



Simulação da Produção de Biodiesel Etílico de Soja por Catálise Enzimática

Palavras-Chave: Biodiesel, Catálise Enzimática, Simulação

Autores:

Guilherme Ramalho Mendes [FT-Unicamp]

Prof^a Dr^a Marcela Cravo Ferreira (orientadora) [FT-Unicamp]

INTRODUÇÃO

Diferentes rotas catalíticas vêm sendo estudadas na busca por uma produção de biodiesel mais eficiente e econômica. Com os avanços tecnológicos computacionais, atualmente é possível a simulação da produção de biodiesel envolvendo um grande número de variáveis pré-estabelecidas, auxiliando na otimização do processo (PASTRO e SUFFREDINI, 2009).

Magalhães (2019) verificou que o uso da lipase B de *Candida Antartica* no processo de catálise enzimática possibilita alcançar alta conversão em ésteres via rota etílica com uso de óleo de soja. A substituição de um catalisador químico por uma enzima, essa por sua vez biodegradável, mostrou-se uma alternativa vantajosa, tanto pelo biodiesel final apresentar uma alta concentração de ésteres, quanto pelo fator ambiental, pois a enzima pode ser reutilizada além de facilitar o tratamento do efluente.

A produção de biodiesel via rota etílica possui algumas dificuldades ligadas à separação de fases, devido à restrição de solubilidade entre os triacilgliceróis e etanol no início da reação, e entre éster e glicerol no final da reação, logo o conhecimento da separação de fases ao longo do processo é essencial. Modelos termodinâmicos, como o UNIFAC, podem prever dados de equilíbrio de sistemas não determinados experimentalmente. Esse modelo pode ser usado para a predição do equilíbrio de fases, auxiliando na simulação e no design de processos envolvidos na produção e purificação do biodiesel, estimando as propriedades da mistura abordando-a de acordo com os grupos funcionais das moléculas que as constituem (Ferreira, 2016).

Bessa et al. (2016) a fim de otimizar a ferramenta preditiva para na obtenção de dados de equilíbrio de fases para produção de biodiesel reajustou parâmetros de interação para o modelo UNIFAC, representando de maneira mais precisa o comportamento das interações intermoleculares durante o processo.

O presente trabalho visa analisar por simulação a produção de biodiesel etílico de soja, por meio da catálise enzimática, utilizando o software COCO (*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN simulator*).

Para que o biodiesel possa ser comercializado ele deve atender aos padrões de pureza estipulados pelo órgão regulamentador brasileiro da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). A especificação do biodiesel a ser comercializado no país para ser misturado ao óleo diesel A é estabelecida pela Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Para o presente trabalho os parâmetros que serão comparados com a legislação são o teor mínimo de éster glicerol livre máximo, monoacilgliceróis máximos, diacilgliceróis máximos, triacilgliceróis máximos e etanol máximo.

METODOLOGIA

Em uma primeira etapa, foi inserido no simulador COCO as substâncias envolvidas na produção de biodiesel etílico a partir de óleo de soja. Foi considerado como o ácido representativo do óleo de soja o ácido linoleico, sendo assim foram inseridas as seguintes moléculas: trilinoleína, dilinoleína, monolinoleína e linoleato de etila, uma vez que o simulador não dispõe dessas substâncias em seu banco de dados.

Para uma melhor representação da simulação foi implementado no simulador modelos de estimação de densidade e pressão de vapor para compostos lipídicos. Para a densidade foi ajustado a equação da reta em

função dos dados experimentais de densidade apresentado por Nouredini et al (1992), resultando na Equação 1:

$$d = -0,000674 * T + 0,93441 \quad (\text{Equação 1})$$

onde d é a densidade do óleo de soja (g/mL) e T a temperatura em °C.

Para a pressão de vapor foi utilizada a equação de Antoine (Equação 2) com os respectivos coeficientes para compostos lipídicos descritos por Ndiaye et al (2005).

$$\ln(P) = A + \frac{B}{C + (T)} \quad (\text{Equação 2})$$

onde P é a pressão de vapor em Pascal, T é a temperatura em Kelvin, A , B e C são os parâmetros ajustados de acordo com Ndiaye et al (2005).

O modelo termodinâmico de contribuição de grupos UNIFAC foi utilizado para estimar o equilíbrio líquido-líquido em todas as etapas da simulação. Em um primeiro estudo foi utilizado um decantador para analisar a separação de fases no simulador e realizada a comparação dos dados calculados no simulador com os dados experimentais obtidos por Mazutti et al. (2013) para sistema envolvido na produção de biodiesel.

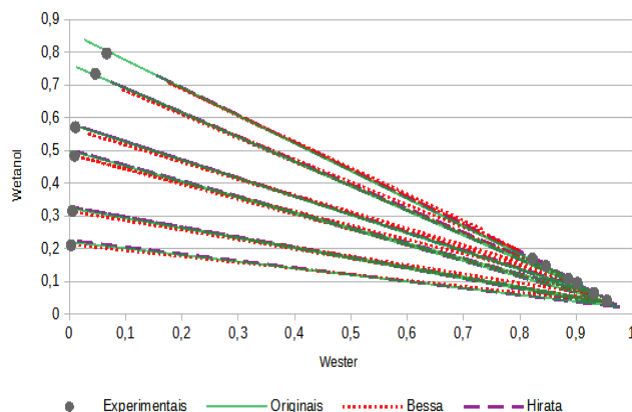
Em seguida, foi realizada a simulação da cinética de biodiesel etílico de soja via transesterificação alcalina e por transesterificação enzimática. Foram implementados vários reatores contínuos em cascata para simular uma reação em batelada e os dados foram comparados com dados da literatura. Para validação dos dados, foi feita uma simulação de produção de éster etílico a partir da Trilinoleína (como um TAG representativo do óleo) e etanol. Para a transesterificação alcalina, utilizou-se NaOH como catalisador à 35°C em um reator CSRT, configurado com as constantes cinéticas reportadas por Dias (2016). O mesmo procedimento foi realizado para verificar a cinética do biodiesel etílico de soja por via da transesterificação enzimática. Neste caso foi utilizado as constantes cinéticas baseada nos dados de Magalhães (2019) para catálise enzimática com concentração de enzima de 10% à 50°C.

Uma vez validada a etapa reacional, seguiu-se para a simulação do processo completo da produção de biodiesel em modo contínuo baseado no processo proposto por Andrade et al. (2019). Foi configurado um reator CSTR, uma coluna de destilação para recuperação do etanol e um decantador para separação do glicerol. Como dados de entrada foi utilizado como reagentes a trilinoleína e o etanol, e o modelo termodinâmico UNIFAC com os parâmetros descritos por Bessa et al. (2016) para as operações de separação de fases líquidas. A coluna de destilação foi configurada de modo a maximizar a recuperação de etanol pelo topo e minimizar a perda de biodiesel, sendo utilizado o modelo termodinâmico Gama-phi com os parâmetros UNIFAC originais. Para a transesterificação alcalina foram utilizados parâmetros cinéticos de Dias (2016) em um reator CSTR com volume de 5 m³ e para a transesterificação enzimática foi considerado um reator CSTR com volume de 100 m³ com os parâmetros cinéticos baseados nos dados de Magalhães (2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em uma primeira etapa, foi avaliado os processos envolvendo equilíbrio líquido-líquido no simulador. Foram analisados três conjuntos de parâmetros do modelo UNIFAC: os parâmetros originais determinados por Magnussen et al. (1981); um conjunto de parâmetros ajustados por Bessa et al. (2016) para sistemas envolvidos na produção de biodiesel; e os parâmetros estimados por Hirata (2013) para sistemas envolvidos no refino de óleo vegetal. Na Figura 1 é possível visualizar a comparação dos dados experimentais para o sistema Biodiesel etílico de óleo de soja + etanol + glicerol determinado por Mazutti et al. (2013) e os dados preditos pelos modelos UNIFAC com os três diferentes conjuntos de parâmetros. Foi realizado cálculo do desvio médio global entre os dados experimentais e calculados, obtendo os valores de 3,06%, 2,73% e 2,9%, para os conjuntos de parâmetros UNIFAC original, Bessa (2016) e Hirata (2013), respectivamente. Através da análise da Figura 1 e dos desvios obtidos verificou-se que o modelo Bessa (2016) é adequado para prever os dados de equilíbrio para esse sistema.

Figura 1. Equilíbrio líquido-líquido Biodiesel etílico de óleo de soja + etanol + glicerol à 30°C: dados experimentais (Mazutti et al., 2013) e preditos pelo modelo UNIFAC.



Em seguida foi realizada a simulação da transesterificação alcalina utilizando uma cascata de reatores CSTR, configurados com as constantes determinadas por Dias (2016), visando validar os dados obtidos na simulação pelo COCO e os dados reportados experimentalmente pelos autores. A comparação entre os resultados simulados e experimentais podem ser vistos na Figura 2. É possível observar a proximidade dos dados calculados pelo simulador e os dados da literatura, demonstrando a correta configuração do processo de catálise no simulador. Realizou-se também a simulação da reação em batelada para a catálise enzimática. O objetivo dessa simulação também foi validar os dados obtidos na simulação pelo COCO e os dados reportados experimentalmente por Magalhães (2019). Os resultados da comparação entre os dados experimentais e os simulados podem ser vistos na Figura 3.

Figura 2. Simulação da catálise alcalina com constante de Dias (2016): resultado simulado (linhas); resultados experimentais (■:TAG e ▲: ester).

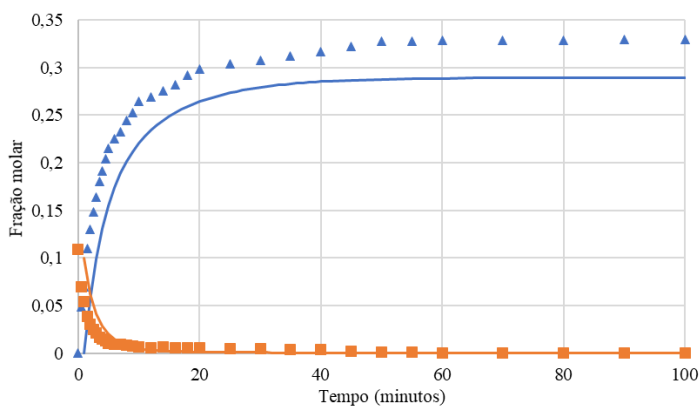
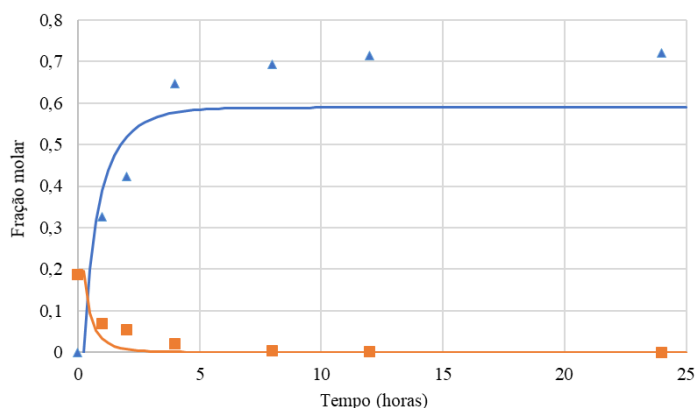


Figura 3. Simulação da catálise enzimática com constante baseada nos dados de Magalhães (2019): resultado simulado (linhas); resultados experimentais (■:TAG e ▲: ester).



A partir da Figura 3 verifica-se a conformidade dos dados calculados pelo simulador e os dados da literatura. É possível também observar a diferença de tempo reacional entre os processos catalíticos por transesterificação alcalina (Figura 2) e por catálise enzimática (Figura 3), sendo que na catálise enzimática é necessário um tempo maior de residência para atingir alta conversão em ésteres etílicos.

Após a validação dos dados obtidos pelo simulador, foi realizada a simulação do processo de obtenção do biodiesel, na Figura 4 é possível visualizar o fluxograma da simulação realizada no COCO do processo. As Tabela 2 e 3 apresentam as composições simuladas para todas as correntes em fração mássica para o biodiesel obtido por rota alcalina e enzimática, respectivamente.

Figura 4. Fluxograma de produção do biodiesel simulado no COCO.

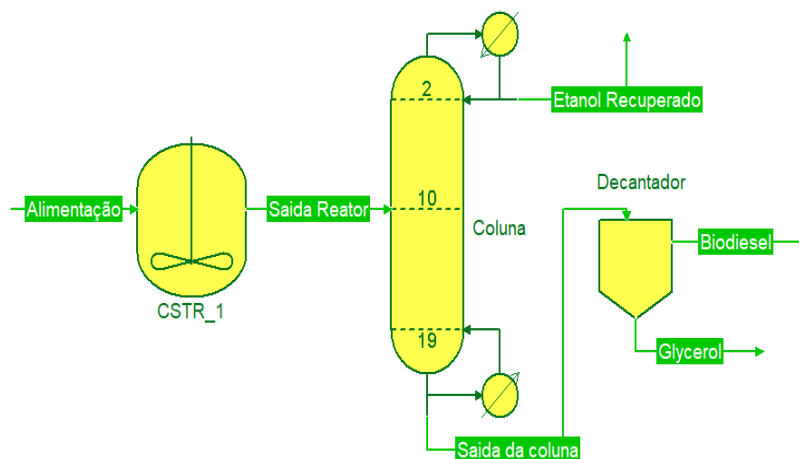


Tabela 2. Composição das correntes da simulação da produção de biodiesel etílico de óleo de soja por rota alcalina.

Fração Mássica	Corrente					
	Alim.	Saída Reator	Saída coluna	Etanol Recup.	Biodiesel	Glicerol
Etanol	0,25	0,1321	0,0094	1	0,0066	0,0385
Glicerol	0	0,0785	0,0896	0	0,0052	0,9611
Trilinoleína	0,75	1,40E-10	1,60E-10	4,80E-20	1,72E-10	1,59E-19
Dilinoleína	0	6,60E-10	7,60E-10	0	8,31E-10	4,45E-15
Monolinoleína	0	5,22E-05	5,96E-05	0	6,52E-05	2,05E-06
Linoleato de etila	0	0,7893	0,9009	0	0,9881	0,0004

Tabela 3. Composição das correntes da simulação da produção de biodiesel etílico de óleo de soja por rota enzimática.

Fração Mássica	Corrente					
	Alim.	Saída Reator	Saída coluna	Etanol Recup.	Biodiesel	Glicerol
Etanol	0,25	0,1322	0,0944	1	0,0057	0,0453
Glicerol	0	0,0785	0,0896	5,70E-21	0,0006	0,9539
Trilinoleína	0,75	0,0003	0,0003	1,20E-19	0,0004	3,80E-13
Dilinoleína	0	0,0002	0,0001	0	0,0002	1,00E-09
Monolinoleína	0	9,90E-05	0,0001	1,90E-23	0,0001	3,40E-06
Linoleato de etila	0	0,7888	0,9004	0,0012	0,9929	0,0006

Os resultados obtidos através da simulação se mostraram satisfatórios e condizentes com o esperado, obtendo um biodiesel com elevada pureza.

Os resultados obtidos pela simulação por via catalítica enzimática não só demonstraram grande eficiência para a produção de biocombustível como também enquadraram-se nos requisitos solicitados pela Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, atendendo ao teor de éster superior a 96,5% e impurezas inferiores aos limites estabelecidos pela norma. Desse modo, apesar das simplificações adotadas na simulação, foi possível obter um processo de biodiesel enzimático que pode auxiliar no desenvolvimento do processo industrial.

CONCLUSÕES:

O software utilizado (COCO) mostrou-se adequado para a simulação dos processos avaliados neste estudo. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que os parâmetros do modelo termodinâmico modificado Bessa (2016) são apropriados para a predição do ELL de sistemas envolvendo biodiesel etílico de soja. A partir das simulações de transesterificação alcalina e enzimática foi possível atingir alta conversão em ésteres etílicos. Os resultados obtidos a partir dos processos de separação/purificação proporcionaram a obtenção de biodiesel nos requisitos estipulados na legislação ANP nº 45.

BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, T. A., et al., **Biodiesel production catalyzed by liquid and immobilized enzymes: Optimization and economic analysis**. Chemical Engineering Research and Design, v. 141, p.1–14, 2019.

ANP. Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014. Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.

BESSA, L. C. B. A., et al., **A new UNIFAC parameterization for the prediction of liquid-liquid equilibrium of biodiesel systems**. Fluid Phase Equilibria, v.425, p.98- 107, 2016.

DIAS, T. P. V. B., **Estudo Do Equilíbrio Líquido-Líquido e Cinética de Reação na Produção De Ésteres Etílicos**. 2016. Universidade Estadual de Campinas Unicamp, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Tese de doutorado.

FERREIRA, M.C. **Avaliação do uso do etanol para a extração sólido-líquido de óleo de soja e para a produção de biodiesel etílico pela análise do equilíbrio líquido-líquido**. 2016. 157 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

HIRATA, G. F. et al. Liquid-liquid equilibrium of fatty systems: A new approach for adjusting UNIFAC interaction parameters. Fluid Phase Equilibria, v. 360, n. 0, p. 379-391, 2013.

MAGALHÃES, A. M. S., **Produção de biodiesel etílico por catálise enzimática e melhoramento das suas propriedades de escoamento a frio**. 2019. Universidade Estadual de Campinas Unicamp, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Tese de mestrado.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331-339, 1981.

MAZUTTI, M. A. et al. Thermophysical properties of biodiesel and related systems:(Liquid+ liquid) equilibrium data for soybean biodiesel. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 83-94, 2013.

NDIAYE, P.M. et al. **Vapor Pressure Data of Soybean Oil, Castor Oil, and Their Fatty Acid Ethyl Ester Derivatives**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, n. 2, p.330-333, 2005.

NOUREDDINI, H. et al. **Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids**. Department of Chemical Engineering, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, Nebraska. JAOCs, v. 69, n. 12, p.1184-1187, 1992.

PASTRO, G.; SUFFREDINI, H. B., **Catálise Enzimática como Ferramenta para a Produção de Biodiesel**. Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH) – 2009.

ROMERO, L. A. F., **Equilíbrio Líquido-Líquido Na Produção De Biodiesel Etílico**. 2011. Universidade Estadual de Campinas Unicamp, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Tese de doutorado.

ROSSET, I. G e PORTO, A. L. M., **Catálise Enzimática: Transesterificação do Óleo de Soja e Esterificação do Ácido Oleico via Lipases**. Revista Brasileira de Energias Renováveis – 2015.