



# SIMULAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS E HIDROTALCITA-HIDROXIAPATITA COMO CATALISADOR

L. A. de ALMEIDA<sup>1</sup>, R. N. VILAS BÔAS<sup>1</sup>, G. M. C. P. da COSTA<sup>1</sup>, M. F. MENDES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

*RESUMO - O presente trabalho teve como objetivo simular o processo de produção de Biodiesel testando diferentes matérias-primas lipídicas e usando material de hidrotalcita-hidroxiapatita como catalisador. O simulador de processo utilizado foi o DWSIM V.5, no qual manteve-se as condições operacionais para os diferentes processos. As matérias-primas utilizadas foram o destilado da desodorização de óleos vegetais (DDOV), que é um subproduto do processo de refino de óleos vegetais, e óleo de soja comercial para fins comparativos. Os resultados das simulações obtiveram conversão de, aproximadamente, 91-94% para ambas matérias-primas utilizadas. Dessa forma, os resultados confirmaram a possibilidade do uso de DDOV como fonte lipídica na produção de biodiesel, uma vez que o DDOV é um subproduto de baixo custo comparado aos óleos vegetais refinados. A simulação realizada com o DWSIM ainda apresentou na etapa de purificação do biodiesel, uma corrente composta por ésteres metílicos (aproximadamente 94%), isenta de água e metanol, contendo, ainda, glicerol ( $1,10 \times 10^{-17}\%$ ) e ácido residual (aproximadamente 0,5%).*

## 1. INTRODUÇÃO

Devido às constantes mudanças que a sociedade tem vivenciado e a crescente inquietação no que tange à preservação do meio ambiente, a busca por diferentes tipos de matérias-primas e a utilização de seus recursos como forma alternativa de fontes renováveis de energia é vital para que haja a redução gradativa da utilização de combustíveis fósseis, que além de poluentes possuem perspectiva de esgotamento (Lhamas, 2013). Uma alternativa é o biodiesel, que é um combustível biodegradável formado por uma mistura de ésteres de ácidos graxos provenientes de fontes renováveis que substitui parcial, ou totalmente, fontes de energia, dentre elas derivados de petróleo e gás natural. O Brasil ocupa, hoje, a terceira posição mundial em produção e consumo de biodiesel, perdendo apenas para os Estados Unidos e Alemanha (Ubrabio, 2020).

No processo de síntese de biodiesel, diversos fatores influenciam para que a produção seja satisfatória, dentre eles a busca pela matéria prima ideal, o custo da produção e a adequação do produto às normas de legislação. Essas variáveis podem definir se a iniciação do processo de síntese do produto esperado é viável ou não (Costa et al., 2015). Dessa forma, uma das matérias-primas proposta nesse trabalho é o destilado da desodorização de óleos vegetais, um subproduto formado na última etapa do processo de refino de óleos vegetais. Devido às condições utilizadas no processo de destilação, o destilado obtido também contém esteróis, tocoferóis, esqualeno, ácidos graxos livres,



triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ésteres de esterilo (Yin et al., 2016). Devido ao alto teor de ácidos graxos livres esse subproduto torna-se uma matéria-prima potencialmente barata para a produção de biodiesel. No entanto, existem poucos relatos na literatura sobre a produção de biodiesel usando o destilado de desodorização de óleos vegetais como matéria-prima. Portanto, o trabalho propôs fazer um estudo comparativo utilizando o óleo de soja comercial como matéria-prima.

Recentemente, a síntese de um material composto pelas fases hidrotalcita e hidroxiapatita (HTHAp) foi proposta e seu desempenho avaliado na transesterificação de óleo de soja e no tratamento de água (Rodrigues et al., 2018). A hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) é comumente utilizada em reações catalíticas devido apresentar elevada basicidade, alta área superficial e caráter básico acentuado (Nowicki et al., 2016). Enquanto, a hidroxiapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) apesar de possuir um caráter anfótero e capacidade de troca iônica, é normalmente aplicada na área biomédica, devido as suas características de biocompatibilidade e osteointegração (Lugovskoy et al., 2016). Portanto, os materiais hidroxiapatita-hidrotalcita propostos podem ser usados na catálise.

Neste contexto, a investigação dos fatores que levam à otimização do processo é de vital importância, e a utilização de simuladores de processos apresenta-se como uma viável alternativa para isto. Por conseguinte, eles reproduzem fluxogramas de plantas industriais com todos os parâmetros e propriedades físicas que influenciam na reação, com o objetivo de indicar falhas e buscar formas de otimizar os processos químicos (Costa, 2015).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo simular uma planta de produção de biodiesel fazendo um estudo comparativo do uso de diferentes matérias-primas, como o destilado da desodorização de óleos vegetais (DDOV) e óleo de soja comercial, e avaliar o potencial catalítico do material de hidrotalcita-hidroxiapatita (HT-HAp) como catalisador. O simulador de processo utilizado para avaliar o desempenho da planta quanto à formação dos ésteres foi o DWSIM V5.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A planta virtual de produção de biodiesel proposta foi projetada para processar 1 kmol/s de matéria-prima lipídica, utilizando metanol como reagente (na proporção de 6:1 molar) e HT-HAp (na proporção de 5% em massa em relação a massa de óleo) como catalisador. O fluxograma do processo consiste na etapa de reação (transesterificação do óleo) e separação dos ésteres metílicos produzidos. No qual foi utilizado um reator de conversão, com a inserção de uma corrente contendo o óleo, e outra contendo o metanol e o catalisador. A corrente efluente do reator foi então encaminhada para as etapas de separação do excesso de metanol e purificação do biodiesel. Para simular a etapa de separação e purificação dos ésteres metílicos foi utilizada uma coluna de extração líquido-líquido, e água aquecida foi utilizada como solvente. Posteriormente, o biodiesel foi encaminhado a um tanque flash sob vácuo para a evaporação de água e metanol residual.

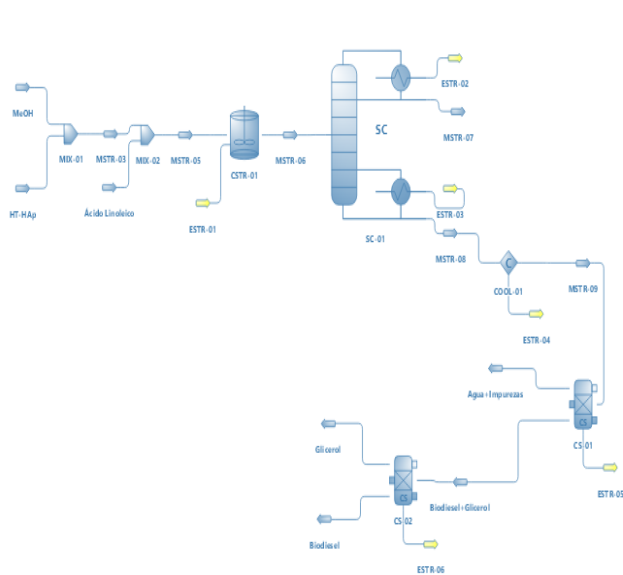
Nas simulações foram cadastrados os componentes envolvidos que não fazem parte da base de dados do programa através da função "Criador de Componentes" disponibilizada pelo simulador. Para esse cadastro informações sobre as propriedades termofísicas das substâncias bem como dos grupos UNIFAC foram fornecidas. Considerando os processos envolvidos na simulação e as espécies



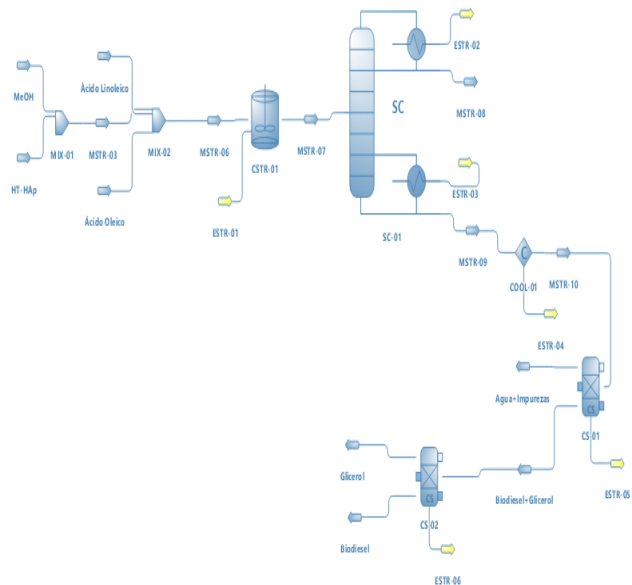
químicas utilizadas, o modelo termodinâmico selecionado para o cálculo das propriedades da fase líquida da mistura foi o modelo NRTL (non-random two-liquids), junto ao modelo Peng-Robinson (PR) para a descrição da fase vapor. Os parâmetros de interação binária que não estavam na base de dados do simulador, para as espécies envolvidas foram estimados através da predição destes dados a partir do método de contribuição de grupos UNIFAC, baseado nas informações fornecidas sobre as substâncias durante o seu cadastramento.

No que se refere à etapa de extração, o DWSIM utiliza para esta, uma coluna de absorção. No entanto, o operador deve selecionar na guia "Modo de operação da coluna" a opção "Extractor", para que a coluna trabalhe como um extrator líquido-líquido. As variáveis que devem ser definidas são: definição das correntes de alimentação, pressão de topo e fundo e, número de estágios da coluna.

A primeira simulação (Figura 1) proposta utilizou a matéria-prima de destilado da desodorização, no qual foi utilizado como componente, o ácido graxo majoritário presente nesse subproduto, o ácido linoleico (56%). O reator foi alimentado com uma vazão de 200 mol/s de ácido linoleico e a vazão para o metanol foi de 1200 mol/s. Enquanto, para a segunda simulação (Figura 2) proposta utilizou o óleo de soja comercial, que também foi utilizado como componentes, os ácidos graxos majoritários presentes nessa matéria-prima, o ácido linoleico (62%) e ácido oleico (38%). O reator foi alimentado com as seguintes vazões de 123,29 mol/s para o ácido linoleico e 76,71 mol/s para o ácido oleico, respectivamente. Para o metanol manteve-se a vazão utilizada na primeira simulação.



**Figura 1** - Fluxograma da planta de produção de biodiesel usando destilado da desodorização de óleos vegetais (DDOV) como matéria-prima e HT-HAp como catalisador.



**Figura 2** - Fluxograma da planta de produção de biodiesel usando óleo de soja comercial como matéria-prima e HT-HAp como catalisador.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Etapa de Reação

A Tabela 1 apresenta os resultados referentes às correntes de entrada e Saída dos reatores.

**Tabela 1** – Condições Operacionais e Composições das Correntes de Entrada e Saída do Reator de Conversão

Condições e composições	DDOV			Óleo de soja comercial			
	Entrada		Saída	Entrada		Saída	
	Óleo	Metanol + HT-HAp	Mistura resultante da reação (MI)	Óleos	Metanol + HT-HAp	Mistura resultante da reação (MI)	
T (°C)	25	25	53,75	25	25	25	53,88
P (kPa)	101,33	101,33	101,33	101,3	101,3	101,33	101,33
V <sub>mas</sub> (kg/s)	56,09	78,71	134,8	21,33	34,04	85,70	141,06
V <sub>mol</sub> (kmol/s)	0,200	1,230	1,430	0,077	0,123	1,230	1,430
<b>Fração Mássica</b>							
Metanol	-	0,4739	0,2661	-	-	0,4487	0,2725
Glicerol	-	0,0143	0,0236	0,0033	0,0033	-	0,0013
HT-HAp	-	0,4632	0,2704	-	-	0,5513	0,3349
Ácido linoleico	1	-	0,0221	-	0,9853	-	0,2377
Ácido oleico	-	-	-	0,9853	-	-	0,1489
H <sub>2</sub> O	-	0,0028	0,0016	0,0007	0,0007	-	0,0003

A Tabela 1 mostra como resultados das simulações, usando DDOV e óleo de soja comercial como matérias-primas lipídicas, de acordo com as composições das correntes de entrada e saída, visando avaliar a conversão e compara-la com o uso de diferentes tipos de matérias-primas. A conversão foi calculada como de acordo com a Equação 1:

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{(\text{consumo} * 100)}{C(\text{ácido inicial})} \quad (\text{Eq. 1})$$

sendo o consumo a diferença entre a concentração do ácido graxo no início e ao final do processo. A conversão da primeira reação utilizando a matéria-prima DDOV foi de aproximadamente 93,68%, enquanto que utilizando a matéria-prima óleo comercial o valor obtido foi de 91,97%. Esses resultados mostrou-se que o catalisador químico (HT-HAp) foi capaz de formar os principais ésteres de ácidos graxos mesmo em diferentes fontes lipídicas usadas, fornecendo valores variando entre 91 a 94%. Os resultados obtidos também demonstraram a adequação da matéria-prima residual utilizada para produção de biodiesel, obtendo-se alta conversão do triglicerídeo em ésteres etílicos.

#### 3.2 Purificação dos Ésteres Etílicos

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da extração líquido-líquido da etapa de purificação dos ésteres.



**Tabela 2** – Condições Operacionais e Composições das Correntes de Alimentação e Saída da Coluna de Extração

Condições e composições	DDOV			Óleo de soja comercial		
	Entrada		Saída	Entrada		Saída
	$M_2$	Topo	Fundo	$M_2$	Topo	Fundo
T (°C)	53,75	30,01	229,24	53,88	24,23	229,238
P (kPa)	101,33	101,33	101,33	101,33	101,33	101,33
$V_{mas}$ (kg/s)	134,8	72,48	62,32	141,06	91,05	50,01
$V_{mol}$ (kmol/s)	1,392	1,154	0,238	1,404	1,228	0,175
<b>Fração Mássica</b>						
Metanol	0,2661	0,4938	0,0012	0,2644	0,4090	0,0011
Glicerol	0,0236	0,0001	0,0509	0,0137	0,0153	0,0109
H <sub>2</sub> O	0,0016	0,0030	2,12E-05	0,0003	0,0004	1,7429E-06
HT-HAp	0,2704	0,5029	1,295E-05	0,3349	0,5188	0,0002
Ácido linoleico	0,0221	2,08E-07	0,0478	0,0186	0,0031	0,0468
Ácido oleico	-	-	-	0,1489	0,0003	0,0323
Metil Linoleato	0,4161	4,62E-06	0,8999	0,2192	0,0397	0,5458
Metil Oleato	-	-	-	0,1373	0,0134	0,3629

A Tabela 3 apresenta as composições das correntes “Biodiesel Final” obtidas nas duas simulações após a etapa de evaporação flash.

**Tabela 3** – Condições Operacionais e Composições das Correntes de Biodiesel Purificado

Biodiesel Purificado	DDOV	Óleo de soja comercial
T (°C)	229,24	229,24
P (kPa)	101,33	100,290
$V_{mas}$ (kg/s)	59,07	49,40
$V_{mol}$ (kmol/s)	0,201	0,168
<b>Fração Mássica</b>		
Metanol	-	-
Glicerol	1,108E-17	-
H <sub>2</sub> O	-	-
HT-HAp	-	-
Ácido linoleico	0,0506	0,0496
Ácido oleico	-	0,0341
Metil Linoleato	0,9493	0,5526
Metil Oleato	-	0,3674

Como citado no item 2, durante os procedimentos de adição de componentes e do pacote termodinâmico, foram observadas diferenças entre os valores dos parâmetros de interação binárias para os duas simulações. Os parâmetros de interação binária afetam o equilíbrio de fases, sendo esta a provável justificativa para as diferenças observadas nos resultados obtidos na etapa de purificação do biodiesel.



## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados, pode-se concluir que o uso de diferentes matérias-primas lipídicas nas simulações realizadas apresentaram altas conversões. Ou seja, o catalisador heterogêneo testado mostrou-se ter potencial para substituir os sistemas homogêneos normalmente empregados na síntese do biodiesel. Essa substituição oferece vantagens, que podem propiciar um aumento considerável nas perspectivas de sustentabilidade sócio-ambiental de todo o processo de produção. Desta forma, o software DWSIM, mostrou-se capaz de realizar a simulação proposta, e pode ser uma alternativa para o estudo de processos químicos que envolvam reações orgânicas, bem como, realizar os processos de separação.

## 6. REFERÊNCIAS

COSTA, E. C. **Simulação do Processo de Produção de Biodiesel de Óleo de Palma Utilizando os Softwares ASPEN HYSYS e DWSIM.** 2015. Project: Práticas Virtuais para o Ensino de Engenharia Química. Conference: 14º Encontro dos Profissionais de Química da Amazônia- Belém-PA, 2015.

LHAMAS, D. E. L. **Estudo do Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Palma (*Elaeis guineensis*) e do Óleo de Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) para Produção de Biocombustível.** 2013. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA, 2013.

LUGOVSKOY, S., WEISS, D., TSADOK, U., LUGOVSKOY, A. - **Surface and Coatings Technology.** p.80 (2016).

NOWICKI, J., LACH, J., ORGANEK, M., SABURA, E. - **Applied Catalysis A: General.** p.17 (2016).

RODRIGUES, E., BRASIL, H., BARROS, T., PEREIRA, C., DOS REIS, M. A. L., ALMEIDA, O. - **Cerâmica.** p.166 (2018).

UBRABIO. Link: <http://ubrabio.com.br>. Acesso: Novembro de 2020.

VILAS BÔAS, R. N., DA SILVA, L. L. C., FERNANDES, L. D., AUGUSTO, B. L., MENDES, M. F. - **Catalysis Letters.** p. 3642 (2020).

YIN, X., DUAN, X., YOU, Q., DAI, C., TAN, Z., ZHU, X. - **Energy Conversion and Management.** p.199 (2016).