

EFICIÊNCIA ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE BABAÇU

E.E.S. OLIVEIRA¹, A.A.S.MAMEDE¹, C.R.B. ARAÚJO¹, E.J.C de CARVALHO¹,
M.A.S. RIOS², A.A.S. LOPES¹

¹ Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro – Brasileira, Instituto de Engenharias e desenvolvimento sustentável

² Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Mecânica
E-mail para contato:
alisonmamede@aluno.unilab.edu.br

RESUMO – *A produção de biocombustíveis apresenta-se como uma alternativa para minimizar impactos relacionados ao meio ambiente, energia e economia, tendo-se como destaque o biodiesel. Na escala de produção deste biocombustível, os aspectos como: matéria-prima e condições operacionais estão relacionadas às eficiências energéticas e exergéticas do processo. Neste sentido, a rota de produção do biodiesel do óleo de babaçu foi executada com o tempo reacional de 90 minutos, o que permitiu a avaliação e monitoramento das etapas de síntese e caracterização química. Os resultados parciais apresentam as medições experimentais de cada etapa do processo de produção do biodiesel de babaçu e em posse destes dados, realizou-se análise energética e exergética. O trabalho desenvolve uma metodologia de análise a partir dos balanços de massa e energia e da eficiência exergética na produção de biodiesel através das reações de transesterificação, via rota metélica e catálise básica.*

Palavras-chave: Biodiesel, Energia, Exergia

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da energia do mundo ainda provém de fontes como petróleo, gás natural e carvão. Por serem consideradas fontes não renováveis, existe a possibilidade de futuramente ocasionar um esgotamento. Além disso, esses tipos de combustíveis são bastante poluidores e impactantes ao meio ambiente, o que vem motivando a população de todo o mundo a buscar soluções para minimizar e até mesmo erradicar esses impactos ambientais significativos. Dentre as alternativas encontradas para solucionar esse tipo de problema, destaca-se as pesquisas relacionadas sobre as matérias-primas renováveis e capazes de produzir combustíveis, como por exemplo, o biodiesel.

O uso de biodiesel cresce de forma significativa em todo o mundo, pois apresenta uma cadeia produtiva com potencial bastante promissor em distintos setores como economia, social e ambiental. Desta forma este biocombustível abre oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando a mão de obra rural, bem como no setor industrial corroborando na produção do combustível (HOLANDA, 2004).

A utilização desse tipo de fonte de energia alavanca vários benefícios e as pesquisas relacionadas à sua produção devem ser desenvolvidos para melhorar a cadeia produtiva do biodiesel. Ressalta-se uma alternativa apresentada através da Termodinâmica, no qual, apresenta a real capacidade da realização do trabalho mecânico máximo, no qual denomina-se como exergia.

Exergia também chamada de análise de segunda lei, ou análise da disponibilidade termodinâmica, como conceito geral, designa a capacidade que um sistema ou um processo têm para realizar trabalho útil. Pode pensar-se em exergia como sendo a máxima energia “útil” passível de ser “extraída” do sistema ou processo (OLIVEIRA, 2015). Desta forma, através desta pesquisa pode-se melhorar o entendimento sobre a dinâmica de produção do biocombustível, verificar e quantificar as perdas e também indicar quais melhorias podem ser estabelecidas para a eficiência produtiva do biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Produção de Biodiesel.

O processo de produção de biodiesel foi realizado a partir de reação de transesterificação, utilizando como matéria prima o óleo de babaçu. A exergia e energia foram analisadas em todas as etapas reacionais. O experimento foi desenvolvido em triplicata, nos quais, em cada síntese realizada utilizou-se os parâmetros: temperatura (50°, 60° e 70 °C) e tempo de reação (50' e 60'), respectivamente.

Todas as etapas foram conduzidas por rota metálica e KOH como catalisador. As reações foram conduzidas em escala de bancada, em um reator de vidro de capacidade de 100 mL. Antes da transesterificação, a matéria-prima foi caracterizada por determinação do *índice de acidez e saponificação*. As análises do óleo de babaçu foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e normas internacionais da American Oil Chemists' Society (AOCS).

Após as análises constatou-se que as características do óleo estavam de acordo com o exigido para execução da reação de transesterificação. Na sequência, realizou-se as determinações das massas de óleo, catalisador e volume de agente transesterificante (metanol) e posteriormente, preparou-se a solução de metóxido de potássio. Na etapa seguinte procedeu-se com a mistura da matéria-prima e solução de metóxido de potássio, controlando-se o tempo e Temperatura da reação.

Ao fim da reação, realizou-se a etapa de separação dos ésteres metílicos e glicerina, por meio do processo de decantação. Após a separação foram realizadas três lavagens sendo duas com água em temperatura ambiente e uma com água aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90°. Por fim, foi realizada a etapa de secagem por meio do aquecimento dos ésteres metílicos em uma chapa aquecedora, para remoção de resíduos de umidade e/ou metanol.

2.2. Análise Exergética do Processo de Produção de Biodiesel

Para cada rota química de produção do biodiesel, os seguintes parâmetros de cálculo foram avaliados: massas de entrada e saída, temperatura, características químicas dos reagentes e produtos, utilização e dimensão dos equipamentos. Nos balanços de exergia das etapas dos processos foram identificados e quantificados: os insumos, vapor, trabalho mecânico, produtos, resíduos líquidos e sólidos, emissões gasosas e exergia destruída.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cálculo do Peso Molecular

Segundo Arredondo (2009) pode-se determinar o Peso Molecular (PM) dos componentes biomássicos (óleo de babaçu, biodiesel, glicerina e AGL), por meio da seguinte equação (1):

$$PM = \sum y_i (12,01 N_C + 1,008 N_H + 15,9 N_O) i \quad (1)$$

Na qual:

N_C = Número de Carbono

N_H = Número de Hidrogênio

N_O = Número de Oxigênio.

O óleo de babaçu apresentou peso molar (MM) médio de 700,35 g/mol. De acordo com Santos (2008), a equação 1 consiste no somatório do percentual molar dos ácidos graxos presentes no óleo e sua massa molar, multiplicado por três e dividido pelo somatório do percentual molar dos ácidos graxos totais que compõe o óleo. Uma vez que a composição em teor de ácidos graxos é a mesma também para o biodiesel de babaçu, foi possível inferir que sua massa molar é aproximadamente a mesmo do óleo. Essa informação é importante, pois, sendo a exergia uma propriedade extensiva as massas dos compostos serão relevantes nos cálculos das exergias, do óleo e do biocombustível.

3.2. Rendimento

Os rendimentos obtidos em cada uma das sínteses do biodiesel estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Rendimentos obtidos nas três rotas alterando parâmetros

Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Rendimentos
50	50	89,7
60	60	89,0
70	50	86,1

Fonte: Autores (2016)

De acordo com os resultados, verificou-se que o maior rendimento é obtido quando se realiza a reação de transesterificação a temperatura de 50 °C e tempo reacional de 50 minutos, além disso, os custos energéticos são menores. Deve-se ressaltar que o fato de executarmos a reação a 50 °C também garantiu uma menor demanda do potencial do equipamento, uma vez que este está graduado para a obtenção de uma temperatura que está longe de ser a máxima de sua capacidade. Da mesma forma observa-se que a na síntese realizada em uma maior temperatura houve um menor rendimento, isso deve-se ao fato de o óleo degradar-se em altas temperaturas, mais especificamente, acima dos 65 °C comprometendo a qualidade do biocombustível produzido.

3.3. Índice de Saponificação

O resultado encontrado para o índice de saponificação das amostras do óleo *in natura* 1 e 2 indicou que o óleo de babaçu analisado é apropriado para obtenção de biodiesel, uma vez que os valores obtidos nos ensaios estão praticamente dentro dos limites estabelecidos pela literatura, conforme apresentado nas tabelas 2 e 3 no entanto, ressaltamos que alguns valores excederam esses limites, entretanto, foi uma quantidade ínfima, o que nos possibilitou utilizar o óleo sem tratamentos preliminares. As tabelas 4 e 5 mostram os resultados do índice de saponificação encontrado apenas para as amostras do óleo 1 e 2.

Tabela 2 – Características Físico-Química do Óleo de Babaçu por Luiz *et al.*, (2011)

Características Físico-Químicas	Óleo Bruto de Babaçu	Codex Stand 210 1999	Oliveira <i>et al.</i> , 2007
Índice de acidez (mgKOH/g)	3,75 ± 0,05	Máx. 5%	3,31-3,38
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	0,40 ± 0,03	-	0,0
Umidade (%)	0,17 ± 0,05	-	-
Índice de iodo (Wjs)	17,03 ± 0,05	10-18	-
Índice de saponificação (mgKOH/g)	189,8 ± 0,01	245-246	164-252
Densidade relativa a 25°C (g/mL)	0,914 ± 0,03	0,914-0,917	0,918-0,924

Fonte: Aut Luiz *et al.*, (2011)

Tabela 3 – Características Físico-Química do Óleo de Babaçu

Propriedades	Limites
Massa específica, 40°C/25°C	0,911-0,914
Índice de refração (nD40)	1,448-1,451
Índice de saponificação	245-256
Índice de iodo (Wjs)	10-18
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,2%
Acidez (g de ácido oleico/100g)	-
Óleo de babaçu	Máximo 0,3%
Óleo de babaçu bruto	Máximo 5,0%
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	Máximo 10

Fonte: Anvisa (1999)

Tabela 4- Resultado para Índice de Saponificação Óleo *in natura* 1

Descrição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Branco
Massa do óleo	4,00g	4,00g	4,00g	-
Volume de HCl	22,4 mL	21,3 mL	20,8 mL	57,6 mL
Índice de Saponificação	256,12 mgKOH/g	264,12 mgKOH/g	267,76 mgKOH/g	-

Fonte: Autores (2016)

Tabela 5- Resultado para Índice de Saponificação Óleo *in natura* 2

Descrição	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Branco
Massa do óleo	4,0473g	4,0307g	4,0110g	-
Volume de HCl	26,0 mL	28,2 mL	27,0 mL	62,1 mL
Índice de Saponificação	259,59 mgKOH/g	244,78 mgKOH/g	254,69 mgKOH/g	-

Fonte: Autores (2016)

3.4. Índice de Acidez

O índice de acidez médio encontrado nas amostras usadas nas três sínteses, indicaram que o óleo de babaçu analisado se encontrava dentro dos padrões para a produção de biodiesel, a partir de uma reação de transesterificação, sem necessidade de tratamento prévio como acontece com a maioria dos óleos vegetais de acordo com dados da EMBRAPA (2009).

3.5. Cálculo das Exergias Químicas

Segundo Ferreira (2014), para encontrar a exergia química do óleo do babaçu, do biodiesel, da glicerina e do ácido graxo livre (AGL) foi quantificado os percentuais mássicos do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes nessas substâncias que estão disponíveis nas tabelas 2 e 3, e seus respectivos PCS (Poder calorífico superior) e PCI (Poder calorífico inferior). Utilizou-se essa metodologia de determinação de PCS apenas para o biodiesel 3. Já para os biodieseis 1 e 2 tomou-se os valores de PCS através da bomba calorimétrica e substituiu-se na equação (5), para cálculo do PCI. A exergia química dos compostos biomássicos foi calculada pela equação 2:

$$b^{CH} = \beta PCI \quad (2)$$

Na qual:

β = coeficiente

PCI = Poder Calorífico Inferior

O coeficiente β tem diferentes expressões dependendo da fase e composição química das substâncias, para as biomássicas líquidas como o biodiesel, glicerina, AGL e TG é usada a equação 3:

$$\beta = 1037 + 0,0159 H/C + 0,0567 O/C \quad (3)$$

Na qual:

H, C e O – porcentagem mássica do hidrogênio, carbono e oxigênio presentes na biomassa líquida.

3.5.1. Cálculo do Poder Calorífico

O poder calorífico é uma das mais importantes características de um combustível e indica a quantidade do calor que se libera durante a combustão completa do combustível. Pode-se obter experimentalmente ou em forma analítica sempre que seja conhecida a composição química elementar da substância. Baseando-se no exposto determinou-se os PCS e PCI para os biodieseis de babaçu da terceira síntese e apenas PCI para os biodieseis 1 e 2.

Segundo Arredondo (2009), os poderes caloríficos superiores e inferiores (PCI e PCS) podem ser determinados matematicamente através das expressões a seguir, desde que se considere a água formada do hidrogênio que fez parte da composição do combustível, encontra-se na fase vapor, no entanto o PCS pode ser determinado diretamente através de equipamento específico por meio da análise de uma amostra de 0,5 g, aproximadamente, como se determina nas equações 4 e 5.

$$PCI = PCS - 0,0894 * 2442,3 * H \quad (4)$$

$$PCS = 349,1C + 1178,3H + 100,5S - 103,4O - 15,1N - 21,1W \quad (5)$$

Na qual: C, H, S, O, N, A e W são respectivamente as porcentagens mássicas de carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, cinzas e umidade no combustível. A seguir as tabelas 6 e 7 apresentam os poderes caloríficos dos biodieseis 1 e 2, obtidos experimentalmente.

Tabela 6– Poder Calorífico Biodiesel 1

	Massa Amostra (g)	Poder Calorífico Superior (PCS e MJ/kg)
Amostra 1	0,5351	37,923
Amostra 2	0,5213	37,370
Amostra 3	0,5421	37,172

Tabela 7 – Poder Calorífico Biodiesel 2

	Massa Amostra (g)	Poder Calorífico Superior (PCS e MJ/kg)
Amostra 1	0,5109	37,342
Amostra 2	0,5464	37,128
Amostra 3	0,5270	41,511

Fonte: Autores (2016)

Os resultados obtidos para os PCI's e para o coeficiente β através da equação (3) dos biodieseis 1 e 2 são apresentados na tabela 8:

Tabela 8 - PCI e β para os Biodiesel 1 e 2

	Biodiesel 1	Biodiesel 2
PCI	36,491 (MJ/kg)	35,990 (MJ/kg)
β	1,04994	1,04994

Fonte: Autores (2016)

As exergias para os biodieseis 1 e 2 estão apresentadas na tabela 9 abaixo.

Tabela 9 – Exergias Calculadas

	Biodiesel 1	Biodiesel 2
Exergia	38. 313,6043	37. 787,9308

Fonte: Autores (2016)

No entanto, baseando-se nos resultados de Ferreira (2014) e Arredondo (2008) é necessário multiplicar esses valores pelas massas molares, para tanto, temos de determiná-las.

3.5.2. Determinação da Massa Molar

O óleo de babaçu apresenta massa molar (MM) média de 700, 35 g/mol, que calculou-se através da equação (1). Na tabela 10 estão apresentadas as exergias multiplicadas pela massa molar.

Tabela 10 – Exergias Multiplicadas pela Massa Molar

	Biodiesel 1	Biodiesel 2	Biodiesel 3
Exergia	26 832 932, 7715	26 464 777, 335	$2,23 \cdot 10^7$

Fonte: Autores (2016)

A tabela 11 contém valores de exergias de insumos disponíveis na literatura. Os resultados de saída foram baseados no trabalho de Ferreira (2014).

Tabela 11 – Balanços Exergético da Planta de Produção de Biodiesel de Babaçu por Rota Metálica (kg/tonelada de amêndoas)

Entradas	Saídas
-----------------	---------------

E_O (exergia do óleo)	$2,36.10^7$	E_P (exergia do produto)	Biodiesel $2,23.10^7$
E_{in} (exergia do insumo)		Glicerina	1.590,742
CH_3OH	$0,5.10^7$	CH_3OH	$0,383.10^7$
KOH	14.634,38	AGL	274.404
H_2SO_4	163.025	Na_2SO_4	3751,8
E_{H_2O} (exergia da água)	137.970	E_R (exergia do resíduo)	H_2O 123.735
E_W	11.340	E_C (exergia do condensado)	230.670
E_v	199.715	E_D (exergia destruída)	$0,066.10^7$

Fonte: Autores (2016)

3.5.3. Balanço Exergético

Para a realização do balanço exergético foram necessários os cálculos das gerações de entropia por conseguinte das irreversibilidades, das exergias do trabalho mecânico e das exergias associadas ao fluxo de calor para as três sínteses. As equações segundo Oliveira (2015) são apresentadas a seguir:

Geração de entropia:

$$\dot{I} = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) \quad (6)$$

Irreversibilidade ou exergia destruída:

$$W_R = I = T_0 \dot{I} \quad (7)$$

Exergia do trabalho:

$$W_{CAR} = E^Q \quad (8)$$

Exergia por transferência de calor

$$\dot{E}_q = \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \dot{Q} \quad (9)$$

Na qual:

\dot{I} = taxa de geração de entropia;

\dot{Q} = taxa de transferência de calor;

I = irreversibilidade;

W_{car} = exergia do trabalho mecânico;

\dot{E}_q = exergia por transferência de calor;

T_0 = temperatura ambiente;

T_b = temperatura do volume de controle.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Resultados para taxa de geração de entropia, exergia de trabalho, exergia por transferência de calor e exergia destruída.

	$\dot{I} \text{ (J/sK)}$	$W_{CAR} \text{ (J/s)}$	$\dot{E}_q \text{ (W)}$	$\dot{I} \text{ (W)}$
Biodiesel 1	0,2337	900	69,6594	69,6426
Biodiesel 2	0,3174	900	94,59	94,5941
Biodiesel 3	0,3962	900	118,08	118,0735

Fonte: Autores (2016)

Em posse desses valores, calculou-se o balanço exergético através da equação apresentada por Shapiro (2011) para balanço exergético de sistemas abertos em regime permanente:

$$0 = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \dot{Q} - \dot{W}_{vc} - \dot{m}(e_{f1} - e_{f2}) - \dot{E}_d \quad (10)$$

Os resultados obtidos para as exergias específicas foram:

Tabela 13 – Resultados para as Exergias Específicas

	Exergias específicas (kJ/kg)
Biodiesel 1	899,98
Biodiesel 2	900,00
Biodiesel 3	899,98

Fonte: Autores (2016)

4. CONCLUSÃO

Concluiu-se que em termos energéticos o biodiesel sintetizado a temperatura de 50 °C e 50' apresentou um maior rendimento e um maior poder calorífico, o que nos permite inferir que o biocombustível possui produção que apresenta menor custo em termos energéticos, uma vez que exige funcionamento em um tempo não tão longo dos equipamentos, além de apresentar características que garantem ao combustível uma melhor qualidade como o já mencionado poder calorífico. Também se obteve um maior valor de exergia química para o biodiesel produzido através dessa síntese o que é algo satisfatório, uma vez que alterando parâmetros como tempo e temperatura foi possível proporcionar a geração de um biocombustível mais eficiente.

Quanto ao balanço exergético, é notório que houve uma maior destruição de exergia na última síntese, quantificada em 118, 07356 KW, e a síntese 1 como já esperado diante dos valores de exergia química já obtidos, apresentou-se como o procedimento com menores perdas exergéticas, reforçando que esta síntese apresentou-se como a mais eficiente, no entanto, deve-se deter ao fato de que há muito a ser averiguado à cerca dos parâmetros que se pode alterar e assim obter melhores resultados, bem como há etapas de metodologia que ainda merecem mais atenção uma vez que contribuirão para o enriquecimento do trabalho e maior credibilidade dos resultados apresentados.

5. REFERÊNCIAS



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



ENBEQ
2016

XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ARREDONDO, H.I.V. Avaliação exergética e exergo-ambiental da produção de biocombustíveis. p. 19-75. 2009

FERREIRA, M.E.M. Análise exergoeconômica da produção de biodiesel de Babaçu obtido por via metílica e etílica. p. 34-80. 2014.

HOLANDA, A.; Biodiesel e Inclusão Social, Câmara dos Deputados Federais: Brasília, DF, 2004

SANTOS, J.R.J. Biodiesel de babaçu: *Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias* 2008

OLIVEIRA, P.P. Fundamentos de Termodinâmica aplicada: Análise Energética e Exergética. Lisboa: Editora Lidel, 2015.

OMETTO, A. R. Avaliação do Ciclo de Vida do Álcool Etílico Hidratado Combustível pelos Métodos Edip, Exergia e Emergia. São Carlos. (2005).