

Simulação numérica da síntese de Biodiesel a partir do óleo de Pinhão Manso em microcanais

H. S. Santana e O. P. Taranto

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: harrison.santana@gmail.com

RESUMO - A reação de óleos vegetais e alcoóis para produzir biodiesel geralmente ocorre em batelada. Porém, atualmente essa produção vem sendo explorada em microreatores, devido aos seus curtos tempos de residência com elevadas conversões. Os óleos obtidos de oleaginosas não comestíveis são promissoras fontes de matéria prima, em especial as das espécies *Jatropha*. Em virtude disso, esse trabalho apresenta a simulação numérica da síntese de Biodiesel utilizando o óleo de *Jatropha curcas* (Pinhão Manso) em microreatores. A variação da concentração do óleo(TG) e biodiesel (E) foi avaliada em função do tempo de residência. Analisou-se a conversão do óleo com diferentes taxas de escoamento e diâmetros hidráulicos. Foi demonstrando que com um tempo de residência de 50 s não ocorria mais variação da concentração de TG e E. Observou-se que com o aumento da taxa de escoamento e diminuição do diâmetro hidráulico, obtem-se uma maior conversão do óleo. Esse trabalho demonstrou numericamente a possibilidade de se utilizar o Pinhão Manso como matéria prima para a produção de biodiesel

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação sobre a dependência do petróleo leva a uma constante procura por energias alternativas, que possam substituí-lo de maneira economicamente viável, renovável e amigável. O desenvolvimento de novas tecnologias é uma parte essencial na obtenção e produção dessas energias. Das novas tecnologias a microfluidica aparece como uma das mais promissoras no campo de miniaturização de sistemas, síntese orgânica e na produção de energia (Whitesides, 2006).

A microfluidica é a ciência e tecnologia de sistemas as quais manipulam e estudam pequenas quantidades de fluidos, utilizando estruturas com dimensões milimétricas (Whitesides, 2006). A manipulação de fluidos em tais escalas permite a obtenção de maiores transferência de calor, velocidades de reações, área superficial elevada em relação ao volume, maior controle sobre as forças de campo entre outras características (Pennathur *et al.*, 2008). Suas aplicações compreende desde biochips, microsensores a reatores de microcanais (Wang *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2011; Castell *et al.*, 2009). Reatores de microcanais ou microreatores são dispositivos que possuem microcanais interconectados, nos quais pequenas quantidades de reagentes são manipuladas e reagem por um determinado período de tempo. Eles possuem uma elevada área superficial em relação ao volume, curta distância de difusão, rápida e eficiente transferência de calor e curtos tempos de residências com elevadas conversões (Zhang *et al.*, 2006).

Maiores conversões e seletividade, aliado a curtos tempos de residência quando comparados aos reatores convencionais, estão possibilitando tornar os processos mais eficientes e criando novos produtos e métodos de produção mais rápidos para a indústria. Isso vem estimulando pesquisas na produção de biodiesel utilizando microreatores (Kalu *et al.*, 2011; Guan *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2008). O biodiesel aparece como uma importante alternativa na busca por novos combustíveis, pois utiliza na sua produção óleos vegetais ou gorduras animais, sendo um combustível renovável, além de contribuir menos para o efeito estufa (Gerpen, 2005; Freedman *et al.*, 1984).

O biodiesel é um derivado mono-aquíli éster de ácidos graxos de cadeia longa, produzido pela reação química de um óleo vegetal (triglicerídeos) ou gordura animal com um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, podendo ser catalisada por um catalisador básico, ácido ou por uma enzima (Gerpen, 2005).

Os óleos vegetais normalmente utilizados na produção de biodiesel são óleos de soja, girassol, algodão entre outros. O que pode levantar questionamentos sobre o deslocamento de áreas destinadas à produção de alimentos para a produção de biodiesel. Na tentativa de contornar questões como essa, estudos com oleaginosas não-comestíveis estão ganhando destaque, como uma alternativa para a produção de biodiesel (Parawira, 2010). Uma das mais promissoras atualmente são as do gênero *Jatropha*, em destaque a espécie *curcas* (Nazir *et al.*, 2009). A planta *Jatropha curcas* (Pinhão Manso no Brasil) além de ter o seu óleo utilizado para produção de biocombustíveis, tem aplicações farmacêuticas, médicas, inseticida, fabricação de sabão entre outras (Souza, 2010; Arruda *et al.*, 2004).

Para o desenvolvimento de microreatores, detalhes sobre a dinâmica de escoamento e da cinética de reação aparecem como ferramentas úteis na otimização do processo de síntese de biodiesel (Han *et al.*, 2011). Em razão disso, nesse trabalho realizou-se a simulação numérica da síntese de biodiesel através da transesterificação do óleo de Pinhão manso em reatores de microcanais utilizando o método dos elementos finitos (FEM).

2. Modelo Computacional

Nesse estudo, o FEM foi usado para simular e estudar a síntese de biodiesel através da transesterificação do óleo de Pinhão Manso em um microcanal com seção retangular. A geometria do reator consiste de uma profundidade de 100 μm e uma largura de 200 μm . O comprimento total do reator foi de 1 m. A concentração inicial do óleo (triglicerídeos) foi de 0,002 mol m^{-3} . O software utilizado foi o COMSOL Multiphysics 4.3a.

2.1 Transporte de massa e escoamento

O comportamento do fluido em macrocanais é descrito pela conservação da massa, energia e equilíbrio de forças, assumindo que o fluido pode ser considerado como contínuo. Em microescala, os fluidos, líquidos em especial, pode ser considerado contínuo, também. Nguyen e Wereley (2006) aponta para o fato que em um canal de 10 μm pode haver 30000 moléculas de água, número

suficiente para considerar o escoamento como contínuo. Nesses casos, o transporte de momento de fluidos newtoniano, com densidade e viscosidade constante pode ser descrito pela equação da continuidade (Equação 1) e pelas equações de Navier-Stokes (Equação 2):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho \left(\nabla \vec{u} \right) \vec{u} = -\nabla p + \mu \left(\nabla^2 \vec{u} \right) + \rho \vec{f} \quad (2)$$

Em que: \vec{u} é a componente da velocidade, μ é a viscosidade, ρ é a densidade, p é a pressão e \vec{f} caracteriza uma força externa.

Em um escoamento, o transporte de espécies reagindo em uma reação é dado pela Equação 3:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla C = \nabla \cdot (D \nabla C) + r \quad (3)$$

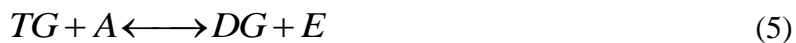
Em que: C é a concentração das espécies, D é o coeficiente de difusão e r é a taxa de reação.

2.2 Cinética de reação

A reação global entre triglicerídeos (TG) e álcool (A) na presença de catalisador é dada pela Equação 4:



A reação anterior contém uma série de reações consecutivas e reversíveis, apresentadas nas Equações 5, 6 e 7. Na presença do catalisador básico ocorre a reação do triglicerídeo com o etanol formando diglicerídeo (DG) e etil éster/biodiesel (E). Na segunda parte da reação ocorre a conversão do diglicerídeo a monoglicerídeo (MG) e etil éster, e por último ocorre a conversão a glicerol (GL) e etil éster (Freedman *et al.*, 1986).



A taxa de reação pode ser dado pela Equação 8:

$$(-r_{TG}) = k_1 C_{TG}^{\alpha} C_A^{\beta} + k_2 C_E^{\delta} + C_{GL}^{\gamma} \quad (8)$$

Em que: $(-r_{TG})$ é a taxa de reação do triglicerídeo ($\text{mol (volume tempo}^{-1})^{-1}$), α , β , δ e γ são as ordens da reação do triglicerídeo, álcool, éster and glicerol, respectivamente, k_1 e k_2 são as constantes de reação, C_{TG} , C_A , C_E e C_{GL} são as concentrações molares dos triglicerídeo, álcool, éster and glicerol.

Considerando a ordem de reação do álcool, éster e glicerol igual a zero (Tapanes, 2008) a Equação 8 é simplificada a Equação 9:

$$(-r_{TG}) = k_1 C_{TG}^{\alpha} \quad (9)$$

De Tapanes (2008), α é igual 1,266 e k_1 é igual a 0,1830 utilizando como catalisador KOH (0.8%). As propriedades físicas do óleo e do etanol estão na Tabela 1. A composição em ácidos graxos do Pinhão Manso está apresentada na Tabela 2.

Tabela 1- Propriedades físicas do óleo e do etanol.

Fluidos	Densidade (kg m^{-3})	Viscosidade dinâmica (50 °C) (Pa s)
Pinhão Manso	911.2	3.01e-3
Etanol	789	1.2e-3

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de Pinhão Manso (Souza 2010; Tapanes *et al.*, 2008)

Ácidos Graxo	Composição (%)
Mirístico	0.07-0.38
Palmítico	11-16
Palmitoléico	1-3.5
Esteárico	5.3-7
Oléico	38.23-43.5
Linoléico	33-40
Araquídico	0.2
Gadoléico	0.12
Linolênico	>0.8

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação da concentração de TG e de E com uma velocidade de escoamento média de 0.006944 m/s é apresentada na Figura 1. Pode-se verificar que a quantidade de TG decresce

rapidamente com o aumento do tempo de residência, ao mesmo tempo que vai sendo produzido E. Também se observa que após um tempo de residência de 50 s, já não ocorre mais variação de concentração das espécies. Esse tempo de residência encontra-se em conformidade com outros trabalhos experimentais sobre microreatores encontrados na literatura. Santacesaria *et al.* (2012) demonstraram que o tempo de residência necessário para a reação entre óleo de soja e metanol era de 120 s. Wen *et al.* (2009) encontrou para o mesmo óleo e álcool um tempo de 28 s, enquanto Sun *et al.* (2010) mostraram que para a reação entre óleo de algodão e metanol o tempo de residência era de 60 s.

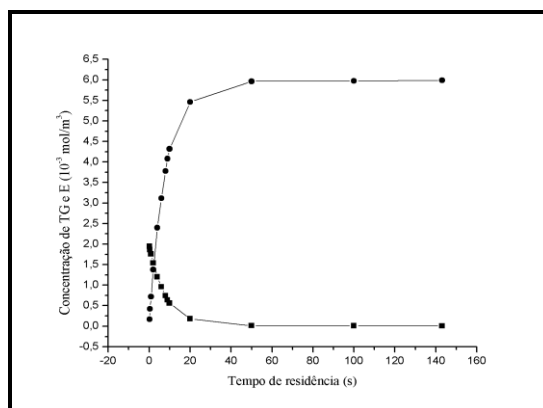
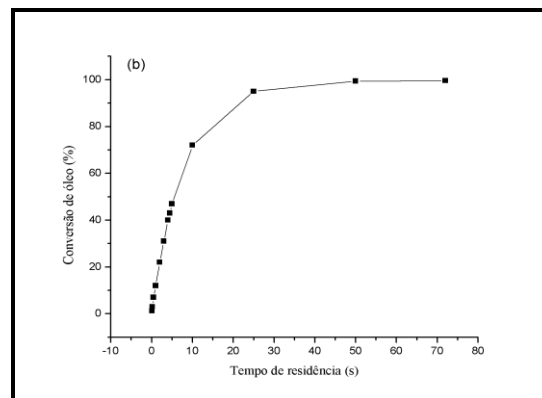
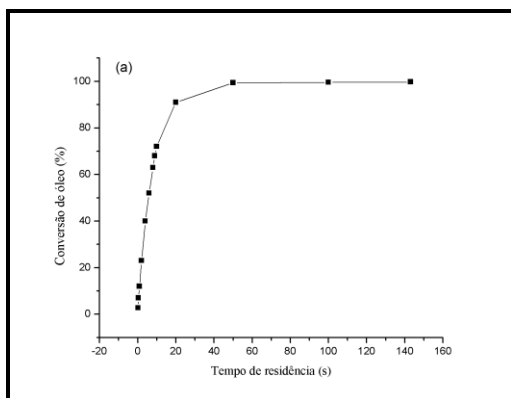


Figura 1 - Concentração de TG (■) e E (●) em função do tempo de residência.

A relação entre a transferência de massa e a velocidade de escoamento é mostrada na Figura 2. Observa-se que em um tempo de residência especificado a conversão do óleo de Pinhão manso em biodiesel eleva-se com o aumento da velocidade. O escoamento de fluidos em microcanais tende preferencialmente ser laminar (baixo número de Reynolds), dessa maneira a mistura das espécies ocorre apenas pelo mecanismo de difusão molecular (Tabeling, 2005; Kashid *et al.*, 2011). Entretanto, com o aumento da velocidade de escoamento, começa a ocorrer outro mecanismo de mistura das espécies: a advecção. A advecção causa uma perturbação no escoamento, aumentando a mistura das espécies e por consequência a conversão do óleo (Alam e Kim, 2012). A Figura 3 apresenta o tempo necessário para se alcançar 90 % de conversão de E com a variação da velocidade de escoamento.



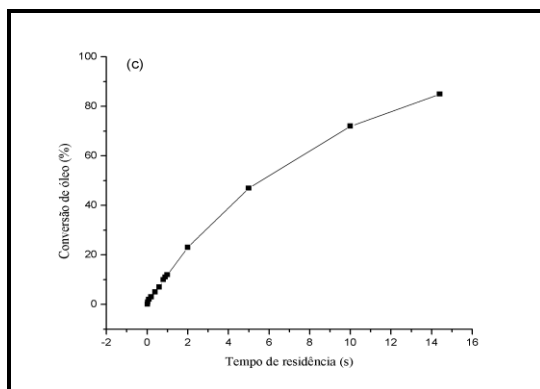


Figure 2. Conversão do óleo em função do tempo de residência com diferentes velocidades de escoamento: (a) 0.00695, (b) 0.01388 e (c) 0.04166 m/s.

A Figura 3 mostra novamente os efeitos da perturbação do escoamento, uma vez que se observa que com o aumento da velocidade necessita-se de um tempo de residência menor para uma conversão fixa. Assim, fica demonstrado que a velocidade de escoamento é um fator chave na transferência de massa na reação entre o óleo de Pinhão Manso e álcool em microreator (Han, 2011).

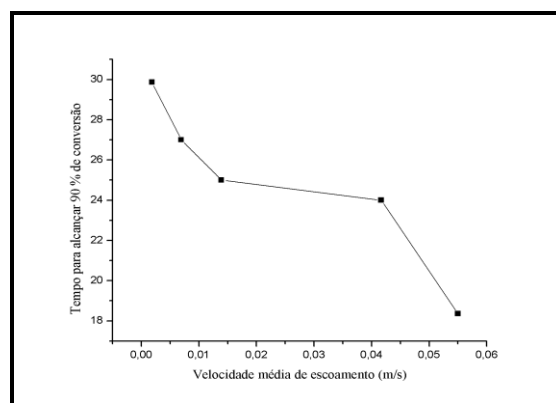


Figure 3. Tempo para alcançar 90 % de conversão de TG em função da velocidade de escoamento.

O efeito do diâmetro hidráulico na conversão do óleo é apresentado na Figura 4 com um tempo de residência de 50s, sendo esse o mesmo em todos os casos. Na Figura 4 observa-se que a conversão do óleo decresce com o aumento do diâmetro hidráulico. Com a diminuição do diâmetro, ocorre o aumento da área específica, aumentando dessa maneira a velocidade e a transferência de massa (Zhang *et al.*, 2006), contribuindo para que as espécies possam se misturar através da difusão e advecção. Além disso, sendo a taxa de mistura das espécies na difusão determinada pelo fluxo de difusão, também conhecida como lei de Fick ($j = -D \frac{dC}{dx}$), um diâmetro menor, significa um caminho menor de difusão e um fluxo maior. Isso demonstra o fato que em microreatores pode-se obter altas conversões com tempos de residência curtos em canais de tamanhos pequenos. Essa

diminuição da conversão com o aumento do diâmetro hidráulico, foi demonstrada experimentalmente por Sun *et al.*, 2008, utilizando óleo de Canola e por Guan *et al.* 2008 utilizando óleo de Girassol.

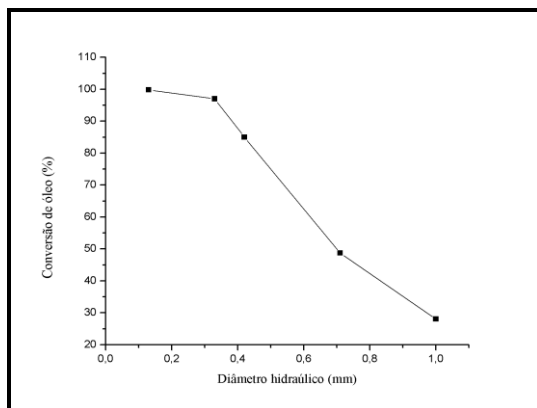


Figure 4. Conversão de óleo em função do diâmetro hidráulico.

4. CONCLUSÃO

A reação entre o óleo de Pinhão Manso e etanol produzindo biodiesel foi estudada numericamente utilizando o método dos elementos finitos. A variação da concentração do TG e E a uma velocidade de $0.006944 \text{ m s}^{-1}$ não apresentava mais variações com um tempo de residência de 50 s. Foi observada que em um determinado tempo de residência a conversão do óleo de Pinhão manso em biodiesel eleva-se com o aumento da velocidade, demonstrando que outros mecanismos de mistura, além da difusão molecular podem atuar em microescala. Foi demonstrado que a conversão do óleo aumenta com a diminuição do diâmetro hidráulico. Esse trabalho mostrou numericamente a possibilidade de se utilizar o Pinhão Manso como matéria prima para a produção de biodiesel.

5. REFERÊNCIAS

- ACKOM, E. K.; ERTEL, J. An Alternative Energy Approach to Combating Desertification and Promotion of Sustainable Development in Drought Regions. *Forum Forschung*, v. 18, p. 74-78, 2005.
- ARRUDA, F. P. de.; BELTRÃO, N. E. de M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão manso (*Jatropha curca L.*) como alternativa para o semi-árido nordestino. *Rev. bras. ol. Fibros.*, v.8, p. 789-799, 2004.
- EHRFELD, W.; HESSEL, V.; HAVERKAMP, V. Microreactors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. 23, 2012.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. VARIABLES AFFECTING THE YIELDS OF FATTY ESTERS FROM TRANSESTERIFIED VEGETABLE OILS. *J AM OIL CHEM SOC*, v. 61, p.138-1643, 1984.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol*, v. 86, p. 1097– 1107, 2005.

HESSEL, V.; LÖWE, H.; SCHÖFELD, F. Micromixers—a review on passive and active mixing principles. *Chem Eng Sci*, v. 60. p. 2479-2501, 2005.

KALU, E. E.; CHEN, K. S.; GEDRIS, T. Continuous-flow biodiesel production using slit-channel reactors. *Bioresource Technol*, v. 102, p. 4456–4461, 2011.

NAZIR, N. RAMLI, N.; MANGUNWIDJAJA, D.; HAMBALI, E.; SETYANINGSIH, D.; YULIANI, S.; YARMO, M. A.; SALIMON, J. Extraction, transesterification and process control in biodiesel production from *Jatropha curcas*. *Eur J Lipid Sci Tech*, v, 111, p. 1185–1200, 2009.

PENNATHUR, S.; MEINHART, C.D.; SOH, H. T. How to exploit the features of microfluidics technology. *Lab Chip*, v. 8, p. 20-22, 2008.

SOUZA, L. T. de A. *Síntese enzimática do biodiesel de Jatropha curcas pela rota etílica*. 2010. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SUN, J.; JU, J.; ZHANG, L.; XU, N. Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactors. *Ind Eng Chem Res*, v. 47, p. 1398-1403, 2008.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D. A. G.; CARNEIRO, J. W. de M.; ANTUNES, A. C. A. Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel*, v. 87, p. 2286–2295, 2008.

WHITESIDES, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, v. 442, p. 368-373, 2006.

ZHANG, X.; WILES, C.; PAINTER, S.; WATTS, P.; HASWELL, S. J. Microreactors as tools for chemical research. *Chem Today*, v. 24, p. 43-45, 2006.

NGUYEN, N-T; WERELEY, S. T. *Fundamentals and applications of microfluidics*. Boston/London: Editora Artech House, 2006.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.