada:		0,82	
% máxima de variação explicável:		0,98	
$MQ_R / MQ_r = 12,70$		$F_{9,25} = 2,28$ (no nível de 95%)	

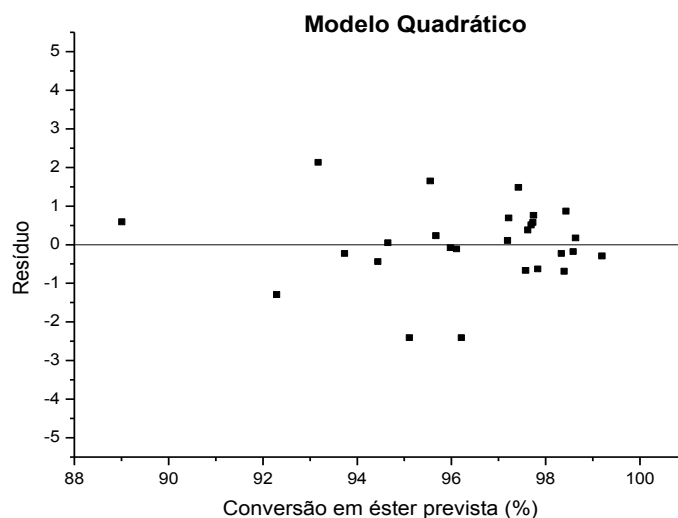


Figura 3 – Resíduos dos valores de conversão em éster para o modelo quadrático estudado.

A Figura 4 mostra o gráfico de paridade da conversão calculada pelo modelo versus a conversão medida experimentalmente. Pode-se observar que a dispersão dos pontos em torno da reta de 45 graus é pequena no modelo quadrático estudado, confirmando que este é adequado.

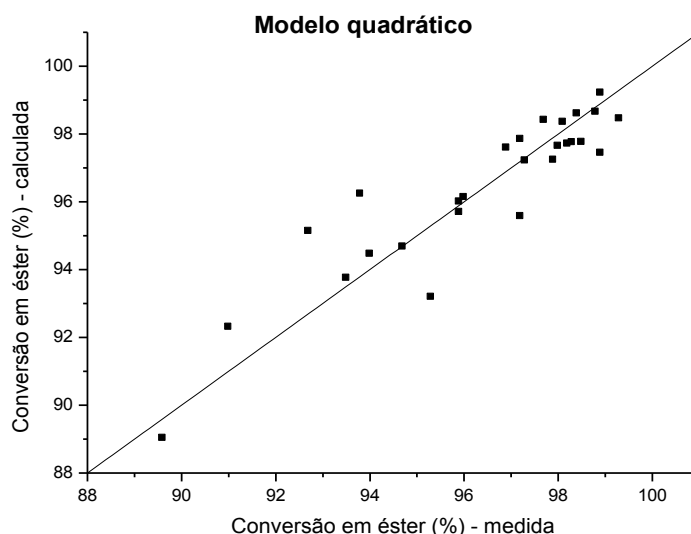


Figura 4 – Conversão calculada versus conversão medida para o modelo quadrático.

Os melhores resultados foram obtidos com o aumento da quantidade de catalisador e de etanol. No intervalo estudado a condição ótima de reação é obtida na temperatura próxima de 40°C, na relação etanol/óleo próxima 7,5/1 e com 1% de concentração de catalisador, com teor de éster acima de 98%, indicando que o etanol obtido da manipueira pode ser utilizado na produção de biodiesel. Outros parâmetros foram avaliados e o biodiesel ficou dentro da especificação exigida na Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do biodiesel de algodão produzido com álcool de manipueira na usina piloto do CETENE em Caetés/PE, na temperatura de 40°C; relação etanol/óleo 7,5/1; concentração de base NaOH para o catalisador de 1%; velocidade de agitação de 300 rpm e tempo de reação de 1h

Característica	Método	Unidade	Valor	Resolução ANP nº 14/2012
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	kg/m ³	880,1	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	mm ² /s	4,3	3,0 a 6,0
Teor de água	ASTM D 6304	mg/kg	190	≤ 200
Ponto de fulgor	ASTM D 93	°C	158	≥ 100
Teor de éster	EN 14103	% massa	98,6	≥ 96,5
Índice de acidez	ASTM D 664	mg KOH/g	0,55	≤ 0,80

4. CONCLUSÃO

O estudo mostrado neste trabalho avalia a otimização na produção de biodiesel considerando a integração de duas plantas piloto no estado de Pernambuco. Os resultados foram bastante satisfatórios mostrando a viabilidade da utilização do álcool obtido de manipueira, resíduo de casas de farinha. O etanol obtido com concentração de 85% pode ser destilado até obtenção da mistura azeotrópica em coluna de destilação antecedendo a desidratação por extração líquido/líquido. O glicerol mostrou ser eficiente nesse tipo de desidratação do etanol. Este processo requer um melhor planejamento visando a otimização para obter um álcool com maior grau de pureza acima dos 97,3% obtido na planta piloto.

Em relação a otimização da produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo vegetal de algodão com etanol proveniente de manipueira, o modelo quadrático analisado mostrou ser satisfatório para estimar a conversão em termos da temperatura, relação etanol/óleo e concentração de catalisador, no intervalo estudado. Condição ótima de reação foi obtida na temperatura de 40°C, na relação etanol/óleo 7,5/1 e com 1% de concentração de catalisador. O biodiesel obtido apresentou teor de éster acima da exigência da ANP além de ficar adequado em relação a outros parâmetros de qualidade.

Novos experimentos serão realizados com o intuito de melhorar a eficiência energética para o uso de álcool de manipueira na produção de biodiesel e o biocombustível será testado em motores diesel visando sua adequação para futura utilização no abastecimento de veículos de prefeitura e possivelmente do governo do estado de Pernambuco.

De forma geral no processo produtivo integrado das duas plantas pilotos de etanol e biodiesel, os resultados da otimização se mostraram eficazes, indicando que o etanol oriundo do efluente da manipueira possa ser um excelente álcool para a produção de biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

ASHISH, B.; BHASKAR, S.; UPADHYAY, S.N.; SHARMA, Y.C. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technology*, v. 106, p. 95-100, 2012.

CETINKAYA M.; KARAOSMANOGLU F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil, *Energy & Fuels*, 18 (6): 1888-1895, 2004.

DEMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, v. 49, 125p. 2008.

DORADO, M. P. ET AL., Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, 18, 77-83, 2004.