

SÉRGIO LOPES DOS SANTOS

**USO DA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA COMO UMA ALTERNATIVA PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada no Centro Universitário da FEI, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração:
Sistemas da Mobilidade - Propulsão e Energia

Orientador
Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira

Co-Orientadora
Prof^a Dr^a Maristhela Passoni de Araújo Marin

São Bernardo do Campo
2009

Santos, Sérgio Lopes dos

Uso da cavitação hidrodinâmica como uma alternativa para a produção de biodiesel. / Sérgio Lopes dos Santos . – São Bernardo do Campo, 2009.

79 f. : il.

Dissertação (Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira

1. Biodiesel. 2. Cavitação Hidrodinâmica. 3. Transesterificação. I. Ferreira, Maurício Silva, orient. II. Título.

CDU 621.22



Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: **Sérgio Lopes dos Santos**

Matrícula: 2071389

Título do Trabalho: Uso da Cavitação Hidrodinâmica como uma Alternativa para a Produção de Biodiesel.

Área de Concentração: Sistemas da Mobilidade

Orientador: Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira

Data da realização da prova: 13 / outubro / 2009

A Banca Julgadora abaixo-assinada, atribuiu ao candidato o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 13 / 10 / 09.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira

Ass.: Maurício S. Ferreira

Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôres

Ass.: Ricardo Belchior Tôres

Prof. Dr. Luiz Felipe Pellegrini

Ass.: Luiz Felipe Pellegrini

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Maurício S. Ferreira

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.
Albert Einstein

A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana.
Louis Pasteur

Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você
estará fazendo o impossível.
São Francisco de Assis

Agradecimentos

- Agradeço a DEUS por permitir todas as nossas realizações;
- A minha esposa Alice Corte dos Santos por estar sempre ao meu lado;
- Ao Centro Universitário da FEI, Fundação Educacional Inaciana Pe. Roberto Sabóia de Medeiros, que me permitiu esta empreitada e apoiou todo o trabalho;
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira, pelo discernimento e condução que deu ao nosso trabalho;
- A Prof^a Dra. Silvia Helena Prado Bettini e ao Prof. Dr. Fabrizio Leonardi pelo apoio inicial no ingresso do programa de Mestrado;
- A Prof^a Dra. Maristhela Passoni Araújo Marin, co-orientadora do trabalho e ao Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi que orientaram e dirigiram o trabalho de Laboratório;
- Ao Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres que sugeriu um caminho para os estudos;
- Ao Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury, Coordenador do Programa de Mestrado, ao Prof. Dr. Roberto Bortolussi e ao Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello, Chefes dos Departamentos de Mecânica e Química, que incentivaram, apoiaram e facilitaram as necessidades do trabalho;
- Aos Professores do Mestrado: Prof. Dr. Maurício Silva Ferreira, Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres, Prof. Dr. Ricardo Hauch R. de Castro, Prof. Dr. Alexandre Augusto Massote e Prof. Dr. Fabrício Leonardi, pelas excelentes aulas, incentivo e orientações durante todo o curso;
- Aos colegas Prof. MSc. Franco Brunetti (*in memoriam*) e Prof. Eng^o José Roberto Coquetto, mestres e amigos, que acompanharam todo o trabalho, incentivaram e sugeriram sempre que necessário;
- A Bombas Grundfos do Brasil Ltda, representada pelos Eng^{os} Anderson Cruz, Emerson Guerra e Thomas Francisco Takeuchi de Oliveira pelo apoio que deram;
- Ao Eng^o Eduardo Polati, companheiro de curso, que além do incentivo valorizou as excelentes aulas ministradas pelos nossos professores;
- Aos alunos Sérgio Carminatti Brufatto e Fábio Agostinho Ferreira, monitores do projeto, que participaram com brilhantismo de todos os ensaios;
- Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Química do Centro Universitário da FEI que sempre deram suporte às nossas necessidades;
- Aos técnicos e funcionários do Centro de Laboratórios Mecânicos da FEI pelo suporte na aquisição e construção de dispositivos para o trabalho.

RESUMO

O biodiesel é quimicamente constituído por ésteres alquílicos de ácidos graxos. O álcool utilizado em sua produção pode ser metanol ou etanol. O biodiesel é produzido por metanólise ou etanólise de triglicérides naturais, tais como gorduras animais e óleos vegetais. Sabe-se que é uma alternativa ao petrodiesel convencional, devido à sua capacidade de renovação e melhor desempenho de combustão, além de reduzir as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (MP). A produção de biodiesel consiste na transesterificação de triglicérides com álcool. O processo de transesterificação é afetado pelo tipo de álcool, razão molar entre álcool e óleo, quantidade e tipo de catalisador, temperatura e pureza dos reagentes. A transesterificação de triglicérides com metanol ou etanol é uma reação heterogênea e a mistura dos reagentes é de crucial importância. Portanto, um dos parâmetros mais importantes que afetam a reação é a eficiência da mistura. O método usual utiliza um misturador mecânico, no entanto, experimentos foram feitos utilizando cavitação, que pode ser gerada por energia ultra-sônica ou hidrodinâmica que pode ser induzida pelo uso de homogeneizadores de alta pressão ou bombas centrífugas destinadas à melhoria da eficiência da mistura. A cavitação ultra-sônica ou acústica tem sido utilizada para reações químicas severas, ou seja, que requerem uma alta intensidade de mistura. Neste estudo, foi observado que o método assistido por cavitação hidrodinâmica promove o aumento da produção de biodiesel, em comparação com o método tradicional que utiliza agitação mecânica. A geração de cavitação hidrodinâmica foi feita por uma restrição causada por uma placa de orifício colocada na tubulação de sucção da bomba e a construção do reator foi baseada em normas de testes de bombas, diferente de obras recentes que basearam a construção dos mesmos em homogeneizadores de alta pressão. Também foi observado que a operação do equipamento utilizado é simples e com baixo custo de manutenção, concluindo que o processo de transferência da escala de laboratório para a produção industrial (*scale-up*) é relativamente simples.

Palavras-chave: biodiesel; cavitação hidrodinâmica; transesterificação.

ABSTRACT

Biodiesel fuel is chemically constituted by fatty acid alkyl esters. The used alcohol in its production can be methanol or ethanol. Biodiesel is produced by methanolysis or ethanolysis of natural triglycerides, such as animal fats and vegetable oils. It is known as an alternative to conventional petrodiesel because of its renewability and better combustion performance, in addition to reducing carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC) and particulate matter (MP) emissions. Biodiesel production consists on the transesterification of triglycerides with an alcohol. The transesterification process is affected by the alcohol type, molar ratio of alcohol to oil, catalyst type and amount, temperature and reagents purity. The transesterification of triglycerides with methanol or ethanol is a heterogeneous reaction and mixing the reagents is of crucial importance. Therefore, one of the most important parameters affecting the reaction is the mixture efficiency. The traditional method for blending in the reactor uses a mechanical mixer, however, experiments were made using cavitation, that can be generated by ultrasonic power or hydrodynamic, induced by high-pressure homogenizer or centrifugal pumps aiming the improvement of the mixture efficiency. The ultrasonic or acoustic cavitation has been used for a long time for chemical reactions, which require a high intense mixture. In this study it was observed that the method assisted by hydrodynamic cavitation promotes the enhancement of biodiesel yield in comparison to the traditional method that uses mechanical stirring. The generation of hydrodynamic cavitation was made by a restriction caused by an orifice plate placed in the pump suction tubing and the reactor construction was based on pump tests standards, different from recent works which based their arrangement on high pressure homogenizers. It was also observed that the operation of the equipment employed is simple and the reactor has a low acquisition and maintenance cost, concluding that the transfer process from the laboratory scale to industrial production (scale-up) is relatively simple.

Keywords: biodiesel; hydrodynamic cavitation; transesterification.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	10
1.1	– Objetivos do Trabalho.....	11
1.2	– Matérias Primas Empregadas.....	12
1.2.1	– Álcool – Etanol Anidro.....	12
1.2.2	– Óleo de Soja.....	13
1.3	– Biodiesel – Uma Realidade.....	13
2.	Revisão da Literatura.....	16
2.1	– Cavitação – Desvantagens nas Instalações Hidráulicas	16
2.2	– Cavitação – Vantagens nas Reações Químicas	17
2.3	– Cavitação – Outras Aplicações.....	22
2.4	– Cavitação Hidrodinâmica – Aplicações e Vantagens.....	24
2.5	– Cavitação Hidrodinâmica – Reatores.....	29
2.6	– Placas de Orifícios.....	37
2.7	– Biodiesel – Transesterificação.....	40
3.	Metodologia.....	46
3.1	– Materiais Utilizados e Cálculos Iniciais.....	46
3.2	– Equipamentos e Quantidades Utilizadas.....	46
3.3	– Ensaio Realizados.....	54
3.4	– Análise do Grau de Conversão - Rendimento.....	55
3.5	– Dificuldades Encontradas.....	58
4.	Resultados e Discussão.....	60
4.1	– Agitação X Cavitação Hidrodinâmica.....	60
4.2	– Comparações entre Placas de Orifícios.....	63
4.3	– Discussão Sobre Variações das Grandezas Envolvidas.....	67
5.	Conclusões.....	71
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	74
7.	Referências Bibliográficas.....	76

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1.1	Biodiesel – Evolução da produção brasileira.....	15
Figura 1.2	Projeção de produção global de biocombustíveis.....	15
Figura 2.1	Espectro de emissões de átomos de Fe em função da temperatura.....	19
Figura 2.2	Formação, crescimento e colapso de bolhas de vapor.....	19
Figura 2.3	Classificação dos efeitos físicos e químicos do ultra-som.....	20
Figura 2.4	Compressão de micro-bolha de vapor.....	21
Figura 2.5	Micrografia revela zinco em pó após irradiação ultra-sônica.....	23
Tabela 2.1	Comparação da cavitação: Hidrodinâmica x Acústica.....	26
Figura 2.6	Percentual de produção de biodiesel em função do tempo (Jianbing).	27
Figura 2.7	Percentual de produção de biodiesel em função do tempo (Pal).....	28
Figura 2.8	Esquema do reator utilizado (Jianbing).....	29
Figura 2.9	Esquema do reator utilizado (Ambulgekar).....	30
Figura 2.10	Esquema do reator utilizado (Pal).....	30
Figura 2.11	Bancada para o ensaio de cavitação em bombas.....	31
Figura 2.12	Homogeneizador de alta pressão.....	32
Figura 2.13	Comparação dos diferentes equipamentos cavitacionais em termos de eficiência de energia.....	34
Figura 2.14	Comparação dos diferentes equipamentos cavitacionais em termos de rendimento cavitacional.....	34
Figura 2.15	Alterações da pressão através da placa de orifício.....	36
Figura 2.16	Placas de orifícios (Kumar).....	37
Figura 2.17	Placas de orifícios (Ambulgekar).....	38
Figura 2.18	Placas de orifícios com diferentes combinações de número de furos com diâmetros dos furos.....	39
Figura 2.19	Transesterificação – Fluxograma.....	41
Figura 2.20	Esquema da transesterificação de um triglicerídeo com etanol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos.....	43
Figura 3.1	Agitador utilizado. Laboratório de Engenharia Química – FEI.....	47

Figura 3.2	Equipamento para agitação mecânica - Laboratório de Engenharia Química – FEI.....	47
Figura 3.3	Wattímetros utilizados - Laboratório de Engenharia Química – FEI..	48
Figura 3.4	Funis de decantação - Laboratório de Engenharia Química – FEI.....	48
Figura 3.5	Reator do Laboratório de Engenharia Química – FEI	49
Figura 3.6	Esquema do reator utilizado para a cavitação hidrodinâmica.....	49
Figura 3.7	Adaptações efetuadas no reator para entrada e saída da mistura.....	50
Figura 3.8	Válvula de esfera para retirada de amostras.....	51
Figura 3.9	Tubo de borosilicato com placa de orifício no flange de entrada.....	51
Figura 3.10	Bomba CHI 4 – 30 da Grundfos e trecho em borosilicato.....	52
Figura 3.11	Manômetros, variador de frequência e válvula de controle de Fluxo.....	53
Figura 3.12	Wattímetro para medição do consumo – Cavitação.....	53
Figura 3.13	Garrafão para decantação - Laboratório de Engenharia Química- FEI	54
Figura 3.14	Reação química: Formaldeído e Ácido Fórmico.....	55
Figura 3.15	Reação de titulação com hidróxido de sódio.....	56
Figura 4.1	Percentual de conversão em biodiesel em função do tempo.....	60
Figura 4.2	Consumo de energia em função do tempo.....	62
Figura 4.3	Placas de orifícios utilizadas.....	64
Figura 4.4	Porcentagem de conversão em biodiesel em função do tempo.....	65
Figura 4.5	Consumo de energia em função do tempo.....	66
Figura 4.6	Velocidades médias nos furos das placas de orifícios utilizadas.....	68
Figura 4.7	Parâmetro α_S para as placas utilizadas.....	69
Figura 4.8	Varição da massa específica da mistura reacional em função do tempo.....	70
Figura 5.1	Desmontagem da bomba utilizada nos ensaios.....	73

1. Introdução

O combustível biodiesel é quimicamente constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos. O álcool utilizado em sua produção pode ser o metanol ou o etanol. O biodiesel é produzido por metanólise ou etanólise de triglicérides naturais, tais como gorduras animais e óleos vegetais, através de uma reação química denominada transesterificação. Ele é conhecido como uma alternativa do petrodiesel convencional devido à sua renovabilidade e melhor desempenho de combustão (KNOTHE et al. (2006)).

A produção de biodiesel consiste na transesterificação de uma triglicéride com um álcool. O processo de transesterificação é afetado pelo tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, tipo e quantidade de catalisador, temperatura e pureza dos reagentes. A transesterificação das triglicérides com metanol ou etanol é uma reação heterogênea e misturar os reagentes é de crucial importância. Por esse motivo, um dos mais importantes parâmetros afetando a reação de transesterificação é, segundo STAVARACHE et al. (2007), a eficiência da mistura.

O método tradicional para a mistura utiliza no reator um misturador mecânico, entretanto, experiências foram feitas provocando-se cavitação, fenômeno que gera bolhas de vapor, com a posterior condensação das mesmas, através de potência ultra-sônica, conhecida também como cavitação sônica, que resultou no termo “sonoquímica”, ou com a produção das mesmas por cavitação hidrodinâmica, que pode substituir o método convencional tendo por objetivo melhorar a eficiência da mistura.

Nos experimentos de JIANBING et al. (2006), foram comparados os três métodos, utilizando ésteres metílicos de ácidos graxos (*FAMEs - fatty acid methyl ester*). Foram aplicados reatores de potência ultra-sônica e cavitação hidrodinâmica para produção de biodiesel através da metanólise do óleo de soja catalisada por hidróxido de sódio, comparando-se os resultados com o método tradicional que utiliza o misturador mecânico.

A potência ultra-sônica foi o método com menor tempo de reação, seguido de perto pelo método da cavitação hidrodinâmica, ficando o método convencional, misturador mecânico, bem abaixo. Enquanto que com 30 minutos o método convencional tinha conseguido uma conversão de cerca de 80% da quantidade ensaiada, os métodos utilizando cavitação, potência ultra-sônica e hidrodinâmica, obtiveram uma conversão de quase 100% na faixa de 10 a 30 minutos.

Muito embora a cavitação ultra-sônica tenha sido o melhor método para diminuir o tempo de reação, constatou-se que na cavitação hidrodinâmica houve o menor consumo de

energia para a transesterificação de óleo de soja utilizado. Em relação à potência consumida pelo misturador mecânico (convencional), a potência ultra-sônica consumiu uma potência 50% menor, enquanto que na cavitação hidrodinâmica houve uma economia de 63,4%. Em função disso, JIANBING et al. (2006) concluíram que apesar do método da cavitação hidrodinâmica ter tido um tempo de reação um pouco maior do que a sônica, tem um potencial bem maior de uso para produção de biodiesel em escala industrial pela simplicidade do uso, pelo menor custo dos equipamentos e pela possibilidade de produzir em grande quantidade.

O método de ensaio utilizado, citado por JIANBING et al. (2006) para provocar cavitação hidrodinâmica, foi o método indicado no trabalho de AMBULGEKAR et al. (2004), utilizado para oxidação de tolueno por KMnO_4 aquoso. Nesse trabalho foi feita a comparação da cavitação hidrodinâmica com a ultra-sônica, ou acústica, concluindo que a cavitação hidrodinâmica é a mais barata e com maior eficiência energética para geração de cavitação. Verificaram que o equipamento utilizado é simples e o reator tem um baixo custo de manutenção. Além disso, também concluíram que na cavitação hidrodinâmica a transferência do processo da escala de laboratório para o nível de produção industrial, é relativamente simples em comparação com a utilização da cavitação acústica.

Foi ressaltado por esses pesquisadores que a cavitação hidrodinâmica tem provado ser o método mais eficiente para operações em larga escala. A cavitação hidrodinâmica tem sido utilizada em vários processos químicos severos, ou seja, que necessitam de agitação intensa, tais como: hidrólise de óleos gordurosos, polimerização e despolimerização de soluções poliméricas aquosas e rompimentos de células microbianas na desinfecção de águas.

1.1 – Objetivos do Trabalho

Com base no exposto acima, já que a cavitação tem um potencial para ser utilizada realmente na produção de biodiesel em escala industrial, um dos objetivos do trabalho é a comprovação da eficiência da mesma com novos parâmetros relacionados com a produção da cavitação hidrodinâmica, especialmente na construção do reator.

No ensaio de cavitação hidrodinâmica, a posição da restrição que provoca a cavitação foi alterada em relação à posição utilizada por muitos pesquisadores, com a finalidade de aumentar a eficiência da reação, trabalhando com a totalidade da mistura reacional.

Além disso, para que a vantagem da cavitação hidrodinâmica seja evidenciada, os ensaios da mesma foram comparados com a agitação mecânica que é o método usual utilizado

na produção de biodiesel. Para tanto, comparamos os rendimentos das reações provocadas por ambos os métodos, calculando a percentagem de biodiesel produzido em função do tempo e o consumo de energia necessária para produzir cada kg de biodiesel, em kJ/kg, confrontando os resultados com a literatura.

1.2 – Matérias-Primas Empregadas

Diversas são as matérias-primas que podem ser empregadas na produção de biodiesel. Para a transesterificação devem ser utilizados um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, e um óleo vegetal ou gordura animal, além de um catalisador.

Para o trabalho foram escolhidos etanol e óleo de soja, além de KOH, hidróxido de potássio, como catalisador, pela sua comprovada eficiência.

1.2.1 – Álcool – Etanol Anidro

O álcool utilizado foi o etanol anidro ao invés do metanol. Sabe-se que o metanol é o mais utilizado por apresentar melhores resultados na produção de biodiesel, entretanto o uso de etanol é de interesse nacional.

Segundo JANK (2009), desde março de 2008 o consumo de álcool combustível, o etanol hidratado, supera o de gasolina. Por isso se pode dizer que o Brasil é o único país do mundo onde o combustível "alternativo" é o fóssil e o "principal" é renovável. Hoje misturamos 25% de etanol à gasolina, temos uma frota de carros flex que já alcança 90% dos veículos novos e 37% da frota total e contamos com uma ampla distribuição de etanol puro em todos os postos de combustível. Considerando somente a produção do etanol, são 465 mil empregos diretos criados no País, seis vezes mais do que a indústria do petróleo. Na área ambiental, desde 1975 o uso de etanol hidratado em substituição à gasolina permitiu uma redução de emissões de 600 milhões de toneladas de CO₂, o equivalente ao plantio de 2 bilhões de árvores.

Conforme o Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis de setembro de 2009, publicado pelo Ministério das Minas e Energia do Brasil, de setembro de 2008 até agosto de 2009 foram produzidos cerca de 49,2 bilhões de litros de álcool, sendo 20,9 bilhões de litros de álcool hidratado e 8,9 bilhões de litros de álcool anidro, que é o tipo de álcool que serve para a produção de biodiesel. As exportações brasileiras de etanol, de janeiro até setembro de

2009, acumularam 2,6 bilhões de litros. Em 2008, no mesmo período, o volume acumulado foi 3,7 bilhões de litros (42% maior), entretanto esta diferença pode ser explicada em função da crise econômica mundial e o Brasil, saindo desta crise, poderá retomar novamente, aumentando a produção e as exportações.

Sendo assim, já que a produção de etanol não depende do petróleo e é produzido em larga escala no Brasil, optou-se por esse tipo de álcool, prestigiando os interesses brasileiros.

1.2.2 – Óleo de Soja

Quanto ao óleo utilizado, optou-se por óleo de soja refinado, pois apresenta propriedades físicas bem definidas e as condições de reação de transesterificação são bem conhecidas, sendo um óleo bastante estudado e utilizado na produção de biodiesel.

Conforme o Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis de setembro de 2009, publicado pelo Ministério das Minas e Energia do Brasil, no mercado de óleos vegetais, a soja é a matéria-prima mais abundante e com maior liquidez. O óleo de soja tem sido a matéria-prima mais utilizada para a fabricação do biodiesel, seguida do sebo bovino e do óleo de algodão. No mês de setembro de 2009, a participação ficou em 74,9% para o óleo de soja, 16,3% para o sebo, 6,1% para óleo de algodão e 2,7% para outras matérias-primas.

Desta forma optou-se pelo óleo de soja, seguindo também o interesse nacional para a produção de biodiesel.

1.3 – Biodiesel – Uma Realidade

Segundo SUAREZ e MENEGHETTI (2007), a principal ação legal do PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, regulamentando pela Portaria nº 702 de 30 de outubro de 2002, do MMC – Ministério de Ciência e Tecnologia do Governo Federal Brasileiro, foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Essa lei prevê o uso opcional de B2 (diesel + 2% de biodiesel) até o início de 2008, quando passará a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas blendas com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório. No artigo 4º, essa lei define ainda que “Biodiesel: biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa

substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. Por essa definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento. No entanto, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), na Resolução ANP nº 42 de 24 de novembro de 2004, regulamentou apenas o uso de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, sejam esses obtidos por transesterificação ou esterificação, estabelecendo que, para funcionar comercialmente, as indústrias de biodiesel devem receber autorização dessa agência.

A ANP define o biodiesel como um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 07/2008. A Lei nº 11097, publicada em 13 de janeiro de 2005, citada anteriormente, além de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, ampliou a competência administrativa da ANP, que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação dessa lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. A redução das importações de diesel vai resultar numa economia de cerca de US\$ 410 milhões por ano e gerar divisas para o País, além de reduzir a dependência externa referente ao produto de 7% para 5%, fato este também ressaltado e historicamente explicado por GOLDESTEIN e AZEVEDO (2006).

Segundo o Boletim Mensal de Combustíveis Renováveis, do MME – Ministério de Minas e Energia do Brasil, de setembro de 2009, até junho de 2008 a quantidade de biodiesel acrescentada ao diesel foi de 2%. Em julho de 2008 passou para 3% e um ano depois, julho de 2009 passou a ser de 4%. Entretanto, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), antecipou em três anos a meta de adição de 5% de biodiesel no diesel. Essa mistura, chamada B5, estava prevista pela lei para 2013, mas passará a vigorar a partir de janeiro de 2010, em todo o território nacional. Esse mesmo boletim mostra o aumento significativo de produção de biodiesel no Brasil de janeiro de 2006 a setembro de 2009, que pode ser visto na Figura 1.1.

A produção de biodiesel totalizou 157 mil m³ em setembro de 2009, segundo dados da ANP. Neste ano, acumula-se 1.132 milhões de litros, contra 810 milhões de litros no mesmo período de 2008, representando aumento de 40%. Por sua vez, a capacidade instalada supera 300 milhões de litros/mês.

Segundo a Assessoria de Comunicação do Ministério das Minas e Energia, desde 2008 o Brasil está entre os principais produtores mundiais e, com esses números, deve continuar em 2009 e 2010. Isto mostra que diante da produção mundial de etanol e biodiesel, em milhões de toneladas, projetada até o ano de 2015, segundo NYLUND et al (2008), verificada na Figura 1.2, o Brasil será um dos maiores produtores mundiais.

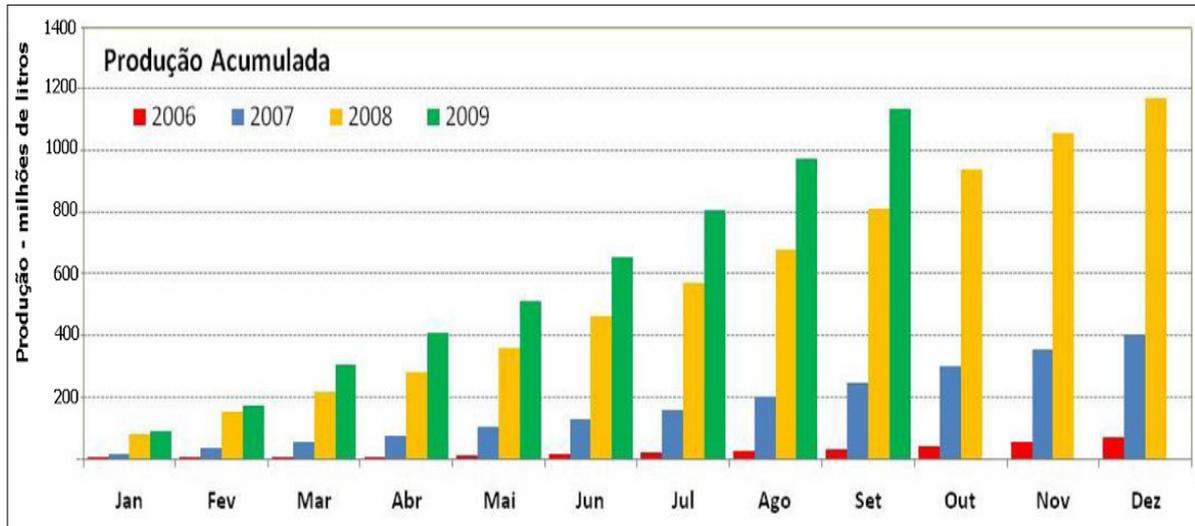


Figura 1.1 - Biodiesel – Evolução da produção brasileira – Fonte: Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis – nº 21 – Setembro/2009 – MME-Brasil

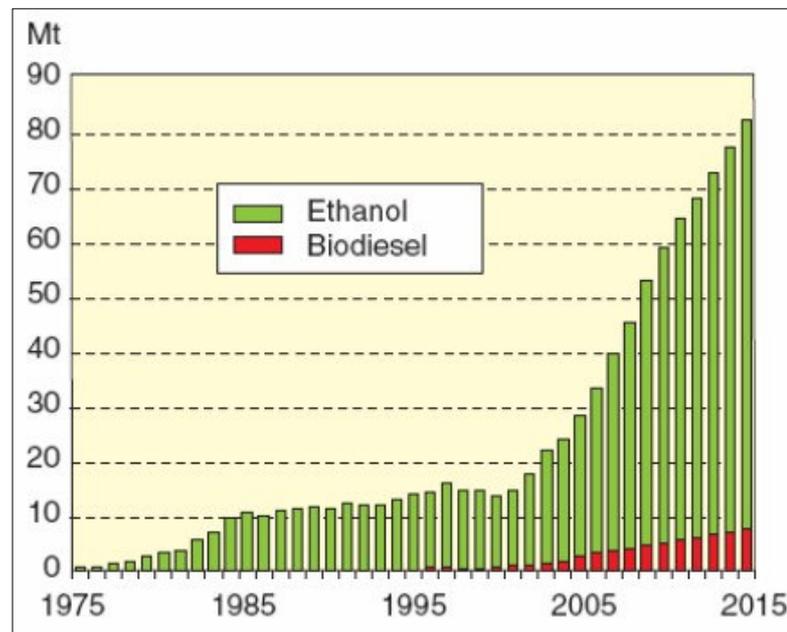


Figura 1.2 - Projeção de produção global de biocombustíveis – (milhões de toneladas)
Fonte: NYLUND et al (2008)

Levando em conta os dados apresentados, a importância do estudo de novas formas de obtenção de biodiesel é muito grande e dentro desse contexto este trabalho pode ser plenamente justificado.

2. Revisão da Literatura

A revisão mostra como a cavitação, vista inicialmente pela área de engenharia hidráulica como uma situação que deve ser evitada para permitir o bom funcionamento das instalações, pode ser utilizada com vantagens e como vem sendo empregada há vários anos em diversas áreas.

Além disso, mostra também que a utilização da cavitação hidrodinâmica, forçada por restrições ao escoamento, na produção de biodiesel, foi uma consequência do uso freqüente da mesma no auxílio de reações químicas severas que exigem uma agitação intensa.

2.1 – Cavitação – Desvantagens nas Instalações Hidráulicas

SANTOS (2007), explica que a cavitação é um grande problema na área de máquinas hidráulicas, podendo ocorrer na entrada de bombas centrífugas e na saída dos rotores de turbinas hidráulicas.

BRUNETTI (2008), define que, se a pressão de um escoamento se igualar ou cair abaixo da pressão de vapor do líquido à temperatura do escoamento, haverá formação de vapor e esse fenômeno de formação de vapor em tubulação ou máquinas hidráulicas recebe o nome de cavitação. A cavitação é prejudicial, pois as bolhas de vapor, alcançando pontos de maior pressão, condensam bruscamente e implodem com grande liberação de energia, podendo causar vibrações e uma erosão particular devido à agitação e choques das partículas do líquido sobre as paredes sólidas.

A cavitação é a vaporização do fluido que acontece quando a pressão de um escoamento diminui, por qualquer motivo, e alcança a pressão de vapor correspondente à sua temperatura. Muitos interpretam como cavitação as consequências da mesma, sendo a mais grave delas a erosão das partes internas da bomba (SANTOS, 2007).

Segundo MACINTYRE (1997), se a pressão absoluta diminuir até atingir a pressão de vapor do líquido na temperatura em que este se encontra, inicia-se um processo de vaporização do mesmo. Inicialmente, nas regiões de menor pressão, formam-se pequenas bolsas, bolhas ou cavidades (daí o nome cavitação), no interior das quais o líquido se vaporiza. Em seguida, conduzidas pela corrente líquida provocada pelo movimento do órgão propulsor (rotor ou impulsor da bomba) e com grande velocidade, atingem regiões de elevadas pressões, onde se processa seu colapso, com a condensação das bolhas de vapor e o retorno ao estado líquido. Portanto, quando a pressão reinante no líquido se torna maior do

que a pressão interna da bolha de vapor, as dimensões da mesma se reduzem bruscamente, ocorrendo seu colapso e provocando um deslocamento do líquido circulante para o seu interior, que gera no interior da bolha uma pressão de inércia considerável. As partículas formadas pela condensação se chocam muito rapidamente umas de encontro às outras e de encontro à superfície que se antepõe ao seu deslocamento. Produz-se simultaneamente, em consequência, uma alteração no campo representativo das velocidades e das pressões, que deveria existir segundo as considerações teóricas do escoamento do líquido. As superfícies metálicas onde se chocam as diminutas partículas resultantes da condensação são submetidas a uma atuação de forças complexas, oriundas da energia dessas partículas, que produzem percussões, desagregando elementos de material de menor coesão e formam pequenos orifícios que, com o prosseguimento do fenômeno, dão à superfície um aspecto esponjoso, rendilhado ou corroído. É a erosão por consequência da cavitação.

O desgaste pode assumir proporções tais, que pedaços de metal podem soltar-se das peças. Os efeitos da cavitação são visíveis, mensuráveis e até audíveis. As pressões exercidas sobre as superfícies pela ação da percussão das partículas condensadas ou pela onda de choque por ela provocada alcançam valores relativamente elevados.

2.2 – Cavitação – Vantagens nas Reações Químicas

Embora na área de máquinas hidráulicas a cavitação seja um problema enfrentado no projeto de instalações hidráulicas de recalque, de um modo geral, vem sendo aplicada desde 1950 (SUSLICK et al., 1999), especialmente nas áreas de química e materiais, provocada por ondas ultra-sônicas. Já a cavitação hidrodinâmica tem sido estudada nos últimos anos e vem sendo empregada como uma ferramenta valiosa em diversas aplicações.

GOGATE et al. (2006) relacionaram os quatro principais tipos de cavitação e suas causas, resumidos abaixo:

- cavitação acústica ou ultra-sônica. As variações de pressão no líquido são alcançadas usando ondas de som, usualmente ultra-som (16 kHz – 100 MHz). A cavitação induzida pela passagem de ondas de som é denominada como química sônica ou sonoquímica (*sonochemistry*);
- cavitação hidrodinâmica. É produzida pela variação de pressão que é obtida usando a geometria do sistema criando variação de velocidade, como no caso de escoamento através de orifícios e venturis;

- cavitação óptica. É produzida por fótons de luz de alta intensidade (laser) rompendo a continuidade do líquido;
- cavitação de partículas. Produzida por um feixe de partículas elementares, por exemplo, um feixe de nêutrons rompendo um líquido, como no caso da câmara de bolhas.

Acrescentaram que entre os vários modos de cavitação mencionados acima, a acústica e a hidrodinâmica têm sido de interesse acadêmico e industrial devido ser de fácil operação e por proporcionar condições de cavitação adequadas para diferentes transformações físico-químicas.

Após a ocorrência da cavitação (GOGATE et al., 2006), haverá o aumento subsequente e colapso de cavidades (bolhas de vapor), resultando em uma variação de energia muito alta, da ordem de 1 a 10^{18} kW/m³. A cavitação pode ocorrer gerando condições de temperaturas e pressões muito altas no colapso das bolhas, mantendo as condições ambientes dentro do reator. Assim, reações químicas que necessitam de agitação intensa podem ser efetivamente executadas usando cavitação em condições ambientes. Além disso, radicais livres são gerados no processo devido à dissociação de vapores aprisionados nas bolhas de cavitação, os quais resultam no favorecimento das reações químicas ou na propagação de algumas reações inesperadas. A cavitação também resulta na geração de turbulência local e micro-circulação de líquido no reator, aumentando as taxas dos processos de transporte.

Corroborando as afirmações de GOGATE et al. (2006), SUSLICK et al. (1999) verificaram que o colapso das bolhas em um campo de cavitação multi-bolhas produz pontos quentes com temperaturas efetivas muito altas, pressões elevadas e taxas de aquecimento e resfriamento extremamente rápidas. Assim, a cavitação pode criar condições químicas e físicas extraordinárias em líquidos frios. Na sonoquímica, o colapso das bolhas durante a cavitação serve como um meio efetivo de concentrar a difusa energia do som: a compressão de um gás gera calor. Quando a compressão das bolhas ocorre durante a cavitação, o aquecimento é mais rápido do que o transporte térmico, criando um ponto quente localizado de curta duração.

Verifica-se, entretanto, que esse estudo não é recente, pois SUSLICK et al. (1999), fazendo um histórico sobre o uso da cavitação, relataram que as primeiras descrições matemáticas de Rayleigh (~1900) para o colapso das cavidades (bolhas) em líquidos incompressíveis prediziam enormes temperaturas e pressões locais e que alguns anos mais tarde, Richards e Loomis (1927) verificaram os primeiros efeitos químicos do ultra-som. A cavitação foi fortemente estudada durante as décadas de 50 e 60, culminando em um entendimento relativamente detalhado. Sendo assim, desde aquela época, os efeitos químicos

do ultra-som têm sido bem explicados como a consequência de pontos quentes localizados criados durante o colapso das bolhas.

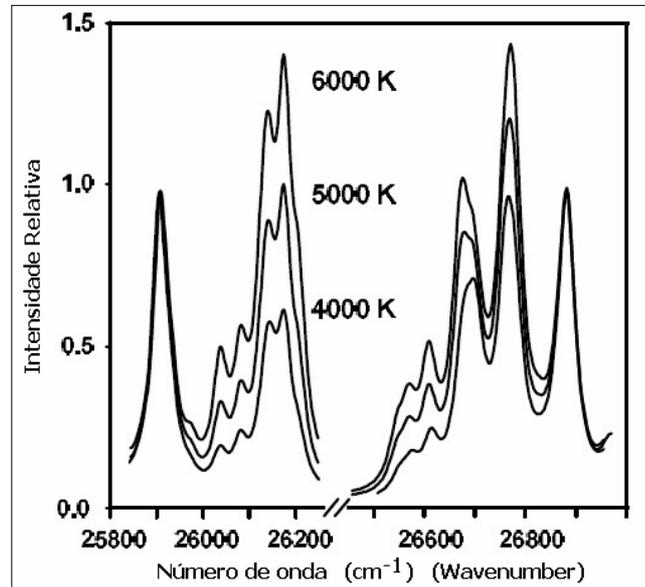


Figura 2.1 - Espectro de emissões de átomos de Fe em função da temperatura. Fonte: SUSLICK et al. (1999)

SUSLICK et al. (1999) verificaram que o colapso das bolhas causado pela cavitação produz intensas temperaturas e pressões locais com um tempo de vida muito curto, alcançando temperaturas efetivas de cerca de 5000 K e pressões maiores do que 1000 atm, com taxas de aquecimento-resfriamento acima de 10^{10} Ks^{-1} . A temperatura alcançada pode ser vista num espectro de emissões na Figura 2.1.

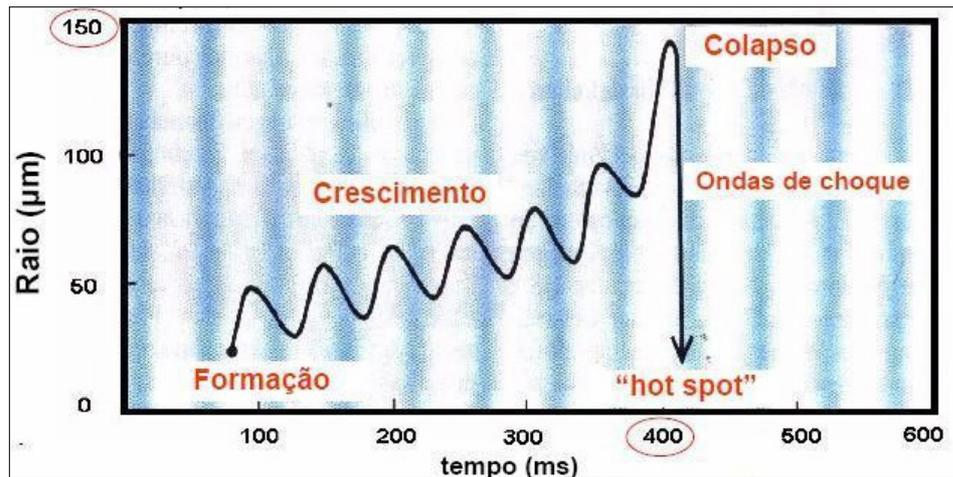


Figura 2.2 - Formação, crescimento e colapso de bolhas de vapor. Fonte: SANTOS JR (2004)

Baseado no trabalho citado anteriormente e em outros trabalhos do *Suslick Research Group*, SANTOS JR (2004) mostrou o crescimento das bolhas e a ocorrência do colapso das mesmas, sendo que uma delas pode ser vista na Figura 2.2.

Em grande parte, as propriedades de uma fonte de energia específica determinam o caminho de uma reação química. Irradiação ultra-sônica difere-se de fontes de energia tradicionais (como calor, luz ou radiação ionizante) em duração, pressão e energia por molécula. As imensas temperaturas e pressões locais juntas com as extraordinárias taxas de aquecimento e resfriamento geradas pelo colapso das bolhas significam que o ultra-som fornece um mecanismo singular para reações químicas envolvendo alta energia. Existe um grande alcance de conseqüências químicas e físicas que a alta intensidade pode induzir, como mostrado esquematicamente, por SUSLICK et al. (1999) na Figura 2.3, em que os efeitos químicos do ultra-som podem ser divididos em três tipos gerais: líquido-gás; líquido-líquido heterogêneos; e sistemas heterogêneos líquido-sólido.

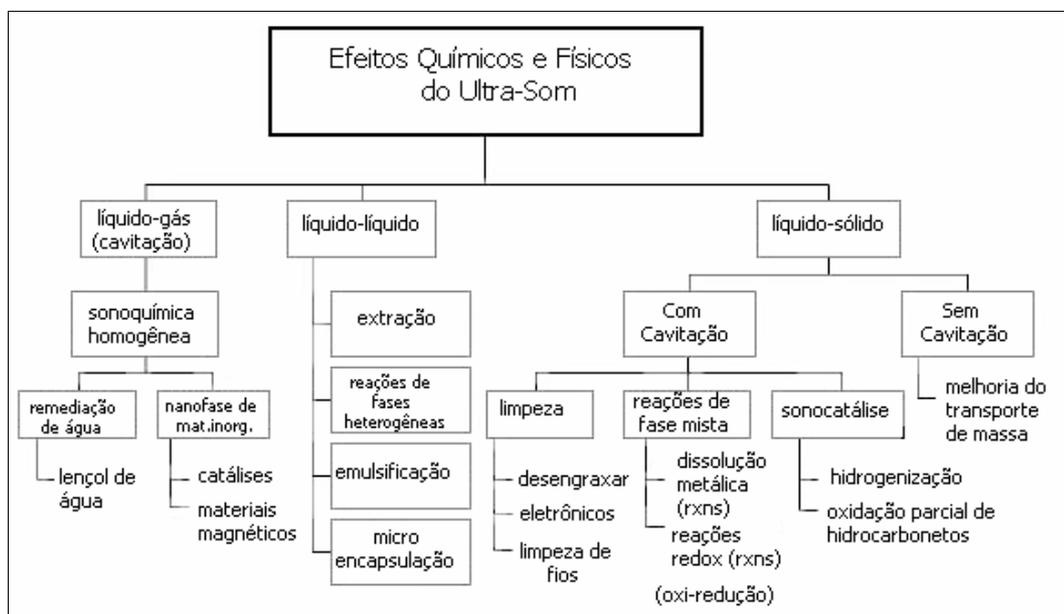


Figura 2.3 - Classificação dos efeitos físicos e químicos do ultra-som. Fonte: SUSLICK et al. (1999)

Fazendo uma síntese química, GOGATE et al. (2006) explicaram que para entender o caminho no qual o colapso cavitacional pode afetar as transformações químicas, devem-se considerar os possíveis efeitos do colapso em sistemas diferentes. No caso de reações homogêneas em fase líquida existem dois efeitos importantes.

Primeiro, a cavidade formada é incapaz de confinar um vácuo e quase certamente conterà vapor do meio líquido ou gases ou reagentes voláteis dissolvidos. Durante o colapso, esses vapores estarão sujeitos a condições de temperatura e pressão elevadas, fazendo com que as moléculas se fragmentem e gerem radicais altamente reativos. Estes radicais podem então reagir com a bolha que está sendo formada ou depois da migração dos radicais para o líquido.

Em segundo lugar, o súbito colapso da bolha também resulta na rapidez com que o líquido preenche o vazio, produzindo forças de cisalhamento em volta do líquido, capaz de quebrar ligações químicas de muitos materiais poliméricos, resultando em formas poliméricas de baixas massas molares que são dissolvidas no fluido ou movem a camada limite facilitando o transporte.

GOGATE et al. (2006) explicaram também que a ativação sonoquímica em sistemas heterogêneos é principalmente devida aos efeitos mecânicos de cavitação. Num sistema heterogêneo sólido-líquido, o colapso da bolha de cavitação resulta em efeitos estruturais e mecânicos significativos. O colapso próximo à superfície promove um rápido preenchimento do espaço deixado pelo vapor (na condensação). Esse efeito é equivalente a jatos de líquido de alta pressão e alta velocidade, utilizados para cortar ou provocar erosão e é a razão pela qual o ultra-som é usado para limpar superfícies sólidas. Assim, nessa situação, o ultra-som pode aumentar a área da superfície para uma reação e prover ativação adicional através da eficiente mistura e da melhoria do transporte de massa. A ação da implosão de bolhas de vapor pode ser observada no trabalho de SANTOS JR (2004), que mostra a foto de uma micro-bolha que está sofrendo um aumento considerável de pressão, antes da implosão (Figura 2.4).



Figura 2.4 - Compressão de micro-bolha de vapor. Fonte: SANTOS JR (2004)

Já em reações heterogêneas líquido-líquido, o colapso cavitacional na interface, ou próximo dela, causará rompimento e mistura, resultando na formação de emulsões muito finas. Quando tais emulsões são formadas, a área da superfície disponível para a reação entre as duas faces é significativamente aumentada, desta maneira aumentando as taxas de reação. Isso é benéfico particularmente no caso das reações de transferência-catalisada de fase ou sistemas bifásicos.

GOGATE et al. (2006) concluíram que os diferentes caminhos nos quais a cavitação pode ser usada com benefícios nas aplicações de processos químicos são:

- Redução do tempo de reação;
- Aumento do grau de conversão;
- Uso de condições menos forçadas (temperatura e pressão) comparadas com as rotas convencionais;
- Redução no período de indução da reação desejada;
- Possível troca de mecanismos de reação resultando num aumento da seletividade;
- Aumento da eficácia do catalisador usado na reação;
- Início da reação química devido à geração de radicais livres altamente reativos.

2.3 – Cavitação – Outras aplicações

Existem muitas outras aplicações específicas de cavitação acústica e hidrodinâmica, citadas por GOGATE et al. (2006), tais como:

- Tratamento de água e efluentes – cavitação hidrodinâmica e ultra-sônica pode ser utilizada de forma eficaz para a destruição de contaminantes na água por causa da alta concentração localizada de espécies oxidantes, como peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila, magnitudes superiores de temperaturas e pressões localizadas e formação de transiente supercrítico de água;
- Biotecnologia - rompimento celular é uma operação importante e vital na biotecnologia para a recuperação das proteínas intracelulares. Esta é uma operação de alta intensidade de energia e, portanto, existe uma enorme margem para o desenvolvimento de métodos mais baratos e energeticamente eficientes. Cavitação pode ser usada efetivamente para a ruptura das células com menos consumo de energia, exigindo entre 5 a 10% do total da energia consumida por métodos convencionais;
- Sonocristalização - pode ser usada para transmitir uma variedade de características desejáveis para produtos de alto valor, por exemplo, para cristalização de ácido adiposo. Impurezas têm sido reduzidas de 800 para menos de 50 ppm;
- Atomização - é o processo de formação de pequenas gotas. Quando o líquido na forma de uma fina película flui na ponta da superfície vibradora (frequência > 20 kHz), o filme de fluido quebra em finas gotículas. Isto é chamado de atomização ultra-sônica.

SUSLICK et al. (1999) mostraram que diferentes aplicações do ultra-som foram exploradas para aumentar a reatividade química com importantes aplicações em sínteses de fases mistas, química de materiais e usos biomédicos. No sítio do “*The Suslick Research Group*”, da Universidade de Illinois - EUA, é possível encontrar várias aplicações e vários exemplos na preparação de amostras, como o representado na Figura 2.5 onde se pode visualizar pó de zinco após a irradiação ultra-sônica, ressaltando que a formação do pescoço a partir da fusão ou da deformação plástica localizada foi causada pelas altas velocidades de colisões das partículas de zinco.

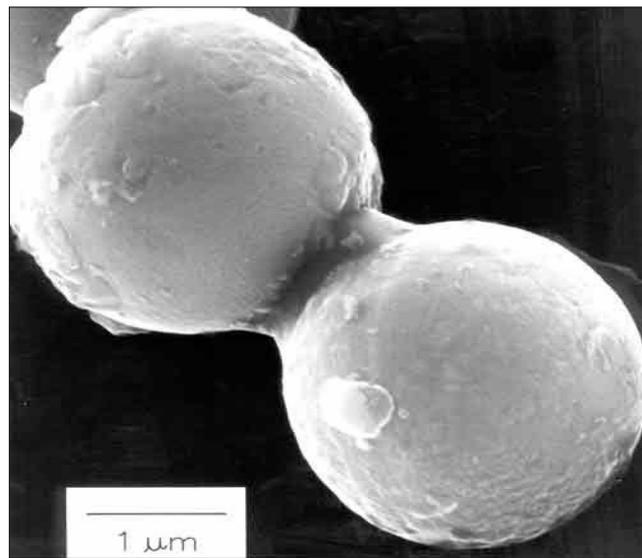


Figura 2.5 - Micrografia revela zinco em pó após irradiação ultra-sônica. Fonte: *SRG – The Suslick Research Group - University of Illinois at Urbana-Champaign – USA*

Outra importante aplicação da sonoquímica para a química de materiais ressaltada por SUSLICK et al. (1999), tem sido a preparação de biomateriais, mais notadamente microesferas de proteína. Tais microesferas têm um amplo alcance de aplicações biomédicas, incluindo seu uso como contraste para sonografia, melhoria de contraste de imagem de ressonância magnética e transporte de oxigênio ou drogas.

A cavitação hidrodinâmica também pode ser utilizada no processamento de alimentos. CAMPOS et al. (2003) mostraram que, na maioria dos métodos tradicionais de preservação, os alimentos são submetidos a altas temperaturas por um certo período de tempo, causando muitas vezes alterações indesejáveis nos produtos, como modificações de cor, sabor e perdas funcionais ou nutritivas. O processamento de alimentos por tecnologia de alta pressão é um desses métodos e consiste em submeter o produto a altas pressões (acima de 100 MPa) com o objetivo de destruir microrganismos e inativar enzimas.

O processamento “HAP” (homogeneizadores de alta pressão), enfatizam CAMPOS et al. (2003), é um processo em base contínua que utiliza fundamentalmente um homogeneizador de alta pressão com o intuito de romper células, princípio largamente utilizado nas aplicações de biotecnologia. O produto é bombeado por dois intensificadores de pressão, sendo forçado a fluir através de uma válvula de homogeneização. Isto produz uma velocidade muito elevada através do orifício, e a expansão resultante é a responsável pela ruptura de células de microrganismos, causando mínimas alterações nas células do alimento. O termo alta pressão descreve a pressão dada ao produto antes da etapa de homogeneização. O produto, então, passa através de um orifício concêntrico onde a velocidade torna-se extremamente alta e a pressão extremamente baixa, causando cavitação hidrodinâmica. A pressão de trabalho é atingida entre o intensificador de pressão e a válvula primária de homogeneização (após a qual ocorre a maior despressurização). A pressão é aplicada ao produto por um período de tempo da ordem de alguns milissegundos. Processamentos utilizando pressões da ordem de 200 MPa podem atingir reduções de 5 ciclos logarítmicos em microrganismos relevantes ao processamento de alimentos.

Algumas das muitas aplicações da cavitação hidrodinâmica podem ser dadas como: células de flutuação, síntese de materiais nano-cristalinos, preparação de areia de quartzo de alta qualidade, preparação de sistema disperso livre usando hidro-carbonos líquidos e irrigador dental de água (GOGATE et al., 2006). A cavitação acústica apresenta benefícios nas aplicações da química de polímeros para iniciação das reações de polimerização ou para a destruição de polímeros complexos, extração de sólido-líquido como na indústria de petróleo para o refino de combustíveis fósseis, na determinação da composição de extratos de carvão, extração de alcatrão de carvão, e na indústria têxtil para melhoria da eficácia das técnicas de tingimento.

2.4 – Cavitação Hidrodinâmica – Aplicações e Vantagens

O equipamento utilizado para a geração de cavitação hidrodinâmica é simples e a manutenção de um reator deste tipo é baixa. Além disso, essa forma de cavitação mostrou-se mais eficiente para operações em larga escala do que a cavitação acústica em vários processos químicos como hidrólise de óleos gordurosos, polimerização e despolimerização de soluções aquosas poliméricas e o rompimento de células microbianas (GOGATE et al, 2006).

Como exemplo de aplicação de cavitação ultra-sônica e hidrodinâmica em reações químicas, com comparação entre as duas, temos o trabalho de AMBULGEKAR et al. (2004),

de oxidação de alquilarenos para os ácidos correspondentes usando solução aquosa de permanganato de potássio. Neste trabalho, a oxidação do tolueno usando permanganato de potássio aquoso foi estudada sob condições heterogêneas na presença de cavitação hidrodinâmica e comparada com os resultados das reações nas condições de cavitação acústica.

Para comparar a cavitação hidrodinâmica com a cavitação acústica, em termos de utilização de energia, a mesma reação foi realizada através dos dois métodos. A reação foi executada por 5 horas e as amostras retiradas em intervalos de 1 hora para serem analisadas.

Comparando os dados após 3 horas de operação, tanto para cavitação acústica como para cavitação hidrodinâmica, verificaram que:

- Cavitação Acústica (Ultra-Sônica) - Rendimento cavitacional = $4,63 \times 10^{-6}$ mol / kJ;
- Cavitação Hidrodinâmica - Rendimento cavitacional = $2,70 \times 10^{-5}$ mol / kJ.

Portanto, pode-se estimar que quando 1 kJ de energia foi transferido à mistura em reação na cavitação acústica, obteve-se $4,63 \times 10^{-6}$ mol de ácido benzóico, enquanto que 1 kJ de energia quando transferido à mistura em reação na cavitação hidrodinâmica, obteve-se $2,70 \times 10^{-5}$ mol, considerando-se a melhor condição de estudo. Dessa forma obteve-se 6 vezes mais produto na cavitação hidrodinâmica usando a mesma quantidade de energia.

A oxidação heterogênea do tolueno usando-se uma solução aquosa de permanganato de potássio é consideravelmente acelerada à temperatura ambiente na presença de cavitação hidrodinâmica. A comparação dos rendimentos cavitacionais deu uma boa indicação da eficiência da cavitação e mostrou com sucesso que a cavitação hidrodinâmica é muito mais eficiente em termos de consumo de energia para a reação de oxidação do que a cavitação ultra-sônica.

No trabalho de GOGATE & PANDIT (2005) também existe uma comparação entre cavitação acústica e cavitação hidrodinâmica para diversas reações químicas, inclusive de produção de biodiesel com óleo de girassol, que pode ser verificada na Tabela 2.1. As diferentes reações químicas foram realizadas em um reator cavitacional hidrodinâmico com placa de orifícios, de 10 litros de capacidade e também em reatores sonoquímicos convencionais (banho ultra-sônico, volume de reação de 55ml, dissipação de 120W de potência e frequência operacional de 20kHz). Pode-se ver claramente na tabela que os valores de rendimento nos reatores de cavitação hidrodinâmica são maiores para todas as reações

consideradas no estudo e, além disso, o volume operacional utilizado na cavitação hidrodinâmica é muito maior quando comparado ao do reator sonoquímico convencional.

Tabela 2.1 – Comparação da cavitação: Hidrodinâmica x Acústica. Fonte: GOGATE & PANDIT (2005)

Resultados Comparativos para Reações Industrialmente Importantes em Reatores de Cavitação Acústica e Hidrodinâmica				
nº	Reagentes	Produtos	Rendimento Cavitacional (mol/J)	
			Hidrodinâmica	Acústica
1	Tolueno	Ácido Benzoico	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-7}$
2	p-Xileno	Ácido Terafitálico	$2,1 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$
3	o-Xileno	Ácido Fitálico	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-7}$
4	m-Xileno	Ácido Isofitálico	$1,9 \times 10^{-6}$	-
5	Mesotileno	Ácido Trimésico	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-7}$
6	o-Nitrotolueno	Ácido o-Nitrobenzoico	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$
7	m-Nitrotolueno	Ácido m-Nitrobenzoico	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$
8	p-Nitrotolueno	Ácido p-Nitrobenzoico	-	$3,0 \times 10^{-7}$
9	o-Clorotolueno	Ácido o-Clorobenzoico	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$
10	p-Clorotolueno	Ácido p-Clorobenzoico	$2,0 \times 10^{-6}$	-
11	Óleo de Girassol	Biodiesel	$2,1 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-7}$

o = orto ; m = meta ; p = para

Os resultados provaram conclusivamente a melhor eficiência dos reatores de cavitação hidrodinâmica se comparados aos reatores de banho ultra-sônico levados em conta no estudo. GOGATE & PANDIT (2005) mostram que resultados semelhantes também foram obtidos em alguns relatos de estudos anteriores (degradação do iodeto de potássio, destruição do p-nitrofenol e quebra de células microbiais).

JIANBING et al. (2006) compararam a produção de biodiesel, de óleo de soja com metanol, utilizando KOH como catalisador, através dos três métodos: agitação mecânica (convencional), cavitação acústica e cavitação hidrodinâmica, verificando a percentagem de conversão em biodiesel em função do tempo de reação para cada um dos métodos. Foram estabelecidas as seguintes condições de reação:

- Razão molar básica de 1:6, óleo de soja / metanol;
- Temperatura de 45°C;
- Quantidade em massa de KOH de 1%;
- Agitação Mecânica a 900 rpm;
- Potência Ultra-Sônica com frequência de 19,7 kHz e potência de 150 W;
- Cavitação Hidrodinâmica com pressão de operação de 0,7 MPa / orifício simples.

A Figura 2.6 mostra os rendimentos da produção de biodiesel pelos três métodos. Enquanto que com 10 minutos, pelo método ultra-sônico, foi conseguida 100% da reação, a

cavitação hidrodinâmica atingiu 85% e o agitador convencional apenas 71%. Já com 30 minutos o método da cavitação hidrodinâmica conseguiu os 100% e o agitador convencional 80%.

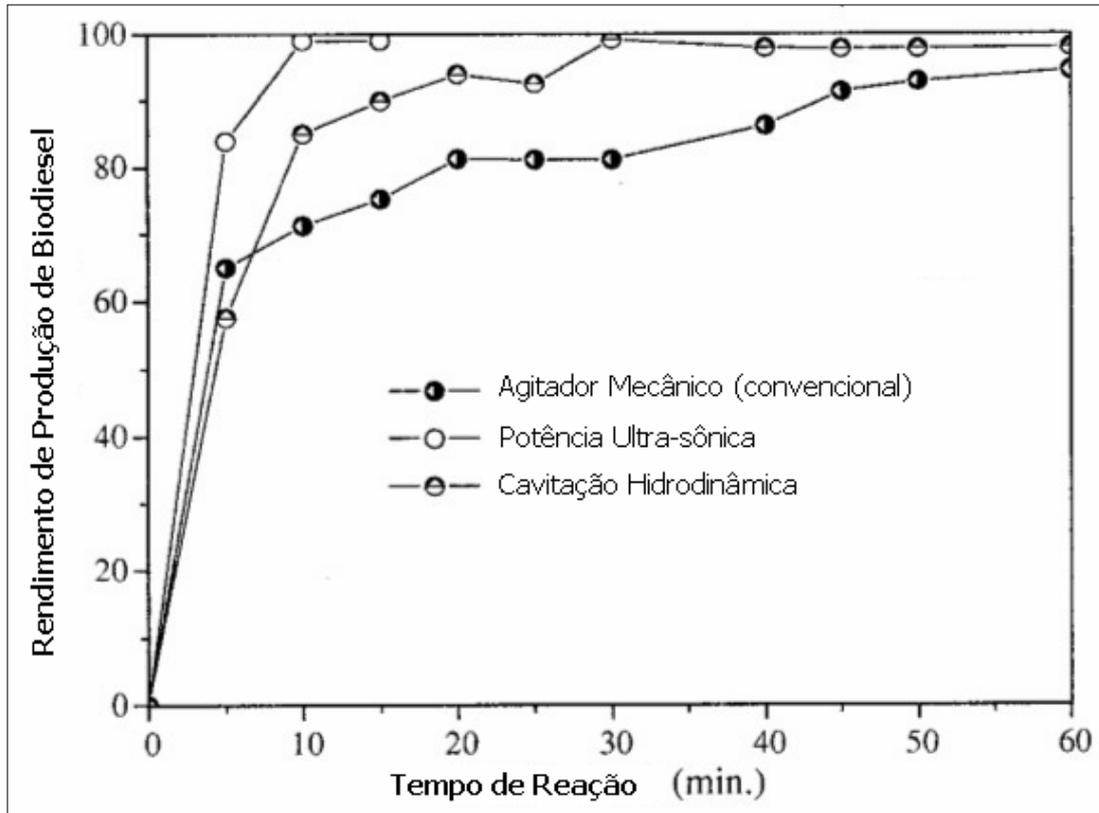


Figura 2.6 - Percentual de produção de biodiesel em função do tempo de reação. Fonte: JIANBING et al. (2006)

Muito embora a cavitação ultra-sônica tenha sido o melhor método para diminuir o tempo de reação, constatou-se que na cavitação hidrodinâmica houve o menor consumo de energia para a transesterificação de 1 kg de óleo de soja, 183 Wh/kg (658,8 kJ/kg), enquanto que a potência ultra-sônica consumiu 250 Wh/kg (900 kJ/kg), ou seja, 36,6% maior. Através da agitação convencional o consumo foi de 500 Wh/kg (1800 kJ/kg), evidenciando um consumo 173,2% maior do que a cavitação hidrodinâmica. JIANBING et al. (2006) concluíram que, apesar do método da cavitação hidrodinâmica ter tido um tempo de reação um pouco maior do que a potência ultra-sônica, tem um potencial bem maior de uso para produção de biodiesel em escala industrial pela simplicidade do uso.

Outro experimento de produção de biodiesel foi feito por PAL et al. (2010) (artigo aprovado, aguardando publicação). Além da produção de biodiesel, esses pesquisadores também verificaram a eficiência do biodiesel produzido em motores. O biodiesel foi produzido com óleo de thumba (*Citrullus colocynthis*) e metanol, utilizando hidróxido de sódio

como catalisador. A thumba é uma espécie de melancia africana amarga, também conhecida como melão-da-índia, utilizada como estimulante energético hepático. Nos ensaios foram estabelecidas as seguintes condições de reação:

- Razão molar básica de 1:4,5, óleo de thumba / metanol;
- Temperatura durante a reação 45°C a 55°C;
- Quantidade em massa de NaOH de 1%;
- Bomba centrífuga de 2,2 kW;
- Placas de orifícios utilizadas com orifícios de 3mm de diâmetro: 1, 3, 5 e 7 orifícios.

A Figura 2.7 mostra o rendimento da produção de biodiesel para as quatro placas de orifícios utilizadas em função do tempo de reação.

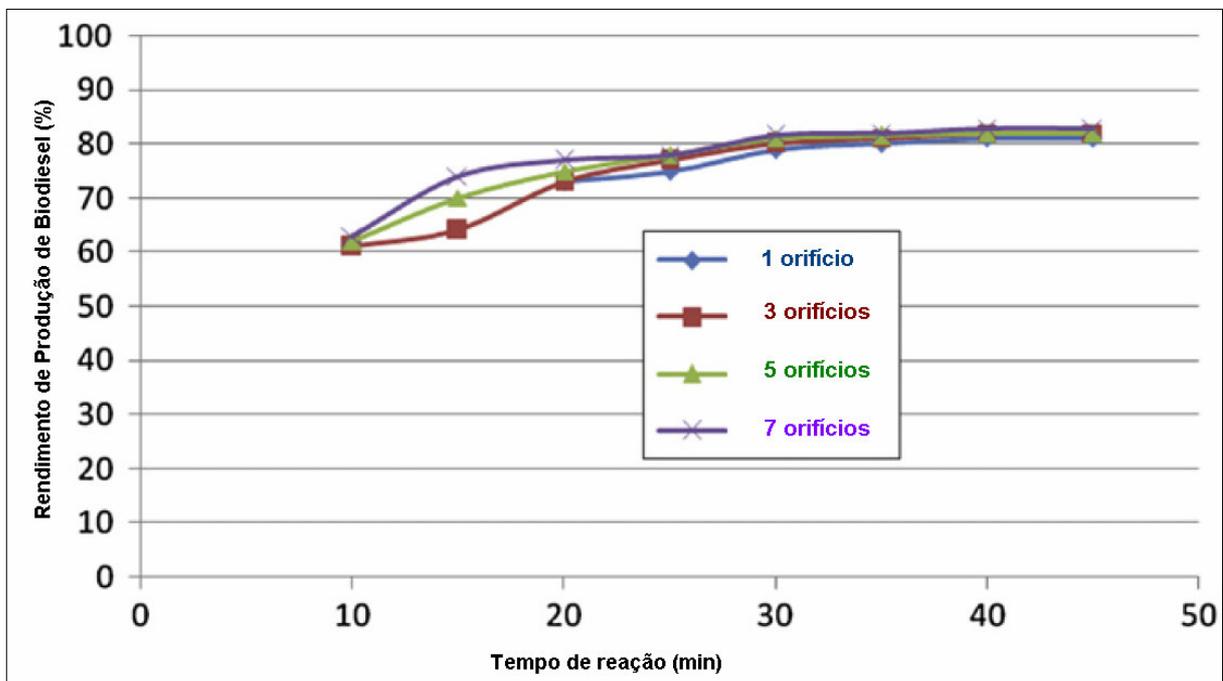


Figura 2.7 - Percentual de produção de biodiesel em função do tempo de reação (Pal). Fonte: PAL et al. (2010)

Observa-se pela figura que com 10 minutos de reação foi conseguido o rendimento de 60% para as quatro placas. Com 30 minutos de reação o máximo rendimento foi alcançado, em torno de 80%, permanecendo constante até o tempo de 45 minutos. O comportamento das quatro placas foi bem próximo, sendo que o destaque foi a placa com 7 furos de 3mm, que dos 10 aos 25 minutos obteve os melhores rendimentos e no patamar sempre se conservou no topo superior da faixa entre 80 e 83%.

2.5 – Cavitação Hidrodinâmica - Reatores

A respeito dos reatores utilizados, em quase todos os artigos revisados sobre cavitação hidrodinâmica, o esquema é sempre o mesmo, como no caso do artigo de JIANBING et al. (2006) representado na Figura 2.8, que utilizaram uma bomba centrífuga de vários estágios com potência de 1,5 kW, citando ser o mesmo tipo de reator recomendado e utilizado por AMBULGEKAR et al. (2004). O mesmo esquema também aparece nos trabalhos de GOGATE & PANDIT (2005), MOHOLKAR et al. (1999) e PAL et al. (2010).

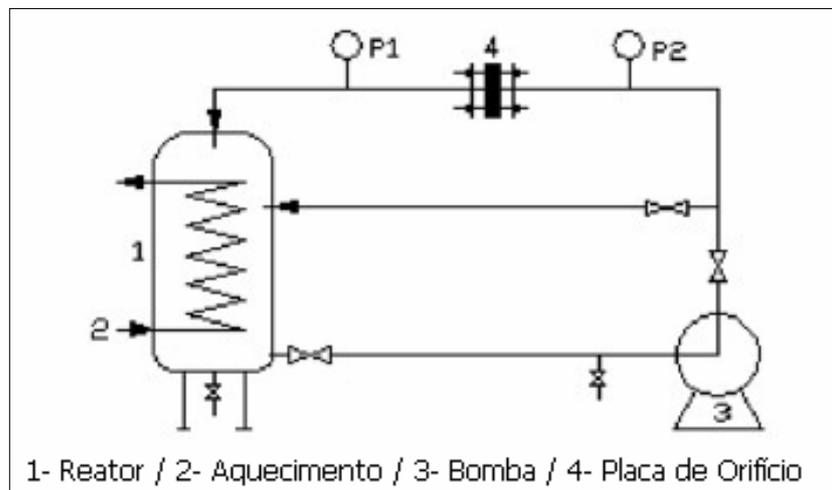


Figura 2.8 – Esquema do reator utilizado (Jianbing). Fonte: JIANBING et al. (2006)

Todos eles são representados por um circuito fechado, onde uma bomba retira a mistura reacional (álcool, óleo e catalisador) do reservatório (reator), succionando-o e recalçando para o mesmo reservatório, garantindo o regime permanente. Entretanto, todos trabalham com a placa de orifício na saída da bomba. A placa será utilizada para provocar a cavitação, reduzindo a pressão para um valor abaixo da pressão de vapor. Sabe-se, entretanto, que na saída da bomba a pressão será bem mais alta, dificultando a redução da mesma, que só será conseguida utilizando-se orifícios bem pequenos. Em nenhum dos trabalhos citados é bem justificada a posição da placa de orifício na linha de saída da bomba.

Na Figura 2.9 há um esquema do reator utilizado por AMBULGEKAR et al. (2004), para provocar a cavitação hidrodinâmica. O reator consiste de um reservatório com 10 litros de capacidade, conectado a uma bomba centrífuga de vários estágios, com motor elétrico de 1,5 kW. Na saída da bomba, a tubulação principal pode trabalhar com placas de orifícios diferentes para provocar a cavitação e uma tubulação auxiliar em by-pass ajuda a tubulação principal a provocar pressões e vazões necessárias à geração de cavitação.

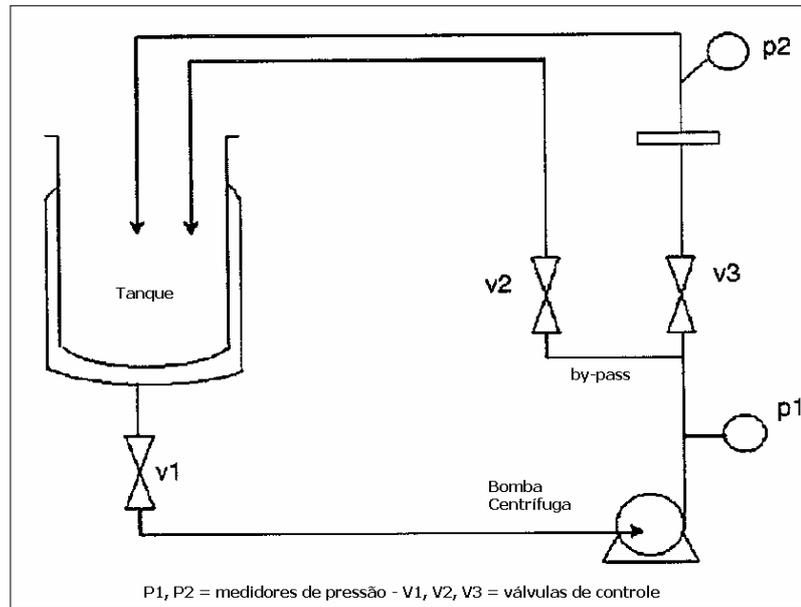


Figura 2.9 - Esquema do reator utilizado (Ambulgekar). – Fonte: AMBULGEKAR et al. (2004)

Na Figura 2.10, um esquema do reator utilizado por PAL et al. (2010) para provocar a cavitação hidrodinâmica. O reator consiste de um reservatório com 10 litros de capacidade, conectado a uma bomba centrífuga, com motor elétrico de 2,2 kW. Da mesma forma que nos reatores citados, as placas de orifícios utilizadas foram montadas no recalque da bomba, após a tubulação auxiliar que pode enviar a mistura para o tanque antes de passar pela bomba.

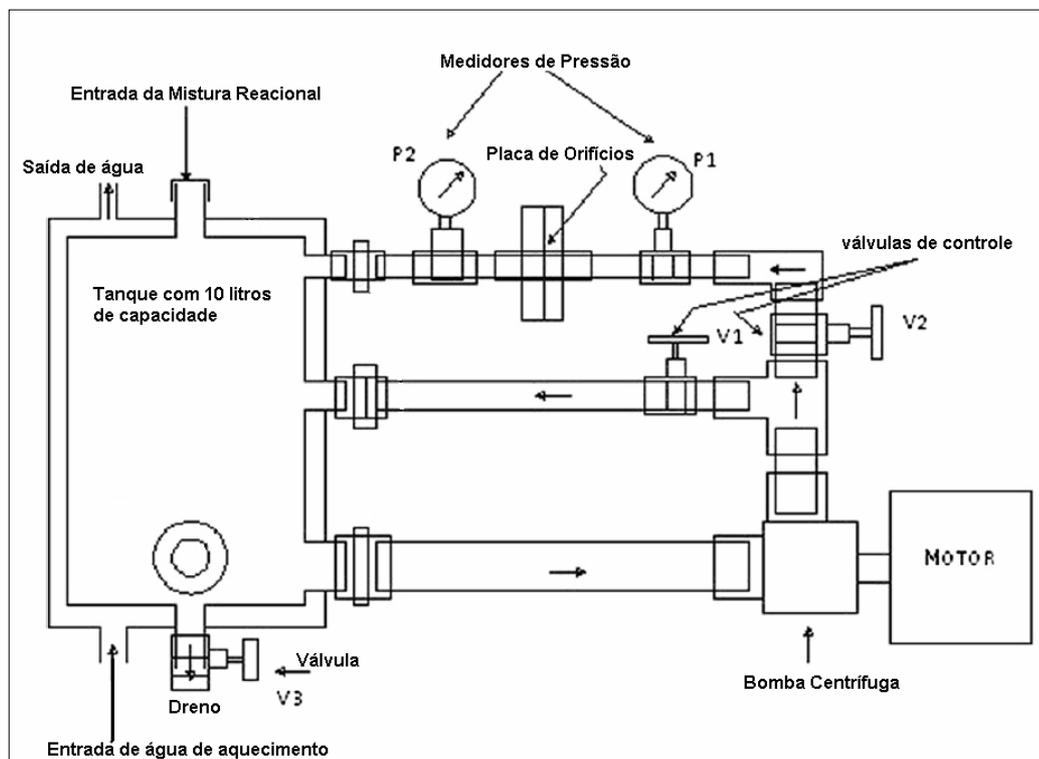


Figura 2.10 - Esquema do reator utilizado (Pal). – Fonte: PAL et al. (2010)

A norma brasileira MB-1032 que regula os ensaios de cavitação em bombas propõe a instalação representada na Figura 2.11. Para esse tipo de ensaio que utiliza água, como a temperatura é controlada e a bomba de vácuo diminui a pressão no reservatório, a cavitação na entrada da bomba é provocada com facilidade, sendo que a norma recomenda um início de cavitação incipiente, com apenas 3% de queda da carga manométrica, para o cálculo do NPSH requerido (*Net Positive Suction Head*) que deverá estar presente nas curvas características das bombas. Esta montagem será utilizada e discutida na metodologia.

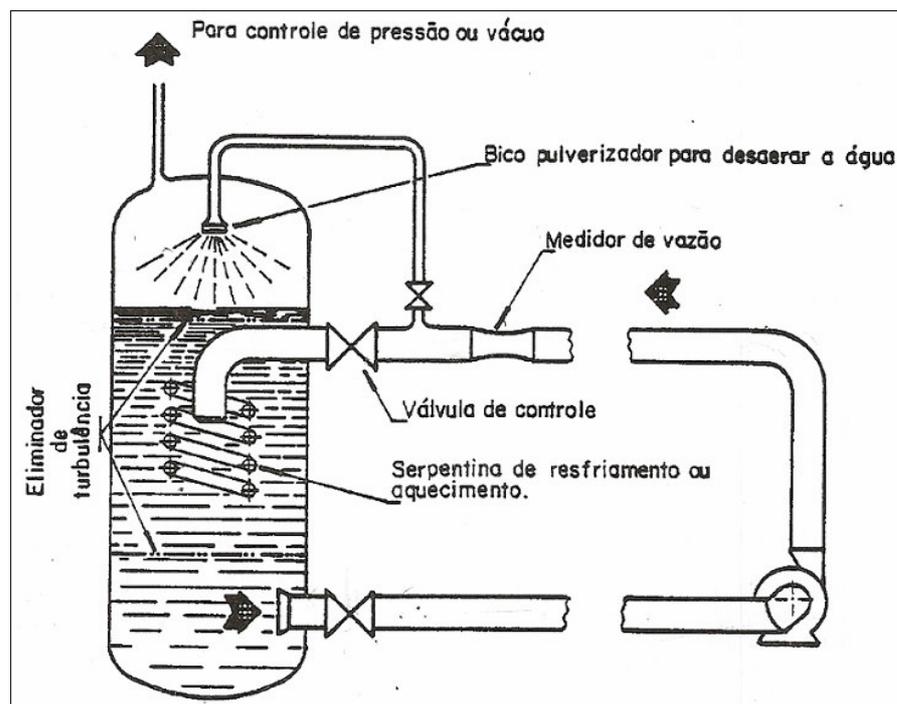


Figura 2.11 - Bancada para o ensaio de cavitação em bombas. Fonte: ABNT – MB-1032 (1989)

Classificando os tipos de reatores utilizados para cavitação hidrodinâmica, GOGATE et al. (2006) mostram que os modelos representados nas Figuras 2.8, 2.9 e 2.10, podem ter sido pensados em função de homogeneizadores de alta pressão e de alta velocidade, que também são utilizados para produzir cavitação hidrodinâmica para certas reações químicas.

Segundo GOGATE et al. (2006), o homogeneizador de alta pressão é basicamente um dispositivo de controle na bomba de alta pressão de deslocamento positivo. Esse homogeneizador opera de acordo com o princípio da técnica de ajuda de alta pressão. A configuração do reator geralmente consiste de um tanque de alimentação com válvulas múltiplas de controle designadas como múltiplos estágios de controle. Para os ensaios, o líquido do tanque de alimentação (capacidade de 1500 mL) é direcionado por uma bomba até a válvula do primeiro estágio. Uma pressão superior a 1000 psi ($6,9 \times 10^6$ N/m²) pode ser

atingida pelo controle desta válvula. Um aumento de pressão posterior é alcançado usando-se a válvula do segundo estágio. A pressão máxima de até 10000 psi ($6,9 \times 10^7$ N/m²) pode ser obtida no segundo estágio. Do estágio da segunda válvula, o líquido é desviado de forma a voltar para o tanque de alimentação. As condições de cavitação são geradas logo após o segundo estágio da válvula de controle. Quando o líquido repentinamente é liberado do segundo estágio, a evaporação acontece causando um aumento nas cavidades (bolhas). A intensidade de cavitação vai depender da magnitude da pressão máxima e também do tipo de válvula no segundo estágio. Com um aumento do controle de pressão, há uma elevação da temperatura do líquido. Para manter essa temperatura nas condições ambientes, uma serpentina imersa no tanque de alimentação pode ser usada para a circulação de água fria e resfriamento do sistema.

Segundo GOGATE et al. (2006), homogeneizadores de alta pressão são especialmente indicados para processos por emulsificação em indústrias alimentícias, químicas, farmacêuticas e biomecânicas e estão disponíveis em escala industrial, embora as configurações podem não ser as mais ideais para que estes equipamentos operem em condições otimizadas de cavitação. Na Figura 2.12, um homogeneizador de alta pressão da marca Spencer Scientific.

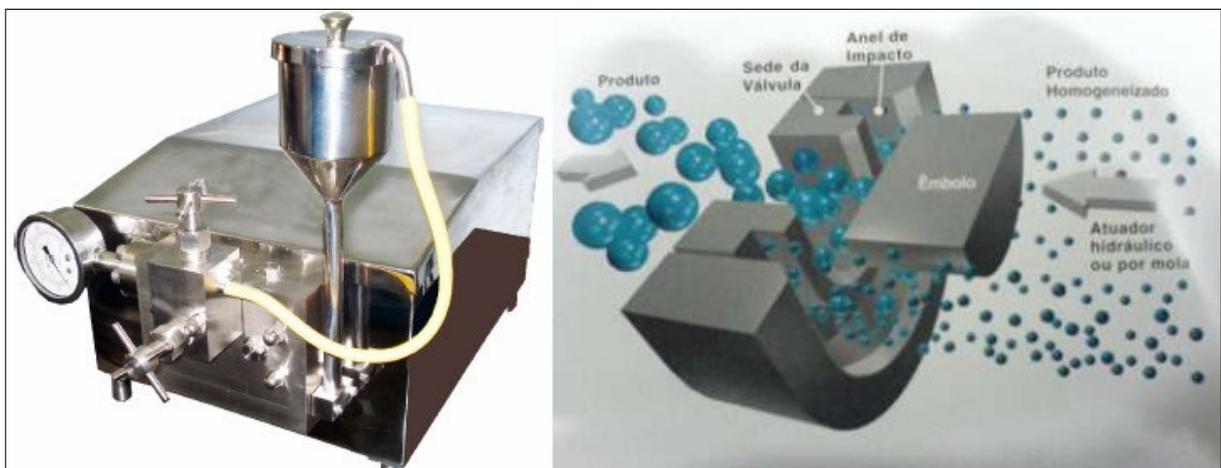


Figura 2.12 – Homogeneizador de alta pressão – Fonte: Spencer Scientific

Já o homogeneizador de alta velocidade, conforme GOGATE et al. (2006), consiste de um rotor de palhetas e um estator, que são feitos em aço inoxidável. A roda de palhetas é movida por um motor de voltagem variável (o limite permitido para o homogeneizador é de 30V ou 3,5A, resultando em uma velocidade máxima de 16000 rpm). A distância entre o rotor e o estator pode ser alterada usando-se diferentes configurações geométricas e essa distância

juntamente com os parâmetros operacionais definem a zona cavitacional. As condições de cavitação são geradas após o líquido passar pela montagem rotor-estator, de acordo com o princípio semelhante ao da montagem da placa de orifícios. À medida que aumenta a velocidade do rotor, a velocidade gerada pelo líquido aumenta além de uma certa velocidade, definida como velocidade crítica de começo de cavitação. As cavidades são formadas devido ao fato da pressão local cair abaixo da pressão de vapor do meio. Um anel de recirculação semelhante ao descrito para o caso do homogeneizador de alta pressão pode ser usado para operações com homogeneizadores de alta velocidade.

Desta forma, como os homogeneizadores operam com bombas de deslocamento positivo, a quantidade de fluido é pequena, pois essas bombas normalmente operam com altas pressões e baixas vazões, não tendo a capacidade das bombas centrífugas de deslocamento não-positivo, para provocar a transformação de grandes quantidades de produtos, mas percebe-se que a idéia de montagem dos reatores representados nas figuras iniciais vem da descrição dos homogeneizadores feita por GOGATE et al. (2006).

Fazendo uma comparação entre os diversos tipos de reatores, da sonoquímica e hidrodinâmicos, GOGATE et al. (2006) mostram as diferenças de eficiência energética e rendimento de cavitação. A eficiência energética foi calculada da seguinte forma:

$$\eta_E = \frac{P_d}{E_f} \quad (2.1)$$

Sendo que:

η_E é a eficiência energética;

P_d é a potência dissipada no líquido;

E_f é a energia elétrica fornecida ao sistema.

Já o rendimento cavitacional (mol/kJ) de um equipamento acústico ou hidráulico indica a habilidade do equipamento produzir a mudança cavitacional desejada, baseado no total de energia fornecida ao equipamento.

Na Figura 2.13 pode observar-se que, entre os reatores sonoquímicos, a forma de energia mais eficiente é a da célula de fluxo de tripla frequência (eficiência em torno de 75%) devido à dissipação uniforme de energia sobre uma área e através de múltiplos transdutores. Entre os equipamentos de cavitação hidrodinâmica, homogeneizadores de alta velocidade e alta pressão (equipamentos com escala laboratorial típica com capacidade de 1,5L e 2L

respectivamente) têm eficiência energética de 43 e 54% respectivamente. O tipo de orifício do reator de cavitação hidrodinâmica com capacidade de 50L (escala típica de instalação piloto) permitiu a observação de uma eficiência de 60%.

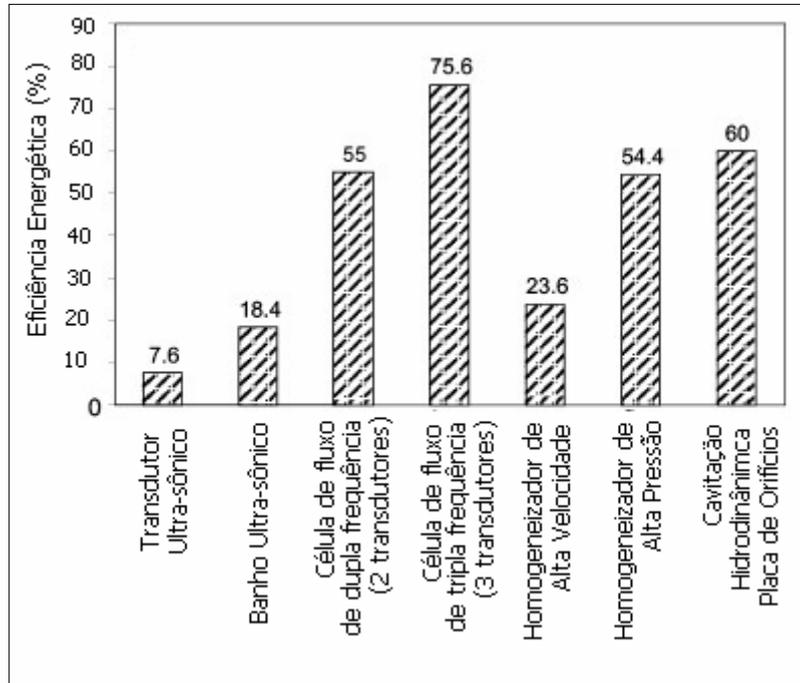


Figura 2.13 - Comparação dos diferentes equipamentos cavitacionais em termos de eficiência de energia. Fonte: GOGATE et al. (2006)

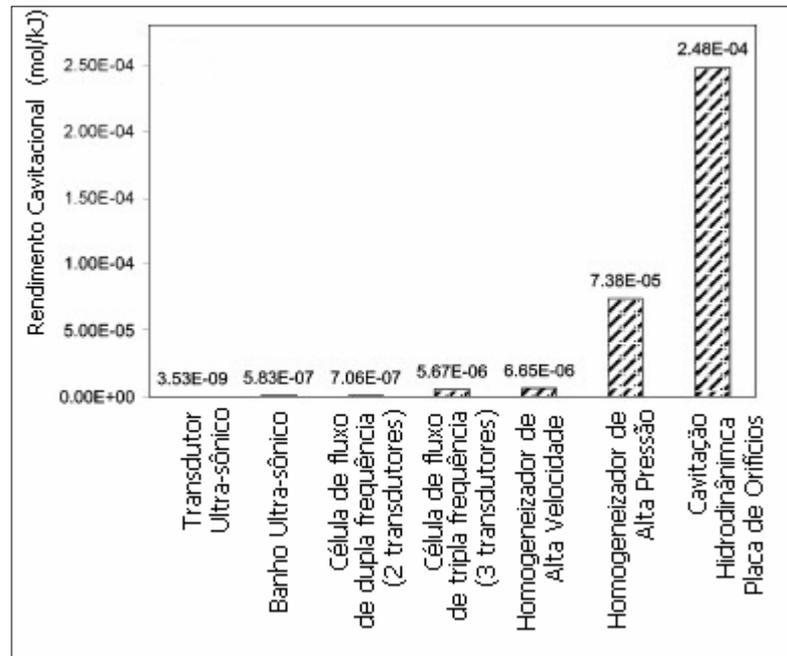


Figura 2.14 - Comparação dos diferentes equipamentos cavitacionais em termos de rendimento cavitacional. Fonte: GOGATE et al. (2006)

Pode-se também observar na Figura 2.14 que a mudança química desejada é bem maior para reatores de cavitação hidrodinâmica, quando comparados aos reatores sonoquímicos. Entretanto, como ressaltaram os pesquisadores GOGATE et al. (2006), deve ser observado que a comparação feita aqui é válida para apenas um modelo de reação (decomposição do iodeto de potássio) e as eficiências de vários equipamentos podem ou não ser as mesmas para uma variedade de transformações cavitacionais e também outras aplicações.

MOHOLKAR et al. (1999), que também apresentaram no seu trabalho um reator parecido com os das Figuras 2.8, 2.9 e 2.10, explicam que tal reator é bastante fácil de projetar e operar. As cavidades (bolhas) são formadas no orifício e então implodem com a recuperação da pressão, gerando um grande número de pulsos de pressão de magnitude relativamente pequena. Então reações terão uma boa oportunidade de ser efetuadas em um reator de cavitação hidrodinâmica. Uma grande vantagem da cavitação hidrodinâmica é ser uniforme ao longo do reator, devido à eficiência da mistura. As cavidades (bolhas) formadas são levadas pelo orifício e um grande volume é afetado pela cavitação, portanto, não há problema de sensibilidade direcional, como o que acontece nos reatores ultra-sônicos. Outra vantagem é que a cavitação está na camada de cisalhamento do líquido, ou seja, na passagem pelos furos, e os problemas de erosão no material são menos graves em relação ao reator.

Se um líquido está fluindo através de um orifício, a redução da secção transversal do escoamento aumenta a velocidade, diminuindo a pressão. Durante a expansão do fluxo, à jusante do orifício, o fluido do escoamento tende a preencher a tubulação e antes do preenchimento cria turbulências e vórtices, fora da *vena contracta*. Devido a essa turbulência e à perda de carga gerada pelos vórtices, uma permanente perda de pressão é inevitável e a recuperação total da pressão nunca acontece. Entretanto, a pressão estática na *vena contracta* é menor que a pressão à jusante do escoamento. Para certa velocidade a pressão pode realmente cair abaixo da pressão de vapor do líquido bombeado provocando a vaporização parcial do fluido. Também com a redução de pressão no orifício há liberação de gases que são dissolvidos no líquido cavitante. Essas bolhas de gás também oscilam e então dão aumento para os pulsos de pressão e temperatura.

O Número de Cavitação (C_i), adimensional, é apresentado por MOHOLKAR et al. (1999), como o número geralmente utilizado na cavitação hidrodinâmica e é definido por:

$$C_i = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V^2} \quad (2.2)$$

Sendo que:

P_2 é a pressão à jusante;

P_v é a pressão de vapor da água;

ρ é a massa específica da água;

V é a velocidade média próxima do orifício.

Desse modo, a pressão à jusante do orifício irá cair abaixo da pressão de vapor do líquido quando o número de cavitação for menor ou igual a um. Este é o número de início da cavitação. As características do Número de Cavitação são as seguintes:

- É independente da velocidade no tubo e mostra uma dependência sobre o tamanho do orifício no mesmo tubo;
- Cresce linearmente com a proporção do diâmetro entre o orifício e o tubo;
- O início da cavitação ocorre em $C_i = 1$ a 2,5, dependendo do tamanho da restrição e a intensidade da cavitação aumenta quando diminuimos o número de cavitação.

No estudo feito por MOHOLKAR et al. (1999), a base para o cálculo foi um Número de Cavitação igual a $C_i = 1,25$. Um perfil característico da recuperação de pressão, mostrado na Figura 2.15, foi apresentado pelos autores, que consideraram a recuperação de pressão linear.

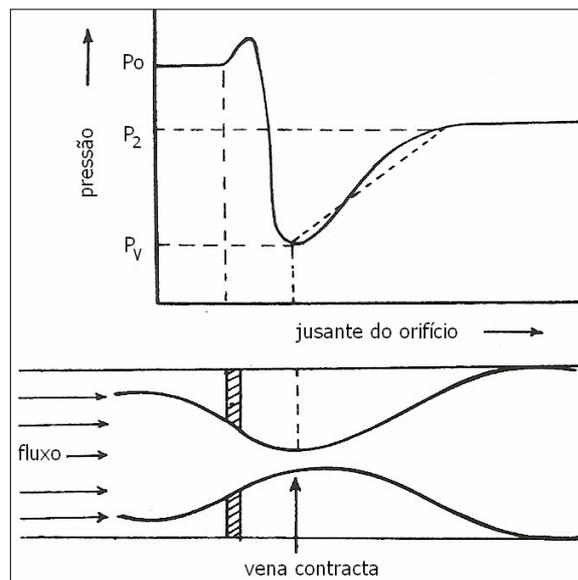


Figura 2.15 - Alterações da pressão através da placa de orifício. Fonte: MOHOLKAR et al. (1999)

A distância da recuperação da pressão é geralmente oito diâmetros do tubo após o orifício. O tempo para a recuperação da pressão é uma função do diâmetro do orifício, diâmetro do tubo, relação de diâmetros entre o orifício e o tubo, descarga de pressão da bomba e o número de cavitação.

2.6 – Placas de Orifícios

Durante os ensaios num reator de cavitação hidrodinâmica, o pesquisador KUMAR (1998) apud MOHOLKAR et al. (1999), quantificou experimentalmente os efeitos da cavitação hidrodinâmica sobre a reação de decomposição da solução aquosa KI para liberar I₂ com dois tipos de placas de orifícios, mostrados na Figura 2.16.

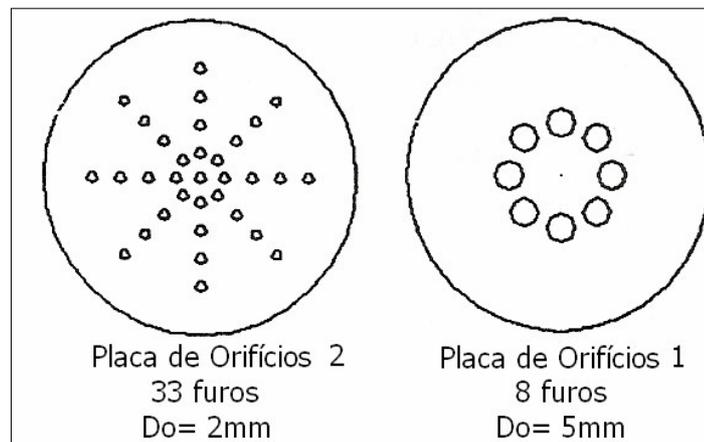


Figura 2.16 - Placas de orifícios (Kumar) – Fonte: KUMAR, S (1998) apud MOHOLKAR et al. (1999)

Descobriu-se que a liberação de Iodo aumentava, elevando-se a área de fluxo do orifício. Isto pode ser atribuído ao aumento na área da camada de cisalhamento do fluxo. KUMAR (1998) apud MOHOLKAR et al. (1999) definiu um parâmetro α_S para a medição indireta da camada de cisalhamento que é dado por:

$$\alpha_S = \frac{P_T}{A_T} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (2.3)$$

Sendo que:

P_T é o perímetro total dos furos;

A_T é a área total de fluxo dos furos.

Aumentando a área de fluxo com mais furos praticados, a camada de cisalhamento também aumenta, ou seja, a percentagem do perímetro de placa em contato com o fluido vai aumentar e assim também aumenta a intensidade de cavitação. Aproximadamente 70-80% da pressão limite é perdida durante a passagem do fluido e, portanto, uma dissipação turbulenta de energia é mais ou menos a mesma para diferentes configurações dos orifícios. Então, o pesquisador previu o papel feito por algum outro parâmetro (α_S) para ter uma influência no desempenho das placas de orifícios. Isso é atribuído à camada de cisalhamento formada nos dois diferentes casos.

AMBULGEKAR et al. (2004) utilizaram dois tipos de placas de orifícios, conforme pode ser verificado na Figura 2.17. A placa número 1, de 16 furos com diâmetros de 2 mm apresentou melhores resultados, permitindo maior percentagem de ácido benzóico, 53%, enquanto a placa número 2, de 8 furos com diâmetros de 3 mm produziu um pouco menos, 47%.

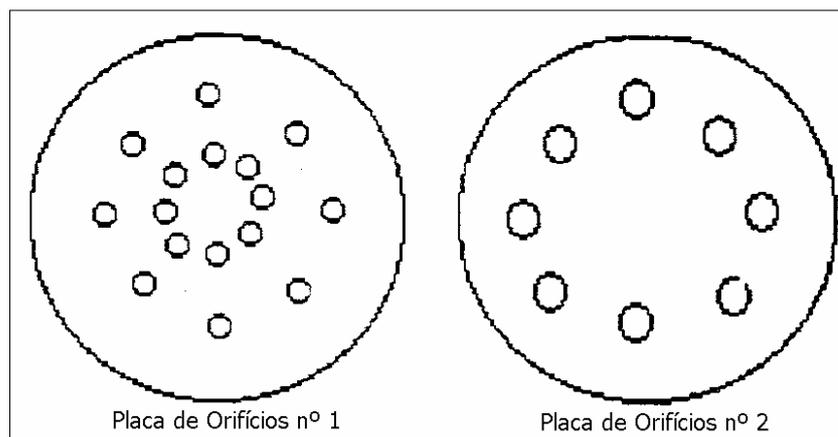


Figura 2.17 – Placas de orifícios (Ambulgekar) – Fonte: AMBULGEKAR et al. (2004)

JIANBING et al. (2006), que produziram biodiesel (com metanol e óleo de soja) não discutiram e nem identificaram as placas utilizadas. PAL et al. (2010) utilizaram quatro placas, todas com furos de 3mm de diâmetro. As placas foram utilizadas com 1, 3, 5 e 7 orifícios e pelos resultados a placa de 7 orifícios apresentou melhores resultados. Esta placa, com uma área de fluxo maior, apresenta um coeficiente α_S maior do que as demais.

No trabalho de GOGATE et al. (2006) foi apresentado um conjunto de placas de orifícios, Figura 2.18, mas não há nenhuma explicação detalhada sobre o melhor tipo, o mais eficiente ou a que foi mais utilizada.

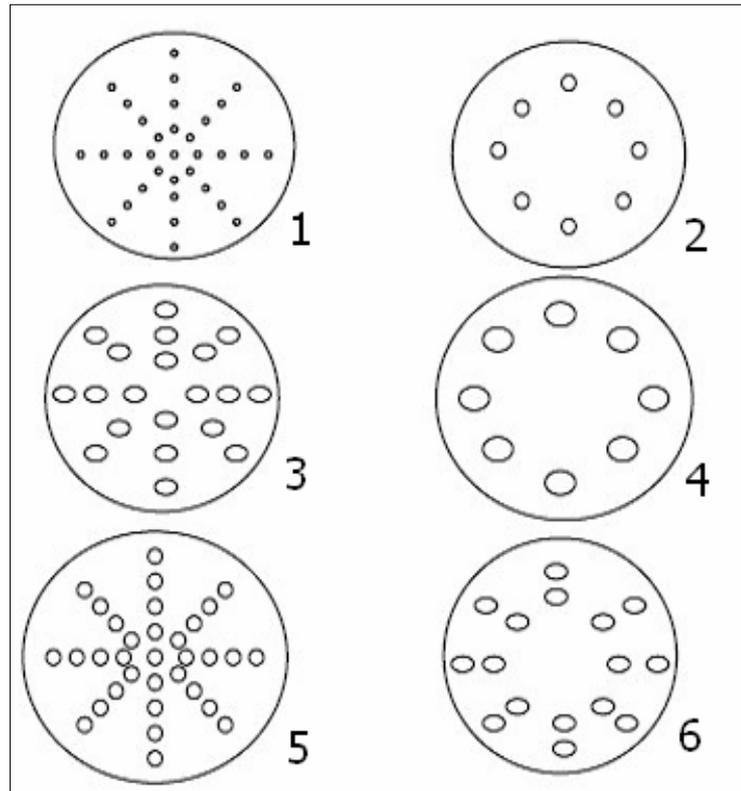


Figura 2.18 - Placas de orifícios com diferentes combinações de número de furos com diâmetros dos furos
 Fonte: GOGATE et al. (2006)

Entretanto, no trabalho de GOGATE & PANDIT (2005), apesar de não mostrar nenhuma figura de tipos de placas, há recomendações sobre o uso das mesmas.

- A otimização do diâmetro da restrição usado para gerar cavidades deve ser feita de acordo com a aplicação. Diâmetros maiores são recomendados para aplicações que requerem cavitação intensa, enquanto diâmetros menores com maior número de furos devem ser usados quando se necessita intensidade reduzida;
- A otimização do número e diâmetro dos furos para a montagem da placa de orifícios e mesma área de fluxo deve ser baseada no tipo de aplicação. Um número menor, com diâmetro maior para aplicações que requerem maior intensidade cavitacional e maior número de furos com menor diâmetro para aplicações que requerem intensidades relativamente baixas;
- A seleção da configuração de fluxo por orifício deve ser feita de modo que se controle a intensidade cavitacional desejada. A forma mais conveniente de se fazer isso é controlar a área transversal do tubo através da manipulação do número e diâmetro dos furos. Entretanto, o crescimento indiscriminado das bolhas durante o fluxo no orifício pode levar à “supercavitação”;

- O aumento do tamanho do tubo, à jusante do orifício (o que oferece uma recuperação mais rápida da pressão) é outra opção para intensificar os efeitos da cavitação
- A configuração do fluxo pelo orifício é necessária apenas para reações químicas intensas enquanto para processos mais suaves e transformações físicas, normalmente entre 15 e 20 bar (1,5 a 2 MPa), uma configuração Venturi é recomendada.

2.7 – Biodiesel – Transesterificação

Segundo KNOTHE et al. (2006), os constituintes dos óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis, também chamados de triglicerídeos. Quimicamente, os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os triglicerídeos de óleos vegetais e gordura animal contêm, tipicamente, diferentes tipos de ácidos graxos. Assim, diferentes ácidos graxos podem estar ligados à cadeia de glicerol. Os diferentes ácidos graxos que estão contidos nos triglicerídeos revelam o perfil de ácido graxo (ou composição em ácido graxo) de óleos vegetais e gorduras animais. Como cada ácido graxo apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil de ácido graxo é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam. Para que o biodiesel seja produzido, óleos vegetais e gorduras animais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação. Nessa reação, óleos vegetais e gordura animal reagem na presença de um catalisador com um álcool para produzir os alquil ésteres correspondentes da mistura de ácidos graxos que é encontrada no óleo vegetal ou na gordura animal de origem.

A maior razão para que os óleos vegetais e gorduras animais devam ser convertidos em alquil ésteres, ou transesterificados, (KNOTHE et al. 2006), é a viscosidade cinemática que no biodiesel é muito mais próxima daquela do diesel de petróleo. A maior parte dos motores hoje disponíveis exige a utilização de combustíveis com viscosidade inferior à dos óleos vegetais. Além do número de cetana, muitas outras propriedades são igualmente importantes para demonstrar a adequação do biodiesel como combustível alternativo, tais como: o poder calorífico, o ponto de fluidez, a viscosidade (cinemática), a estabilidade à oxidação e a lubrificidade, que podem ser consideradas como as mais importantes.

A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. Segundo PARENTE (2003), a reação pode ser representada pelas equações:



ou



A primeira equação representa a reação de conversão, quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos, os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e também o glicerol (glicerina). A segunda equação envolve o uso do etanol (álcool etílico) como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel ora representado por ésteres etílicos e a glicerina. O processo pode ser verificado no fluxograma representado na Figura 2.19.

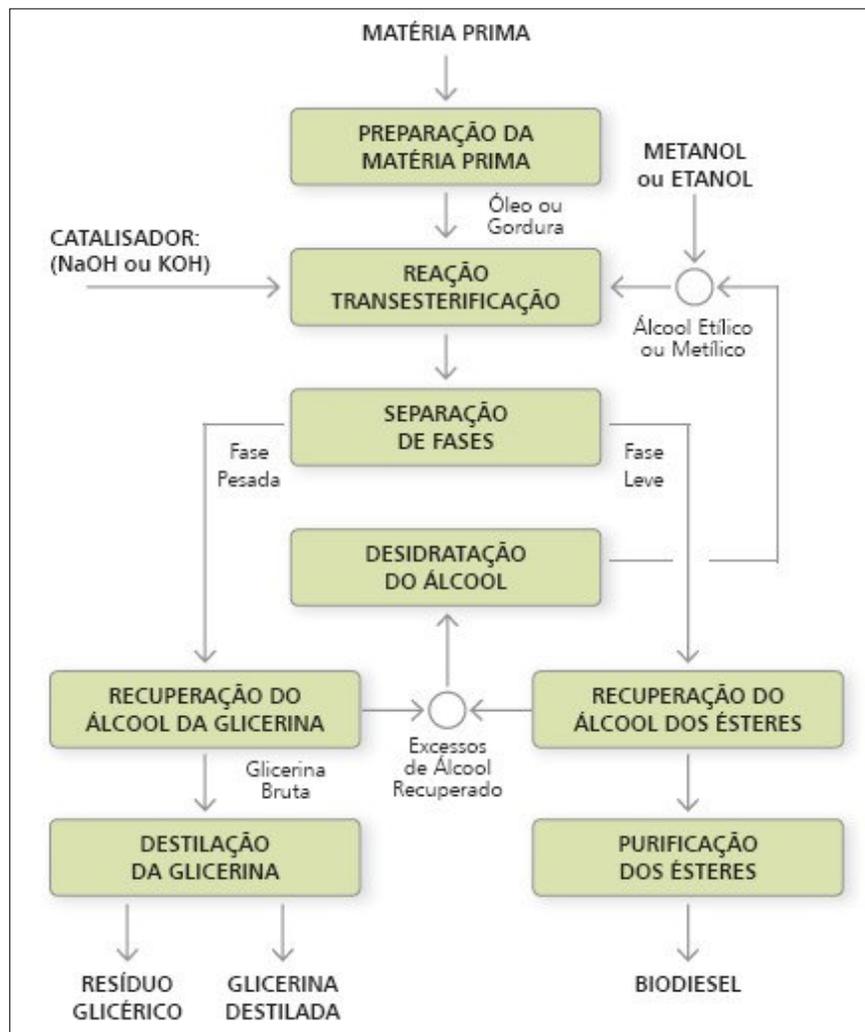


Figura 2.19 - Transesterificação – Fluxograma (Parente, E) – Fonte: SEBRAE (2007).

Sobre o tipo de álcool utilizado, PARENTE (2003) afirmou que, sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. No Brasil, atualmente, uma vantagem da rota etfílica a ser considerada é a oferta desse álcool de

forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento de etanol em função do abastecimento de metanol, em certas situações, podem influenciar a decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, pois este álcool é obtido de derivados do petróleo. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido também a partir da biomassa e essa suposta vantagem ecológica, pode desaparecer. Existe uma preferência mundial pelo metanol, especialmente em função dos custos.

Por outro lado, como demonstraram MENEGHETTI et al. (2006), utilizando óleo de mamona, a reação de transesterificação pode ser feita através da metanólise ou da etanólise, mas concluíram que a metanólise, mesmo com o uso de vários catalisadores, mostra uma resposta muito mais rápida do que a etanólise.

Enfatizaram STAVARACHE et al. (2007) que o processo de transesterificação é afetado pelo tipo de álcool, razão molar do álcool para o óleo, tipo e quantidade de catalisador, temperatura e pureza dos reagentes. A transesterificação das triglicérides com metanol é uma reação heterogênea e a mistura dos reagentes é de crucial importância, pois álcool e óleo são imiscíveis. Por causa disso, um dos mais importantes parâmetros que influencia a reação de transesterificação é a eficiência da mistura. O método tradicional para a mistura utiliza no reator um agitador mecânico. O trabalho feito por STAVARACHE et al. (2007), considerando a transesterificação contínua de óleos vegetais sob irradiação ultrasônica, provou que ultra-sons podem com sucesso substituir as condições clássicas de mistura e aquecimento. Acrescentaram ainda que os custos de produção são altos, assim o biodiesel recebe subsídios governamentais a fim de competir nos mercados com o combustível baseado no petróleo. Muitas pesquisas têm sido feitas para diminuir os custos de produção, tais como a utilização de vários tipos de óleos, utilização de vários catalisadores, reator com assento fixo e produção contínua.

SHARMA et al. (2008) acrescentaram que o metanol, por ter menor custo, obviamente no cenário vivido por estes pesquisadores, é o álcool comumente usado durante a reação de transesterificação. Entre os catalisadores, os homogêneos, como o ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio são comumente utilizados na produção de biodiesel em escala industrial. Catalisadores heterogêneos como óxido de cálcio, óxido de magnésio e outros também estão sendo testados para a diminuição da quantidade de catalisadores e no custo de produção de biodiesel. A reação de transesterificação pode ser completada mesmo sem catalisadores usando metanol supercrítico, mas isto aumentará tanto o custo de produção do biodiesel quanto o de consumo de energia.

Ressaltou PARENTE (2003) que as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustíveis, sendo ambos considerados biodiesel. As duas reações acontecem na presença de um catalisador que pode ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), usados em diminutas proporções. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil, o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio. Pesando as vantagens e desvantagens é muito difícil decidir genericamente qual o catalisador mais recomendado, devendo ser analisada caso a caso.

Com relação aos catalisadores, FERRARI et al. (2005) concluíram que a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH, sendo que o uso de hidróxido de sódio, ao invés de metóxido de sódio é preferido por causa dos perigos e inconvenientes do uso de metal de sódio. Essas informações também foram observadas por KNOTHE et al. (2006) e também por MARIN et al. (2008) que acrescentaram que um dos principais inconvenientes da catálise básica é que pode haver saponificação, diminuindo o rendimento e baixando a qualidade do biodiesel formado.

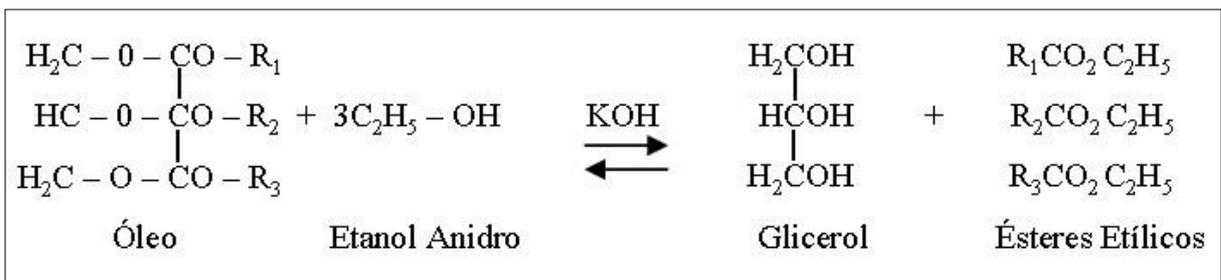


Figura 2.20 - Esquema da transesterificação de um triglicerídeo com etanol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas de ácidos graxos. Fonte: NOVAZZI et al. (2008)

A reação estequiométrica representada na Figura 2.20 exige 1:3, ou seja, um mol de óleo para 3 moles de álcool. Entretanto é conveniente, conforme recomendaram FERRARI et al. (2005) e MARIN et al. (2008), aumentar a quantidade molar de álcool, pois um excesso do agente transesterificante aumenta o rendimento de alquil ésteres e permite a formação de uma fase separada de glicerol, devido ao caráter reversível da reação, baseado na Lei de Chatelier, para deslocar o equilíbrio da reação estequiométrica no sentido de formação do produto.

Também, para que resulte uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, que podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o que diminui a eficiência de conversão. Os óleos brutos comercialmente encontrados possuem um índice de acidez entre 0,5 – 3%, sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3%, conforme FERRARI et al. (2005).

Os índices de acidez (IA) e de saponificação (IS) do óleo, necessários para determinação do ácido graxo livre e também para determinação da massa molar média do óleo, podem ser realizados de acordo com a metodologia proposta pela AOCS (1998) (*American Oil Chemists Society*). O ensaio 5a-40 refere-se ao índice de acidez e o ensaio 3b-76 ao índice de saponificação.

PARENTE (2003) observa que as matérias-primas para a produção de biodiesel podem ter as seguintes origens: óleos vegetais; gorduras de animais e óleos e gorduras residuais.

Óleos vegetais: todos os óleos vegetais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos podem ser transformados em biodiesel, como, por exemplo, os oriundos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça e semente de tomate.

Outra família de óleos vegetais chamados óleos essenciais não pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, fenóis e outras substâncias aromáticas. No entanto, acrescenta PARENTE (2003), vale a pena ressaltar que uma grande parte de óleos essenciais pode ser utilizada “*in natura*” em motores diesel, especialmente em mistura com óleo diesel mineral ou com o biodiesel. Como exemplos de óleos essenciais temos: óleo de pinho, óleo da casca de laranja, óleo de andiroba, óleo de marmeleiro e óleo da casca de castanha de caju.

Gorduras de animais: os óleos de animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Constituem exemplos de gorduras de animais possíveis de serem transformadas em biodiesel: o sebo bovino, os óleos de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco.

Óleos e gorduras residuais: Além dos óleos citados acima, constituem também matérias primas para a produção de biodiesel os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são as lanchonetes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas onde são praticadas frituras de alimentos; os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa e de onde é possível extrair-se óleos e gorduras e águas residuais de certas indústrias alimentícias como as indústrias de pescados e couros.

Apesar de não ser citado no trabalho de PARENTE (2003), nos últimos anos vários outros óleos vegetais têm sido utilizados. Um deles, que não corre o risco de ser transformado em produto alimentício pela sua natureza tóxica, é o óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*), vegetal da família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e uma espécie nativa do Brasil, conforme MELO et al. (2006).

3. Metodologia

Para determinar o procedimento experimental do trabalho, uma série de testes foi necessária. Foram feitos ensaios de produção de biodiesel, por batelada, utilizando a agitação mecânica tradicional, mas variando a rotação do agitador, a temperatura do ensaio e a quantidade de catalisador. Além disso, foram testadas várias proporções entre o etanol anidro e o óleo para determinar exatamente o excesso de etanol anidro que deveria ser utilizado.

3.1 - Materiais Utilizados e Cálculos Iniciais

O biodiesel produzido no trabalho é constituído de uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos, pois foi utilizada a rota etílica, obtidos da reação de transesterificação de um triglicerídeo, no caso óleo de soja refinado (marca: Saúde – da Siol Alimentos Ltda – Barueri-SP), com um álcool de cadeia curta: Álcool Etílico Absoluto P.A. – C_2H_5OH – fabricados pela Dinâmica (99,8%) e Neon (99,5%), na presença de um catalisador, que no caso foi KOH – hidróxido de potássio (KOH – 85% de pureza, da LabSynth e da Merck).

A relação molar utilizada foi 1:8, ou seja, para cada mol de óleo foram utilizados oito moles de álcool, em uma temperatura de trabalho de $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, com a utilização de 1% de catalisador (KOH), que são valores relacionados a uma capacidade de reação otimizada, citadas nos trabalhos de NOVAZZI et al. (2008) e MARIN et al. (2008).

Os ensaios foram feitos e foram obtidos os seguintes resultados para o óleo de soja utilizado: Índice de Acidez: IA = 0,531 mg KOH/g; Índice de Saponificação: IS = 185,1 mg KOH/g, resultando numa massa molar média de 911,6 g/mol. O cálculo do IA percentual, supõe que todo ácido seria ácido oléico, portanto: $IA\% = 0,531\text{ mg KOH} / \text{g} \times 0,503 = 0,267$, resultando em 0,27%, bem abaixo de 3% como recomendado anteriormente na revisão da literatura.

3.2 – Equipamentos e Quantidades Utilizadas

O objetivo dos ensaios foi comparar a produção de biodiesel através do método convencional, com misturador mecânico, com a produção através da ocorrência de cavitação hidrodinâmica, verificando-se em ambos os métodos o rendimento e o consumo de energia.

Ficou definida que a relação molar óleo/álcool seria de 1:8, com temperatura de 45°C , rotação de 900 rpm e 1% de KOH como catalisador, em relação à massa de óleo. Foram

utilizados 200,1 g de óleo, 80,8 g de etanol anidro e 2,0 g de KOH, com um volume de 325 ml. A reação de transesterificação com agitação mecânica convencional foi realizada em um reator em vidro, com capacidade de 0,5 L com duas bocas. Uma boca foi utilizada para colocação do agitador mecânico, que acionou as pás internas dentro do recipiente esférico, com 900 rpm (Fig. 3.1) e a outra boca para colocação de condensador de refluxo, como pode ser visto na Fig. 3.2. O reator foi imerso em um banho termostaticado com temperatura constante de 45° C com resolução de 0,1° C.



Figura 3.1 – Agitador utilizado. Laboratório de Engenharia Química – FEI



Figura 3.2 – Equipamento para agitação mecânica - Laboratório de Engenharia Química – FEI

O consumo de energia foi medido com wattímetros digitais tipo alicate, montados com bobinas de 400 espiras para aumento da precisão das leituras. Foram utilizados os

wattímetros: ICEL – AW-3500 – Cat. II e MINIPA – ET-4050 – Cat. III, instalados na alimentação do agitador, como poder ser verificado na Fig. 3.3.

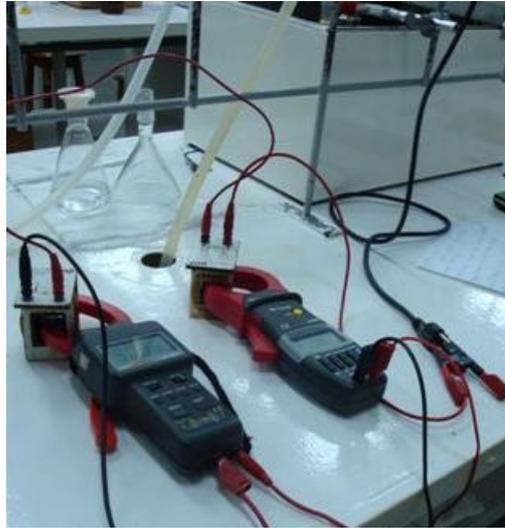


Figura 3.3 – Wattímetros utilizados - Laboratório de Engenharia Química – FEI

Foram realizados quatro ensaios com os tempos de 10, 20, 30 e 40 minutos. Após a realização dos ensaios os produtos finais foram colocados em funis de decantação, como pode ser visto na Fig. 3.4, descansando por um período de 24 horas, após o que o glicerol foi separado para verificação do rendimento de cada reação.

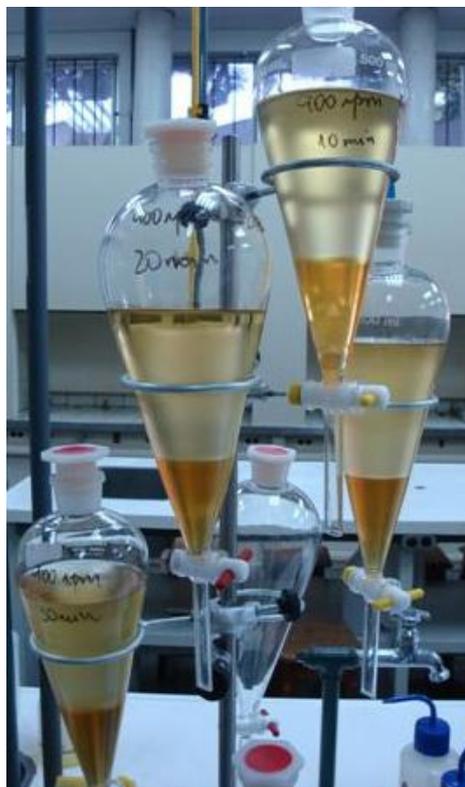


Figura 3.4 – Funis de decantação - Laboratório de Engenharia Química – FEI

Para a produção do biodiesel através da cavitação hidrodinâmica foi utilizado um reator de aço inoxidável (fabricado pela Metalúrgica Metalquim Ltda – São Paulo – SP – 5 L – norma: ASME, pressão de operação até 3 atm e temperatura de operação até 300°C), pertencente ao Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário da FEI, que pode ser visto na Figura 3.5, com capacidade de 5 litros, e que pode operar com um agitador mecânico, com hélice de alto rendimento. Entretanto, a agitação foi desativada e o reator foi utilizado apenas como reservatório de passagem, conectado a uma instalação com bomba, em um circuito fechado, como pode ser visto no croqui representado na Figura 3.6.

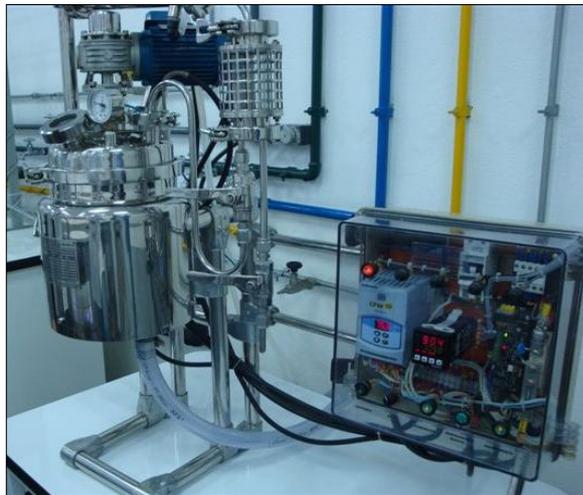


Figura 3.5 – Reator do Laboratório de Engenharia Química - FEI

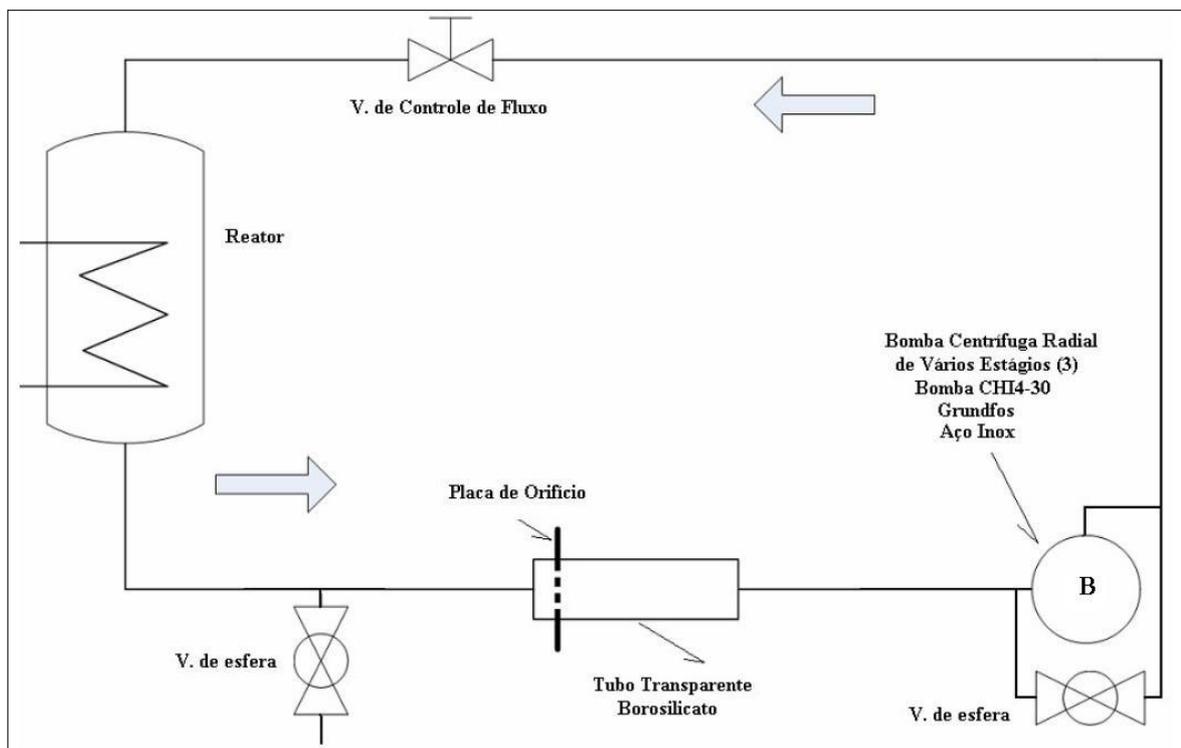


Figura 3.6 – Esquema do reator utilizado para a cavitação hidrodinâmica.

A relação molar óleo/álcool também foi de 1:8, com temperatura de 45°C, mantida constante através de aquecimento interno do reator e 1% de KOH como catalisador, em relação à massa de óleo. Foram utilizados 6.468 g de óleo, 2.615 g de etanol anidro e 65 g de KOH, preenchendo o sistema com uma massa de 9,2 kg.

Neste circuito, a cavitação hidrodinâmica foi provocada, inicialmente, por uma placa com um orifício centralizado de 10mm, colocada na entrada de um trecho de tubo transparente em borosilicato, para visualização da formação e posterior condensação das bolhas de vapor, montado na tubulação de sucção da bomba. A idéia foi baseada na norma MB-1032 de ensaio de cavitação em bombas. Entretanto, devido à presença do álcool, não foi possível utilizar a configuração total sugerida pela norma citada, por causa da bomba de vácuo, em função da alta volatilidade do etanol anidro. Em vista disso, utilizando-se o reator como tanque, aproveitou-se o condensador de refluxo já instalado no mesmo que impede a saída dos gases.

Foram adaptadas conexões para a saída e entrada da mistura reacional no reator, como pode ser visto na Fig. 3.7. Mangueira preta de 1” na parte de baixo do reator para a sucção da bomba e o retorno feito com mangueira vermelha de ½” na parte superior, todas as mangueiras em borracha especial, apropriada para os fluidos utilizados.



Figura 3.7 – Adaptações efetuadas no reator para entrada e saída da mistura.

A mistura reacional succionada pela bomba passa por um tee, desviando para uma válvula de esfera que foi utilizada para a retirada de amostras, como pode ser visto na Fig. 3.8.



Figura 3.8 – Válvula de esfera para retirada de amostras.

Na tubulação de sucção, o trecho em borosilicato, onde foi colocada a placa com um orifício centralizado de 10mm (Fig. 3.9).

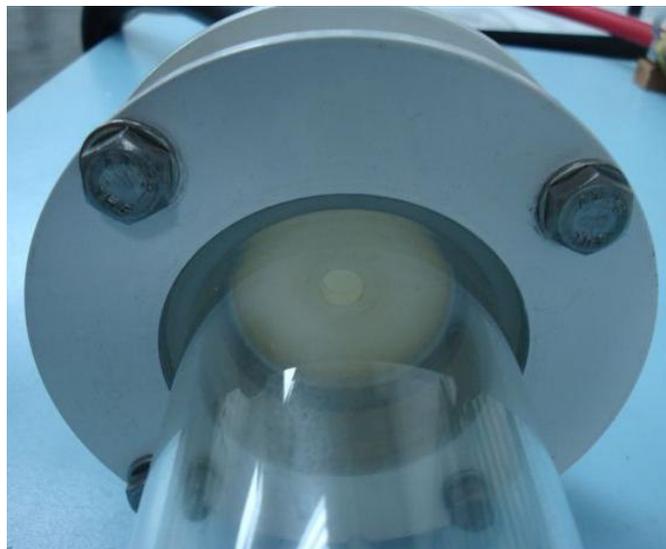


Figura 3.9 – Tubo de borosilicato com placa de orifício no flange de entrada.

A bomba centrífuga radial utilizada foi uma bomba CHI4-30, de 3 estágios, totalmente em aço inox, fabricada e gentilmente cedida pela Grundfos para os ensaios, que pode ser vista na Fig. 3.10, também com a visualização do trecho em borosilicato.



Figura 3.10 – Bomba CHI 4 – 30 da Grundfos e trecho em borossilicato.

Em relação ao funcionamento da bomba, a presença de cavitação na linha da sucção poderia trazer algum problema para o primeiro rotor da mesma. Para tanto, foi colocada uma tubulação interligando a sucção e o recalque, com válvula, para eventualmente criar uma circulação extra da saída para a entrada, incrementando a pressão na entrada e protegendo-a contra as conseqüências de uma possível formação de bolhas de vapor na sucção. Esta ligação pode ser vista no esquema do circuito representado na Fig. 3.6 e também na mangueira vermelha de ½” conectada na entrada da bomba que pode ser vista na Fig. 3.10.

Manômetros foram instalados na sucção e no recalque da bomba para acompanhar as variações de pressão e a bomba foi ligada a um variador de frequência da SEW – Eurodrive – Movitrac LTS, permitindo que a rotação da mesma fosse alterada de acordo com a conveniência dos ensaios, podendo chegar a uma rotação máxima de 3600rpm. Os detalhes da instalação dos manômetros e do variador de frequência podem ser visto na Fig. 3.11. Na linha de recalque da bomba foi colocada uma válvula globo de controle de fluxo, que também pode ser visualizada na Fig. 3.11.



Figura 3.11 – Manômetros, variador de frequência e válvula de controle de fluxo.

O consumo de energia foi medido com wattímetro digital tipo alicate, instalado na saída do variador de frequência para o conjunto moto-bomba. Foi utilizado um wattímetro MINIPA – ET-4080 – Cat. III, como poder ser verificado na Fig. 3.12.

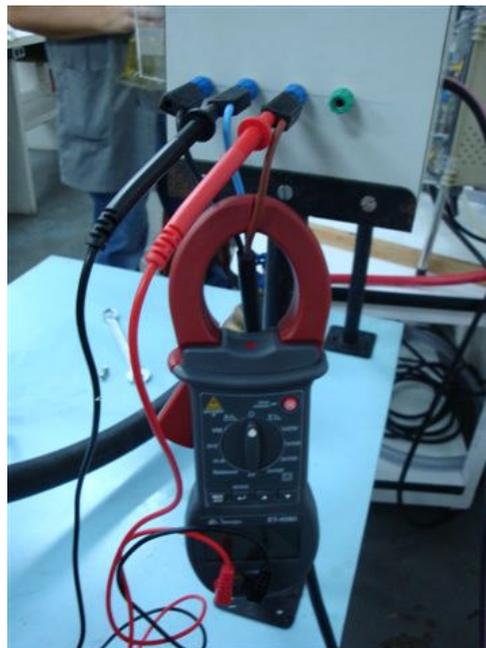


Figura 3.12 – Wattímetro para medição do consumo - Cavitação

Foram realizados quatro ensaios com os tempos de 5, 10, 15 e 40 minutos. Após a realização de cada ensaio o produto final foi colocado em um garrafão para decantação, como pode ser visto na Fig. 3.13, descansando no mínimo 48 horas, após o que o glicerol foi separado para verificação do rendimento da reação. Foi escolhido um tempo maior para a decantação, em relação aos ensaios da agitação mecânica, em função da grande quantidade de produto final que foi coletado.



Figura 3.13 – Garrafão para decantação - Laboratório de Engenharia Química – FEI

3.3 - Ensaios Realizados

O objetivo principal foi verificar os resultados dos ensaios realizados através da agitação mecânica convencional e também da produção de biodiesel através da cavitação hidrodinâmica, confrontando os rendimentos das reações e o consumo da energia que foi necessária para produzir cada kg de biodiesel e comparando os resultados com a literatura.

Entretanto, levando em conta que o simples bombeamento através do circuito fechado pode ajudar na formação de biodiesel, foi feito um ensaio em branco, ou seja, sem a placa de orifícios e, portanto, sem a provocação da cavitação, comparando com os resultados dos ensaios da agitação mecânica e da cavitação hidrodinâmica, que foi provocada por uma placa com um único furo centralizado de 10mm (Fig. 3.9).

Para verificar o rendimento da placa de orifícios, foram feitos ensaios com outras placas, com outra dinâmica em relação aos ensaios realizados na comparação anterior. Foram

ensaiadas as seguintes placas: com um único furo de 10mm, novamente, com um único furo de 12mm e com 37 furos de 3mm. Após o carregamento do circuito com a mistura reacional e o início do processo, foram retiradas amostras com 5, 10, 15 e 20 minutos, verificando-se também o rendimento da reação em cada tempo escolhido e o consumo de energia por kg de biodiesel produzido.

3.4 - Análise do Grau de Conversão - Rendimento

Após cada ensaio, depois da decantação do produto final coletado, tanto para a agitação mecânica como para a cavitação hidrodinâmica, foram realizados testes para a verificação do percentual de conversão em biodiesel.

Na reação de transesterificação, um mol de óleo reage com três moles de álcool resultando em um mol de glicerina e três moles de biodiesel. Como os produtos da transesterificação do óleo de soja com etanol anidro são ésteres etílicos e glicerina, analiticamente foi utilizado o método do periodato que tem como objetivo quantificar a glicerina obtida e, a partir desse dado e da estequiometria da reação, calcular o grau de conversão, conforme orientação de COKS & VAN REDE (1966).

O método do periodato mede o grau de conversão da reação por meio da glicerina formada através da reação com periodato de sódio. A glicerina produzida na reação do biodiesel vai reagir com a solução ácida de periodato de sódio (NaIO_4), formando formaldeído e ácido fórmico, conforme a reação mostrada na Fig. 3.14.

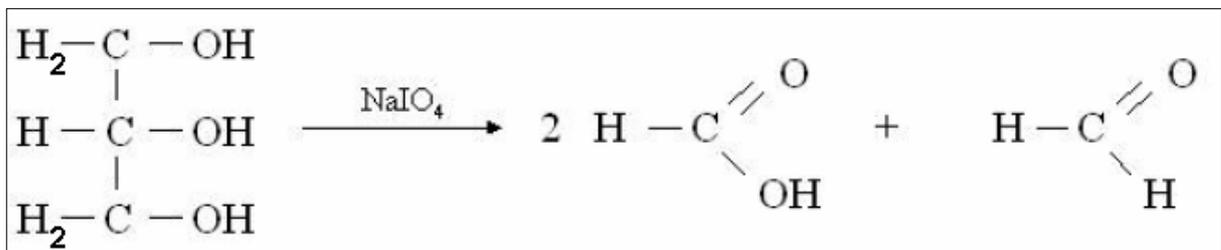


Figura 3.14 – Reação química: Formaldeído e Ácido Fórmico

O ácido fórmico formado foi titulado com solução de hidróxido de sódio (NaOH), conforme a reação mostrada na Fig. 3.15.

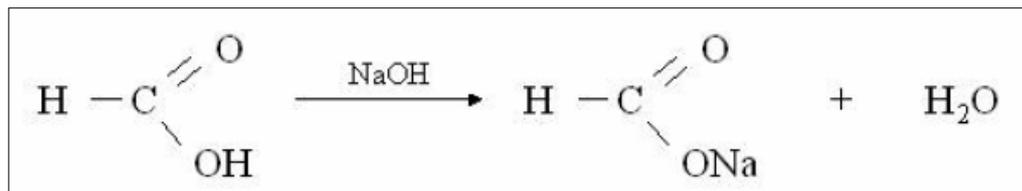


Figura 3.15 – Reação de titulação com hidróxido de sódio

A porcentagem de glicerina foi então calculada pela equação 3.1 abaixo (COKS & VAN REDE, 1966):

$$\% \text{Glicerina}_{\text{massa}} = \frac{9,209 \times N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times (V_1 - V_2)}{M_{\text{amostra}}} \quad (3.1)$$

Sendo que

N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH;

V_1 o volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

V_2 o volume da solução de NaOH gasto na titulação da prova em branco (mL);

f_{NaOH} o fator de correção da solução de NaOH;

M_{amostra} a massa da alíquota contendo glicerina (g).

No preparo da solução de periodato foram dissolvidos 60 g de periodato de sódio de pureza mínima 98% em 500 ml de água destilada, na temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 120 ml de ácido sulfúrico 0,1 N que foi avolumado para 1000 ml. A solução de periodato de sódio foi então estocada em vidro âmbar em um local sem iluminação.

Da suposta glicerina obtida através dos ensaios, ou seja, do produto de fundo que foi separado após a decantação, cuja massa também foi verificada, foram retiradas amostras com massa variando entre 0,32 a 0,50 g (máximo), como recomendado por COKS & VAN REDE (1966), que foram diluídas em 50 ml de água, aproximadamente. Posteriormente foram adicionadas 5 a 7 gotas de indicador azul de bromotimol na solução. Acidificando posteriormente com ácido sulfúrico 0,2 N, foi identificada uma coloração amarela. A solução foi então cuidadosamente neutralizada com hidróxido de sódio 0,05 N até obter a coloração azul. Com um medidor de pH foi verificado um pH $8,1 \pm 0,1$. Foi também preparada uma

prova em branco contendo 50 ml de água, livre de glicerina e tratada do mesmo modo que as amostras.

Foram então adicionados 50 ml da solução de periodato de sódio na amostra, mantendo os béqueres cobertos com vidro relógio durante 30 minutos em local escuro e em temperatura inferior a 35°C. No final deste período foram adicionados 10 ml de solução de etilenoglicol (1:1 v/v), mantendo nas mesmas condições por mais 20 minutos, ou seja, em local escuro. As amostras foram então diluídas para aproximadamente 300 ml e tituladas com hidróxido de sódio 0,125N fatorado, com a utilização do medidor de pH para determinar o ponto final da titulação, conseguindo um pH $6,5 \pm 0,1$ para a prova em branco e $8,1 \pm 0,1$ para a amostra.

Com o volume da titulação de $\text{NaOH}_{0,125}$, V_1 , através da equação 3.1, foi calculada a percentagem de glicerina presente no produto de fundo que também foi pesado, obtendo-se a massa de glicerina efetiva, presente neste produto de fundo. Com a massa da amostra de produto final coletado antes da decantação e a massa de produto de fundo, foi calculado o percentual da massa de produto de fundo, através da equação 3.2.

$$\%M_{\text{prod.fundo}} = \frac{m_{\text{prod.fundo}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (3.2)$$

Utilizando-se então o percentual calculado pela equação 3.2 e a massa total que foi carregada no circuito, determinou-se a massa total de produto de fundo pela equação 3.3.

$$M_{\text{Tprod.fundo}} = M_{\text{Tcarregada}} \times \%M_{\text{prod.fundo}} \text{ (g)} \quad (3.3)$$

Com os dados determinados mais a massa estequiométrica calculada para a glicerina, $M_{\text{Est.Glic}} = 652,832$ g, foi determinado o rendimento da reação através da equação 3.4.

$$\eta_R = \frac{\%Glic \times M_{\text{Tprod.fundo}}}{M_{\text{Est.Glic}}} \quad (3.4)$$

3.5 – Dificuldades Encontradas

Durante as realizações dos ensaios, vários problemas foram encontrados. Foram necessários vários testes iniciais com bateladas feitas com pequenas quantidades para definir a relação molar, quantidade de catalisador e temperatura da reação. Iniciamos com uma relação molar óleo / álcool de 1:6, temperatura de 60° C e 1% de catalisador em relação à massa de óleo. Como a reação saponificava, foram testadas outras quantidades de catalisador, como 1,5% e 0,75%, mas concluiu-se que a temperatura estava muito alta e talvez o excesso de álcool fosse pequeno. Por fim, foi definido que a temperatura fosse diminuída para 45° C, o excesso aumentado para 1:8 e a quantidade de catalisador (KOH) fixada em 1%.

Todos os ensaios relatados acima foram feitos com agitação magnética, utilizando o chamado “peixinho”, que não permitia a definição da rotação que estava sendo utilizada. Depois disso, com os valores definidos, passou-se a utilizar o reator, entretanto a rotação máxima do mesmo, que era 180 rpm, se mostrou insuficiente para conseguir a conversão desejada. A mudança para bateladas com menores quantidades e a utilização de um agitador mecânico, tipo hélice, acionado por motor elétrico, já visualizado em itens anteriores, como também o aumento da rotação para 900 rpm resolveu o problema. Esta rotação foi escolhida em função da rotação utilizada no trabalho de JIANBING et al. (2006), que serviria para comparação dos resultados.

Passando para os testes da cavitação hidrodinâmica, outros problemas aconteceram. A bomba que inicialmente foi utilizada, uma bomba CR da Grundfos, de vários estágios, “*in line*”, mas com eixo dos rotores na vertical, perdia a escorva em função de bolhas na sucção provocadas pela cavitação e também pelo jateamento do fluido no retorno ao reservatório. Outra bomba, também de vários estágios, com eixo dos rotores na horizontal, totalmente em aço inox, gentilmente cedida pela Grundfos, bomba CHI4-30, resolveu este tipo de problema, e além da troca foi alterada a entrada do fluido no reservatório com a colocação de anteparo de borracha para impedir o forte jateamento.

Os primeiros testes utilizando uma placa de orifícios com um único furo de 10mm centralizado foram realizados e com sucesso. Entretanto, quando foram realizados novos testes com outros tempos e também para testar outras placas de orifícios, não se conseguiu mais a conversão desejada e o resultado final dos testes mostrava uma saponificação intensa. Vários testes foram feitos e várias tentativas de alterar as matérias primas utilizadas foram realizadas. Por fim, após um teste de umidade do etanol anidro que vinha sendo utilizado, verificou-se que para uma partida nova de álcool que foi adquirida, a umidade do mesmo

alcançava o valor de 1%, o que não era admissível para um etanol considerado anidro com índice de 99,8%. Uma nova marca de etanol anidro foi testada, com 99,5%, e que permitiu a retomada dos testes. Convém lembrar que a partir disso a marca do catalisador também foi alterada, substituindo o KOH da LabSynth pelo da Merck, marca reconhecida pela alta qualidade dos seus produtos.

4. Resultados e Discussão.

Como foram cumpridas várias etapas de ensaios, com objetivos definidos e já expostos no item 3.3, os resultados foram analisados de acordo com as propostas apresentadas no trabalho.

4.1 – Agitação X Cavitação Hidrodinâmica

A proposta foi comparar o método tradicional de produção de biodiesel, agitação mecânica, com o método da cavitação hidrodinâmica provocada na tubulação de sucção de uma bomba. Como já foi visto, o agitador operou com 900 rpm e a cavitação hidrodinâmica ocorreu com a bomba operando a 3600 rpm, provocada por uma placa de orifício com um único furo de 10mm centralizado. Os resultados do teste em branco, ou seja, sem a presença da placa de orifícios e conseqüentemente sem a presença de cavitação, foi incluído para que se verifique que o simples bombeamento da mistura reacional não produz os mesmos resultados da cavitação. A Fig. 4.1 mostra o percentual de conversão em biodiesel para cada ensaio realizado.

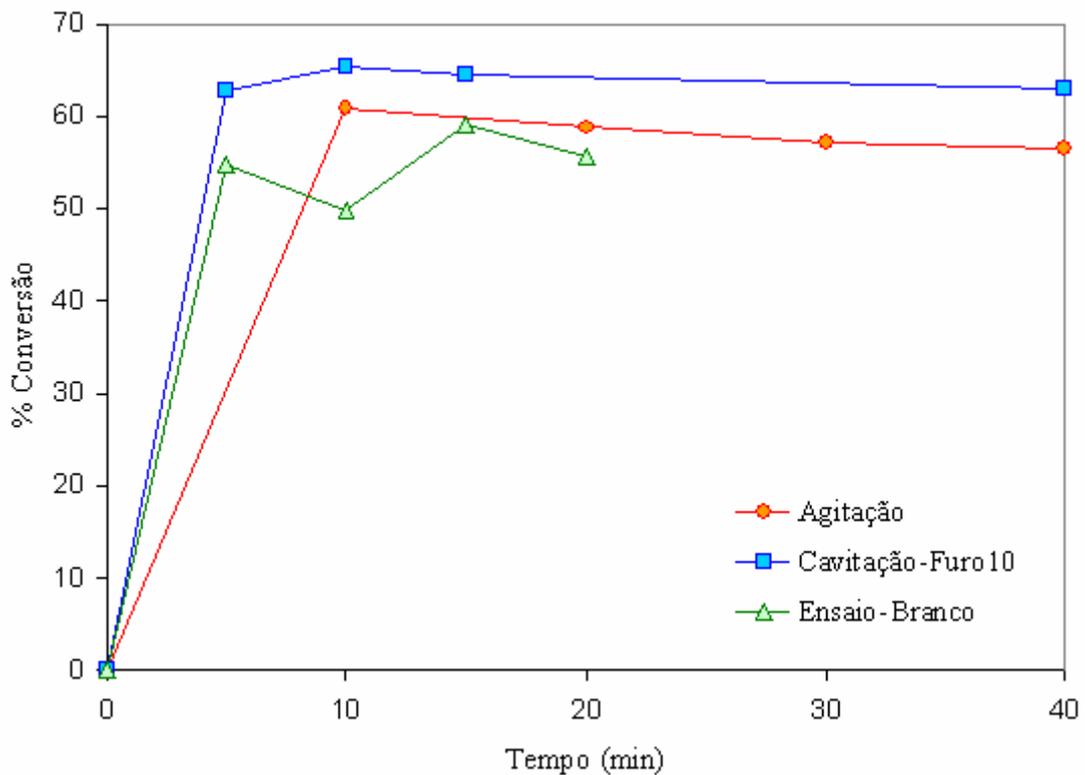


Figura 4.1 – Percentual de conversão em biodiesel em função do tempo

Verifica-se através do gráfico da Figura 4.1 que a cavitação hidrodinâmica obteve rendimentos maiores do que a agitação mecânica e que as duas superaram os índices do teste em branco. Isso significa que a agitação provocada pelo simples bombeamento da mistura reacional, sem placa de orifícios, não foi suficiente para conseguir bons resultados de conversão.

O máximo percentual de conversão, tanto para a agitação como para a cavitação hidrodinâmica, aconteceu para um tempo de reação de apenas 10 minutos, 60,9% para a agitação mecânica e 65,4% para a cavitação hidrodinâmica. Desta forma a cavitação hidrodinâmica propiciou um ganho de 7,4% em relação à agitação mecânica. Estes resultados são significativos uma vez que o desvio padrão foi de apenas 0,4%.

Nota-se que a partir de 10 minutos até o tempo máximo de 40 minutos, as percentagens diminuíram para os dois métodos, resultando em 56,5% para a agitação contra 62,9% para a cavitação. O tempo ótimo foi de 10 minutos e percebe-se que à medida que o tempo aumenta, a tendência é de diminuição do rendimento. Uma possível explicação seria que, durante a reação existem “di” e “mono” glicerídeos e após os 10, 20 minutos, como não houve a conversão completa para biodiesel o “di” e o “mono” podem voltar a ser triglicerídeos, ou seja, voltam a ser óleo, diminuindo a percentagem da conversão.

Quando estes valores são comparados com os ensaios feitos por JIANBING et.al (2006), cujo gráfico pode ser visualizado na Fig. 2.6, verifica-se que a cavitação hidrodinâmica também superou a agitação mecânica, entretanto, para 10 minutos as conversões foram 85% e 70% e para um tempo de 40 minutos foram 98% e 85%, respectivamente. No entanto, esses autores trabalharam com óleo de soja e metanol e a metanólise empregada não pode ser comparada com a etanólise deste trabalho, pois conforme ficou demonstrado pelo estudo realizado por MENEGHETTI et al. (2006), é muito mais fácil utilizar metanol e os rendimentos com este álcool são bem maiores. Além disso, os valores obtidos por esses pesquisadores parecem muito altos e uma explicação para esses valores seria de que talvez o produto final obtido numa etapa da reação tenha voltado para o reator para mais uma etapa, colocando-se mais catalisador e mais álcool, tanto para a agitação como para a cavitação hidrodinâmica. Ressalte-se que JIANBING et al. (2006) não mostraram no trabalho a placa de orifícios que foi utilizada, nem a quantidade e nem os diâmetros dos furos da mesma.

Além da dificuldade de obter um bom valor de conversão com o etanol, acredita-se que um estudo mais detalhado da intensidade de cavitação, mesmo com este tipo de álcool, leve a valores maiores do que os conseguidos neste trabalho.

Durante os ensaios deste trabalho, o consumo de energia foi anotado de 5 em 5 minutos. Com os valores anotados, a média de consumo para cada 5 minutos foi calculada, fornecendo toda a energia consumida pelos motores elétricos, tanto para acionar as pás do agitador mecânico como para acionar a bomba que provocou a recirculação no circuito fechado onde foram feitos os ensaios de cavitação.

Após os cálculos dos percentuais de conversão, foi calculada a massa de biodiesel produzida e, em seguida, calculada a energia consumida por unidade de massa do biodiesel que foi conseguido.

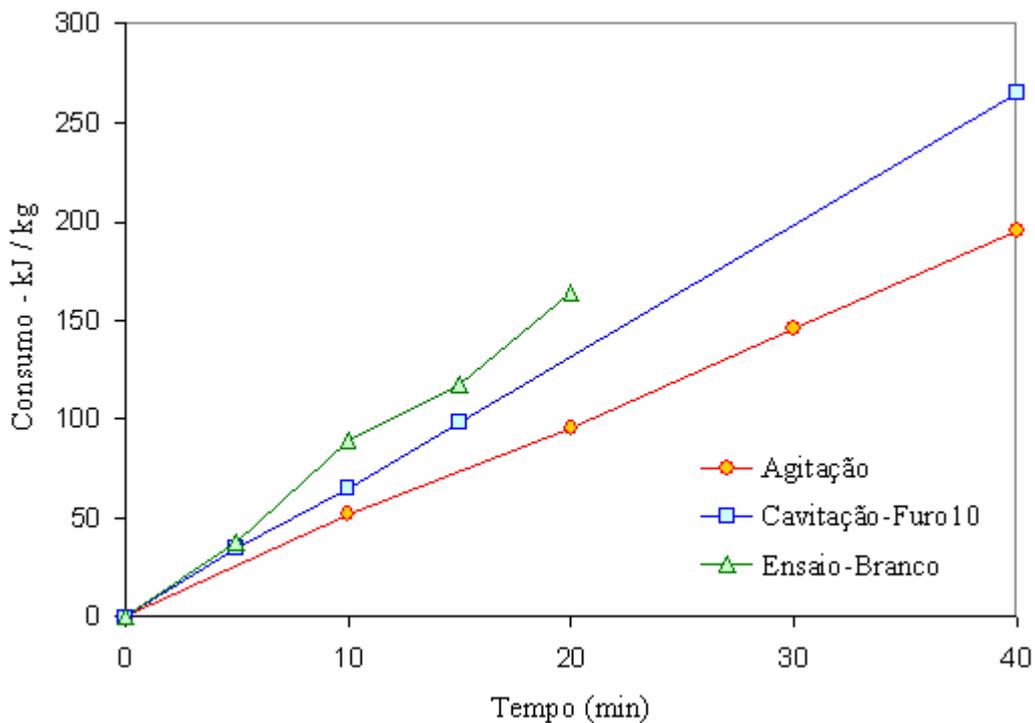


Figura 4.2 – Consumo de energia em função do tempo.

Em relação ao consumo de energia em kJ por kg de biodiesel convertido, também foi levantado um gráfico em função do tempo, o qual pode ser visto na Fig. 4.2, mostrando o consumo de energia para os 3 métodos, agitação mecânica, cavitação hidrodinâmica e o ensaio em branco com simples bombeamento.

Como já era esperado, o ensaio em branco foi o que mais consumiu energia, já que sem a placa de orifícios que fazia uma restrição ao escoamento, a vazão aumentou e, com o aumento da vazão a potência necessária aumenta.

Verifica-se através do gráfico que para o tempo de 10 minutos, onde foi obtida a máxima conversão, tanto para agitação mecânica como para a cavitação hidrodinâmica, houve

uma pequena diferença de consumo entre os dois métodos. A agitação mecânica consumiu 51,6 kJ / kg, enquanto que a cavitação hidrodinâmica consumiu 65,4 kJ / kg, um aumento de 26,7% em relação à energia consumida pela agitação convencional. Já o ensaio em branco consumiu 89,6 kJ / kg, 73,6% maior do que a agitação convencional e 37,0% maior do que o bombeamento com a presença de cavitação.

Aumentando o tempo da reação houve um aumento no consumo de energia, assim, para um tempo de 40 minutos, enquanto a agitação consumiu 195,2 kJ / kg, a cavitação hidrodinâmica consumiu 264,8 kJ / kg, um consumo 35,6% maior.

No trabalho de JIANBING et al (2006) foram também fornecidos os valores de consumo de energia. Entretanto, em determinado trecho do trabalho os autores informam que o consumo foi calculado por kg de óleo de soja utilizado, enquanto que em outro trecho informam que foi fornecido por kg de biodiesel produzido. Esses pesquisadores informaram que o consumo de energia para a agitação mecânica foi de 1800 kJ / kg, enquanto para a cavitação hidrodinâmica foi de 658,8 kJ / kg, ou seja, valores muito maiores do que os máximos calculados para 40 minutos e mostrando que a agitação convencional consumiu 173,2% a mais do que a cavitação hidrodinâmica. Além disso, os ensaios de JIANBING et al (2006) foram feitos de 0 a 60 minutos e não identificaram para qual dos ensaios foram feitos os cálculos dos valores apresentados acima.

4.2 – Comparações entre Placas de Orifícios

Para efeito de comparação, foram feitos ensaios com outras placas de orifícios, representadas na Figura 4.3:

- Placa com um único furo centralizado de 10mm (ensaiada novamente);
- Placa com um único furo centralizado de 12mm;
- Placa com 37 furos de 3mm.

Em relação aos ensaios anteriores, uma nova dinâmica foi empregada. O carregamento inicial de óleo de soja foi feito com dois litros a mais, para facilitar o aquecimento prévio do mesmo com uma temperatura próxima dos 45°C, através da resistência interna do reator e também do aquecimento provocado pelo próprio bombeamento. Enquanto isso, o catalisador (KOH) era dissolvido no etanol anidro e previamente aquecido em recipientes colocados em banhos com a temperatura também próxima dos 45°C.

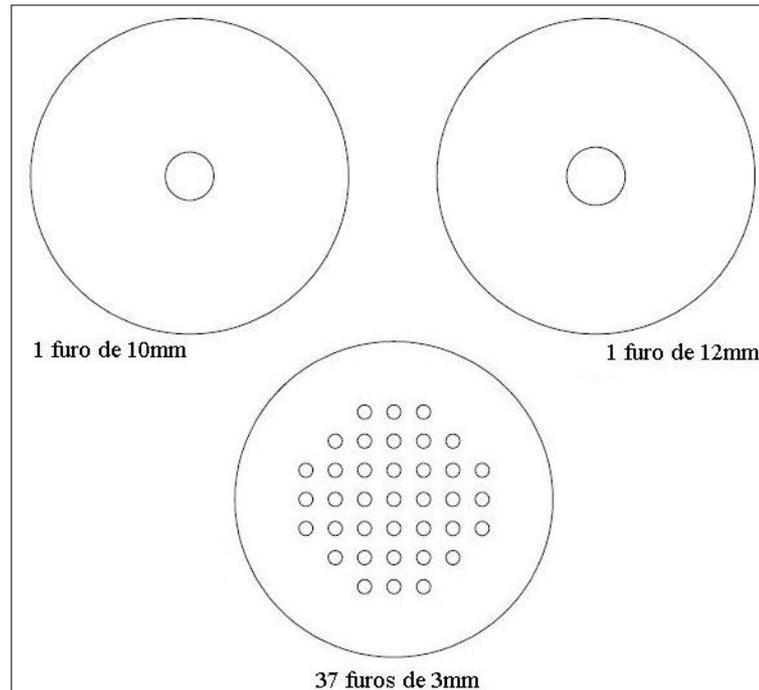


Figura 4.3 – Placas de orifícios utilizadas.

Atingindo as temperaturas previstas, a rotação da bomba era diminuída para um valor em torno de 1500rpm e os dois litros extras de óleo retirados. A alimentação do etanol anidro com o catalisador dissolvido foi feita em seguida, vedando-se o sistema, permitindo apenas que o condensador de refluxo mantivesse a pressão ambiente dentro do reator. A rotação da bomba era então aumentada gradativamente até 3600rpm, iniciando-se o processo com a presença de cavitação.

No instante “zero”, uma primeira amostra foi retirada, sendo que outras amostras foram retiradas com 5, 10, 15 e 20 minutos. Foram verificados a massa e o volume das amostras, após o que as amostras correspondentes a 5, 10 e 15 minutos foram colocadas em funis de separação para os cálculos posteriores de rendimentos. Durante os ensaios, a cada 5 minutos, foram anotadas as potências consumidas. No final do ensaio, todo o produto retirado do sistema foi colocado em um garrafão de decantação para o cálculo do rendimento do tempo de 20 minutos.

Na Fig. 4.4, o gráfico mostra o percentual de conversão para as diferentes placas de orifícios, comparando também com os resultados do teste em branco, ou seja, sem placa.

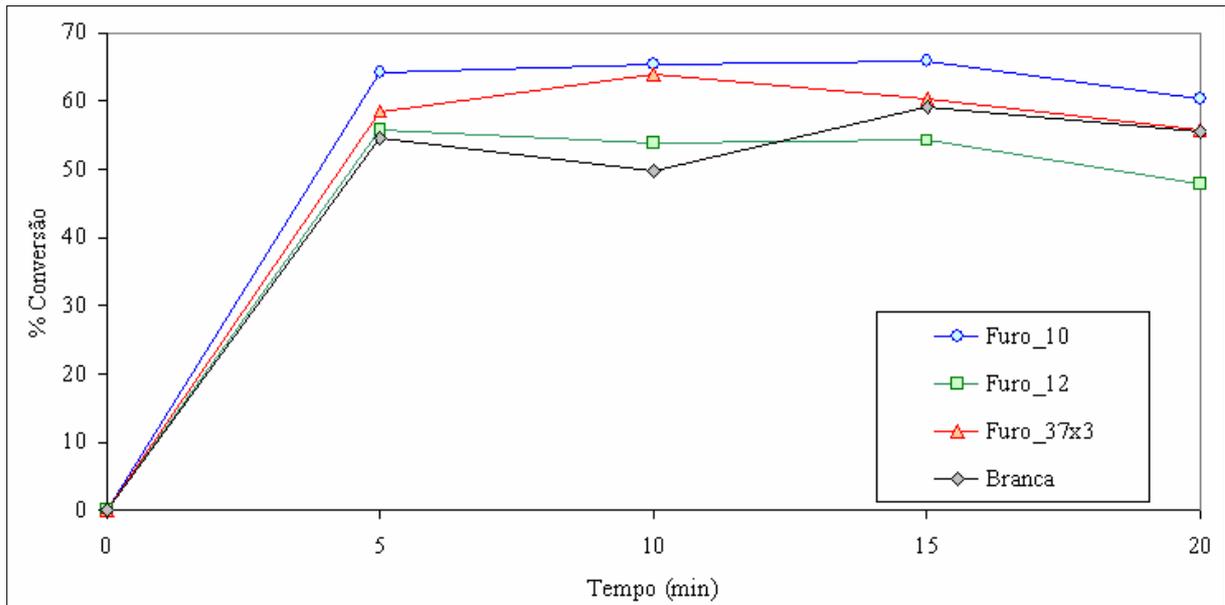


Figura 4.4 – Percentagem de conversão em biodiesel em função do tempo.

Através do gráfico verifica-se que o aumento do furo centralizado para 12mm não trouxe bons resultados, ficando muito próximo do ensaio em branco. Certamente, com o aumento do diâmetro do furo, a intensidade de cavitação diminuiu em função do limite que poderia ser imposto pela bomba que foi utilizada.

O crescimento da conversão na placa com 37 furos de 3mm até 10 minutos foi bom, chegando muito perto do resultado da conversão com a placa com furo centralizado de 10mm, entretanto, após esse tempo, foi decrescendo até 20 minutos, chegando a praticamente igualar ao ensaio em branco.

Dessa forma, a placa inicial, com um único furo de 10mm centralizado, foi a que apresentou melhores rendimentos. De 10 a 15 minutos houve até um crescimento de 0,6% da percentagem de conversão, de 65,4% para 65,8%. Tomando-se por base o tempo de 10 minutos, que foi a melhor situação alcançada na comparação da cavitação com a agitação, obtivemos para a placa com um único furo de 10mm o valor de 65,4%. Em relação a este valor, utilizado como a referência, a placa com 37 furos de 3mm obteve uma conversão 7,8% menor (60,3%), a placa com um único furo de 12mm obteve uma conversão 17,6% menor (53,9%) e o ensaio em branco 23,8% menor (49,8%).

Não foi possível tentar melhorar os rendimentos em função dos limites impostos pela bomba cedida pela Grundfos. Acredita-se que com outra bomba de potência maior, poder-se-ia não só alcançar melhores rendimentos como estudar melhor a otimização da placa ideal

para este tipo de reação, em função da procura pela intensidade ideal de cavitação necessária para a conversão.

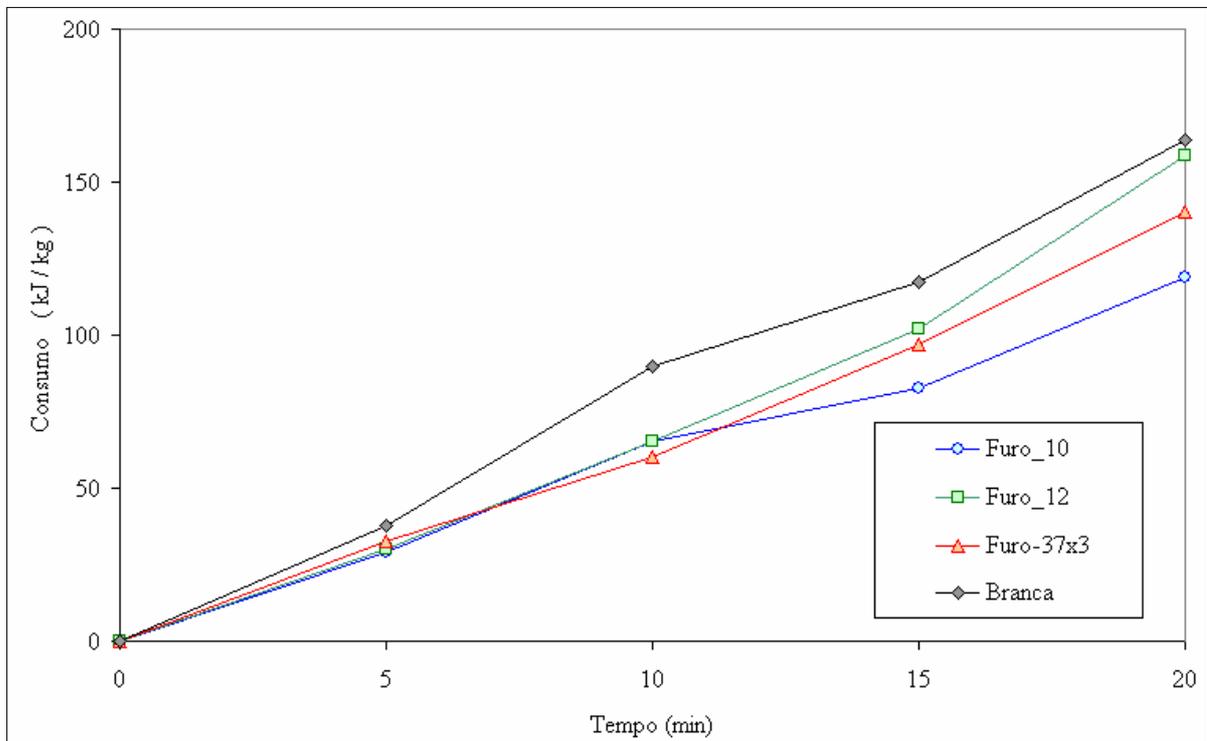


Figura 4.5 – Consumo de energia em função do tempo

Na Fig. 4.5 é apresentado o consumo de energia em kJ / kg de biodiesel produzido em cada ensaio. Também pode ser verificado que o melhor resultado, correspondente aos menores consumos, aconteceu com o furo centralizado de 10mm. No tempo de 10 minutos o consumo dos quatro tipos de placas é quase o mesmo.

No tempo de 10 minutos que está servindo de referência, a melhor situação, correspondente ao menor consumo, foi conseguida com a placa de 37 furos de 3mm, com as placas com furos de 10 e 12mm ficando logo abaixo, com consumos quase idênticos e ligeiramente maiores. Apesar disso, a diferença em termos absolutos é muito pequena. Tomando a placa com um único furo centralizado de 10mm como a referência, que registrou um consumo de 65,4 kJ / kg, a placa com furo de 12mm consumiu uma energia 0,5% menor (65,1 kJ / kg), a placa com 37 furos de 3mm registrou um consumo 7,8% menor (60,3 kJ / kg) e o ensaio em branco registrou um consumo 37% maior (89,6 kJ /kg).

Menores consumos de energia podem ser obtidos a partir do momento que a furação da placa seja otimizada e a melhor intensidade de cavitação seja procurada e obtida através do uso de uma bomba mais potente.

4.3 – Discussão Sobre Variações das Grandezas Envolvidas

Antes da retirada de cada amostra, uma quantidade era retirada e considerada como descarte, ou seja, era pesada e descartada, somente para retirar da mangueira a possível mistura antiga. Após esse procedimento é que eram retiradas as amostras, pesadas em balança analítica (m) e com volumes anotados (V). Com esses dados foram calculadas as massas específicas das amostras, utilizando-se a equação 4.1.

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{m}{V} \quad (\text{kg} / \text{m}^3) \quad (4.1)$$

Além da potência consumida pelo motor elétrico, eram anotadas também as pressões de entrada e saída da bomba. Os manômetros metálicos eram alinhados na horizontal com a seção de saída da bomba. Dessa forma, na aplicação da equação da energia entre a entrada e a saída da bomba, que possuíam o mesmo diâmetro, mantendo constante o valor da velocidade do fluido, o desnível entre a seção de entrada e a posição do manômetro da entrada, compensava a variação da energia potencial por unidade de peso, ficando a carga manométrica da bomba calculada apenas pela diferença de pressões sobre o peso específico do fluido ($\gamma = \rho \cdot g$), como pode ser visto na equação 4.2.

$$H_B = \frac{P_s - P_e}{\rho \cdot g} \quad (\text{m}) \quad (4.2)$$

Na falta de um medidor de vazão, após os cálculos das cargas manométricas, a curva característica da bomba ($H_B = f(Q)$) era consultada, determinando-se as vazões bombeadas, estimadas para o circuito. Com essas vazões foram determinadas as velocidades na passagem pelos furos das placas de orifícios.

Durante os tempos escolhidos não foram notadas grandes alterações nas vazões e nem nas velocidades da mistura na passagem pelos furos. A Fig. 4.6 mostra as médias das velocidades nos furos, utilizando no ensaio em branco o diâmetro total de passagem no local onde ficaria a placa de orifícios.

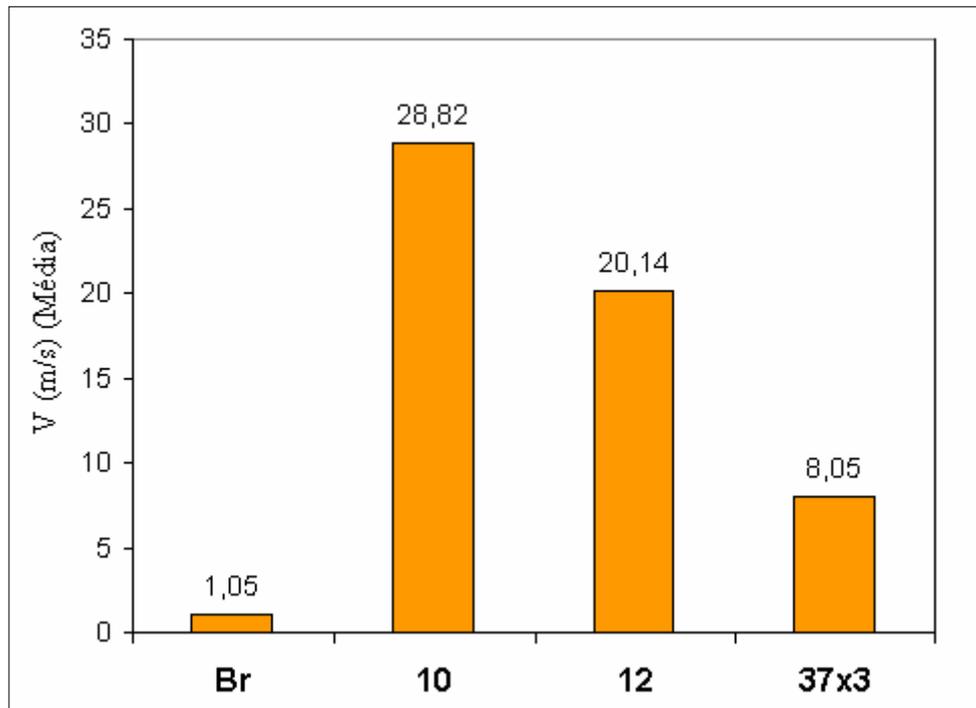


Figura 4.6 – Velocidades médias no furos das placas de orifícios utilizadas

Observando a Fig. 4.4 que mostra o percentual de conversão em biodiesel para as diversas placas, vemos que a melhor situação foi a da placa com furo de 10mm, que comprovadamente teve a maior velocidade média na passagem pelo furo (28,82 m/s). Quanto maior a velocidade, maior será a queda de pressão provocando a cavitação. Abaixo da placa com furo de 10mm, vem o desempenho da placa de 37 furos de 3mm, com velocidade média de 8,05 m/s. Entretanto, a placa com furo de 12mm, que possui uma velocidade média de passagem (20,14 m/s) um pouco menor do que a velocidade da placa com furo de 10mm, não conseguiu bons resultados no gráfico da Figura 4.4, ficando com os valores muito próximos do ensaio em branco. O que pode ter acontecido no ensaio com a placa de furo de 12mm foi a ocorrência de problemas com a matéria prima, que pode ter provocado uma saponificação maior junto com a formação de biodiesel.

Outra análise que pode ser feita é o cálculo de α_s , visto no item 2.6, que é um parâmetro que serve para a medição indireta da camada de cisalhamento, recomendado pelo pesquisador KUMAR (1998) apud MOHOLKAR et al. (1999), determinado pela equação 2.3, que é calculado pela divisão do perímetro total dos orifícios P_T , pela área total de fluxo dos orifícios, A_T . Segundo os autores, aumentando a área de fluxo, a camada de cisalhamento também aumenta e, assim, também aumenta a intensidade de cavitação, melhorando o rendimento da placa, não sendo apenas o aumento da velocidade como o único parâmetro a ser considerado. Explicam esses autores que muitas vezes as bolhas mostram uma tendência

de existirem em formas de grupos e não individualmente e a real magnitude do pulso de pressão resultante da oscilação coletiva das bolhas é um pouco menor do que o indicado pela simulação em uma única cavidade.

Portanto, aumentando o parâmetro α_S pode-se ter um aumento da intensidade de cavitação apesar de trabalhar com menores velocidades. Assim sendo, o furo de 12mm por ser maior, apesar da alta velocidade, pode ter gerado grupos de bolhas que diminuíram a intensidade da cavitação.

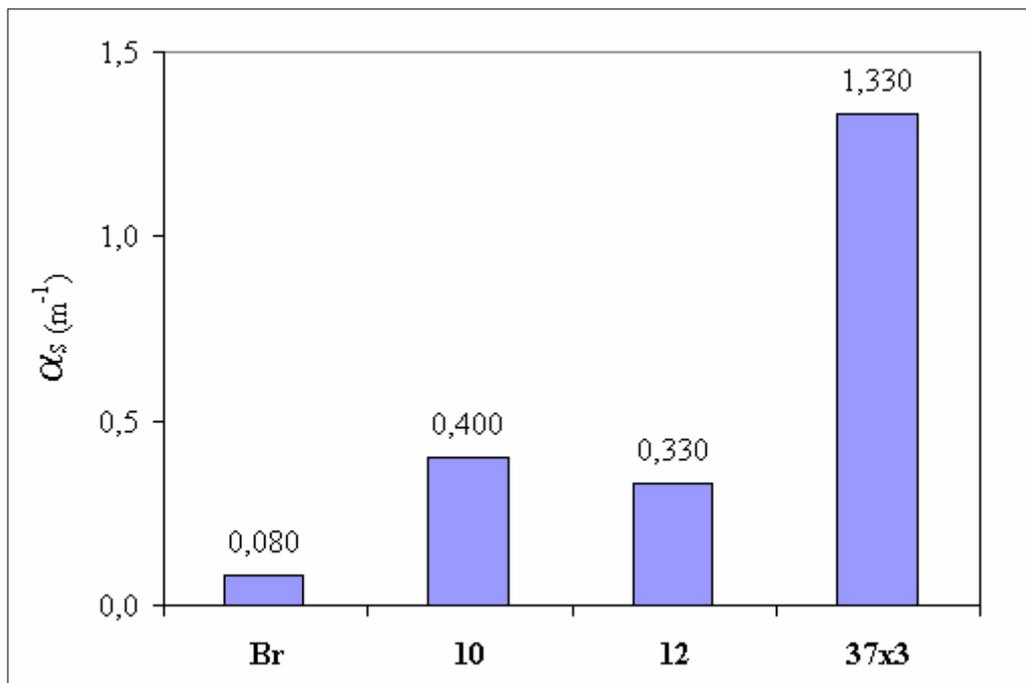


Figura 4.7 – Parâmetro α_S para as placas utilizadas

A Fig. 4.7 mostra os valores do parâmetro α_S calculado para as placas utilizadas. No ensaio em branco temos o valor mais baixo, pois o furo foi considerado como o diâmetro livre do tubo e só foi calculado para efeito de comparação numérica. Das placas utilizadas a menor foi a do furo de 12mm ($\alpha_S=0,330 \text{ m}^{-1}$), confirmando as explicações dos pesquisadores citados. Observe-se que realmente a placa com 37 furos de 3mm, com o maior parâmetro ($\alpha_S=1,330 \text{ m}^{-1}$) teve melhor rendimento do que a placa com furo de 12mm, apesar de apresentar uma velocidade média bem menor. Sendo assim, conclui-se que não basta apenas ter uma grande velocidade, pois a intensidade é uma mistura dos dois efeitos, ou seja, combinar um bom valor de velocidade com um alto coeficiente α_S .

Outra variação estudada foi a variação da massa específica da mistura reacional em função do tempo. Do instante “zero” até o tempo final do ensaio, 20 minutos, esperava-se uma variação da densidade. No instante “zero”, início do processo, a mistura entre óleo e etanol anidro é completamente heterogênea, mas à medida que vai acontecendo a transesterificação, com a formação de biodiesel e glicerol, a mistura vai se tornando homogênea e as densidades sofrem alterações.

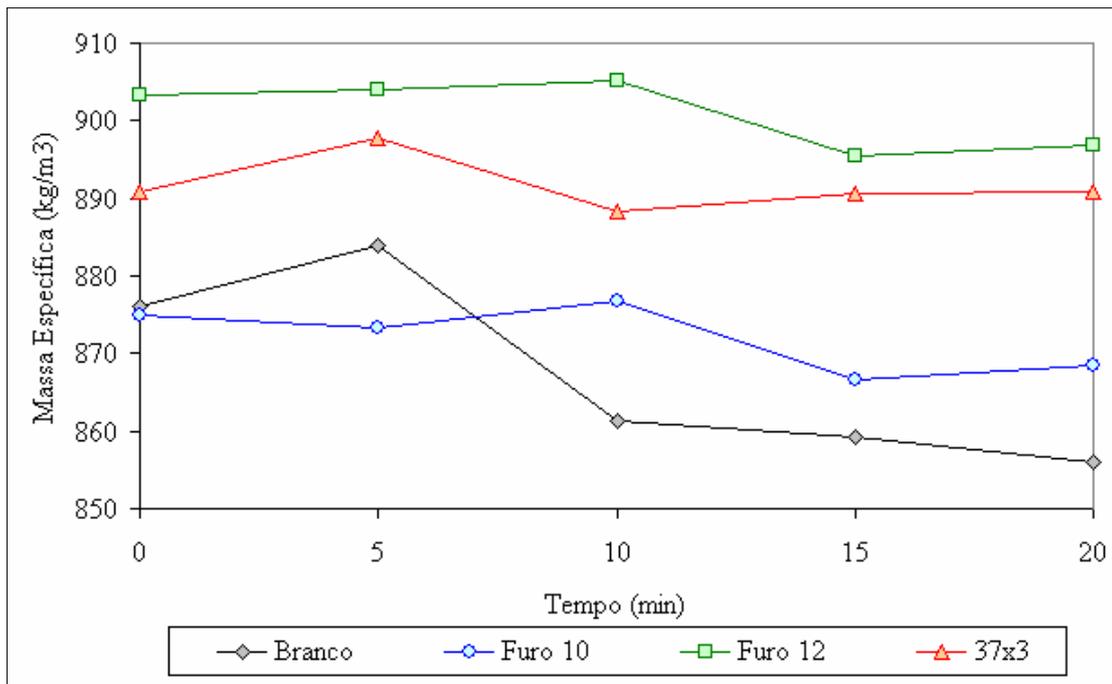


Figura 4.8 – Variação da massa específica da mistura reacional em função do tempo

A Fig. 4.8 mostra a variação da massa específica em kg/m^3 , em função do tempo. Apesar da grande variação relativa mostrada no gráfico, em termos absolutos a variação não foi tão grande assim. Por placa utilizada, a variação calculada entre o valor máximo e o valor mínimo dos ensaios realizados, foi de 1,1 a 3,2% do valor médio apresentado para cada placa. Já a variação da massa específica para cada tempo utilizado mostrou que a variação calculada entre o valor máximo e o valor mínimo foi de 3,2 a 5,0% do valor médio apresentado por tempo.

Considerando que o valor da massa foi medido com precisão, o erro maior foi na leitura do volume de cada amostra feita em proveta graduada, responsável por uma boa parte do desvio apresentado e descrito acima.

5. Conclusões

Tradicionalmente a produção de biodiesel é feita por agitação mecânica, entretanto, confirmando que a cavitação vem sendo utilizada com sucesso, o trabalho mostra que os valores de percentuais de conversão em biodiesel conseguidos através da cavitação hidrodinâmica foram maiores que os conseguidos através do método convencional. Realmente a cavitação hidrodinâmica pode intensificar a produção de biodiesel com vantagens. É simples de ser provocada, tem custo reduzido e pode provocar a reação de grandes quantidades, podendo ser utilizada num processo contínuo.

Neste trabalho optou-se por óleo de soja e etanol, portanto, utilizando a rota etílica e não a metílica, contrariando a matéria-prima de uso comum. Entretanto, sabe-se que o Brasil é um dos países mais representativos como produtor de etanol e soja no mundo, conforme os dados citados na introdução. Levando em conta a importância estratégica dessas duas matérias-primas para o país, neste trabalho estudou-se a produção de biodiesel a partir de óleo de soja refinado e etanol anidro, também utilizando hidróxido de potássio como catalisador, empregando-se cavitação hidrodinâmica, mesmo sabendo-se que os percentuais de conversão seriam menores através da rota etílica.

Os resultados obtidos mostraram que o percentual de conversão em biodiesel através da cavitação hidrodinâmica foi maior em relação ao percentual obtido através da agitação mecânica. Além disso, a comparação sem a placa de orifícios, utilizando apenas o bombeamento como agitação natural, tentando produzir biodiesel com o mesmo, resultou em valores menores do que o da própria agitação mecânica, ressaltando que a cavitação realmente pode aumentar os índices. Os resultados, apesar de menores do que os da rota metílica foram significativos, já que as incertezas dos processos, grandezas obtidas e cálculos foram pequenos.

As comparações dos tipos de placas de orifícios utilizadas neste trabalho mostram que o assunto não pode ser considerado encerrado, pois o acerto da intensidade ideal para a transesterificação, ou seja, para a reação química que produz o biodiesel deverá ser mais apurado, com muitos mais ensaios do que os que foram feitos, além da utilização de novos instrumentos de medição e controle. Os testes mostraram que a situação ideal não está na placa com poucos furos e nem na placa com muitos furos. Não basta garantir apenas um aumento significativo da velocidade na passagem pelos furos, como ficou claro na análise dos resultados em relação à área de cisalhamento do escoamento através dos orifícios. Deve-se

combinar altas velocidades com o aumento do perímetro total, buscando a melhor situação para conseguir uma intensidade adequada de cavitação.

Na literatura foram encontradas equações que tentam explicar como acontece o fenômeno, mas para que sejam aplicadas, muitas hipóteses simplificadoras devem ser feitas e a dificuldade de obtenção de dados, exatamente na passagem pelos furos, revelando tudo o que acontece, impede um equacionamento seguro e correto. Além disso, limitações de equipamentos na bancada utilizada, impediram a obtenção de certos valores e determinação mais segura de outros, como a vazão, por exemplo.

A colocação da placa de orifícios na sucção da bomba, além de facilitar o processo, pode promover um maior desempenho para a reação, já que toda a mistura reacional passa pela placa geradora da cavitação a cada volta pelo circuito fechado, em relação aos circuitos que vem sendo utilizados, baseados em homogeneizadores de alta pressão, desviando parte da mistura para o tanque, sem passar pela cavitação e colocando a placa de orifícios no recalque da bomba. Mesmo que nesses circuitos o retorno após a bomba não seja utilizado durante todo o tempo da reação, temos no recalque uma pressão muito maior que dificultará a ocorrência da cavitação. É evidente que não há necessidade de baixar muito a pressão na entrada da bomba, pois na mistura reacional, o etanol anidro tem uma pressão de vaporização bem mais alta do que a do óleo de soja e pode ser alcançada com relativa facilidade, ainda mais que a temperatura de trabalho foi de 45° C.

O método foi baseado na norma brasileira de ensaios de cavitação em bombas, necessários para que os usuários de bombas sejam alertados para a ocorrência danosa de cavitação na entrada das mesmas com o cálculo do NPSH requerido. Entretanto, o fato de produzir a cavitação na placa de orifícios colocada na tubulação de sucção, poderia deixar em dúvida se a bomba correria algum risco de sofrer algum dano por conta da cavitação. Na montagem da bancada, pensando-se nisso, foi colocada uma ligação entre a saída e a entrada da bomba, com válvula, entretanto, após o início dos testes verificou-se que as limitações de vazão da bomba utilizada não geravam pressões muito baixas na sua entrada, fazendo com que aproveitássemos a tubulação para retirada de amostras, logo após a saída da bomba.

Após a realização de todos os ensaios previstos, a bomba utilizada foi desmontada e verificou-se que ela não sofreu nenhum dano, como mostra a Fig. 5.1. A bomba em questão, bomba centrífuga radial de três estágios, ou seja, três rotores associados em série, CHI4-30, gentilmente oferecida pela Grundfos para os testes, totalmente em aço inox, não apresentou nenhum sinal de uma suposta ocorrência de cavitação na sua entrada.

Os resultados preliminares obtidos neste trabalho demonstraram efetivamente que a cavitação hidrodinâmica tem vantagens em relação ao método convencional de agitação mecânica. Além disto, a cavitação hidrodinâmica tem grande potencial para ser aplicado em escala industrial e para ser utilizada em processos contínuos, devido à sua simplicidade operacional e baixo custo. Em todos os artigos científicos consultados, a conclusão foi sempre de que a cavitação hidrodinâmica está pronta e é de baixo custo, além de oferecer alto “*scale up*”, ou seja, passagem direta dos testes para a aplicação, mesmo diante de resultados significativos da cavitação ultra-sônica, pois esta apresenta custos bastante elevados de aplicação industrial e é preferida apenas para aplicações em reações químicas com pequenas quantidades de produtos.

Na cavitação hidrodinâmica os volumes podem ser bem maiores, já que as bombas centrífugas são utilizadas para transporte de grandes quantidades de fluidos e com um custo muito menor do que a cavitação ultra-sônica. Mesmo provocando um maior gasto energético, ele pode ser compensado com maiores lucros.

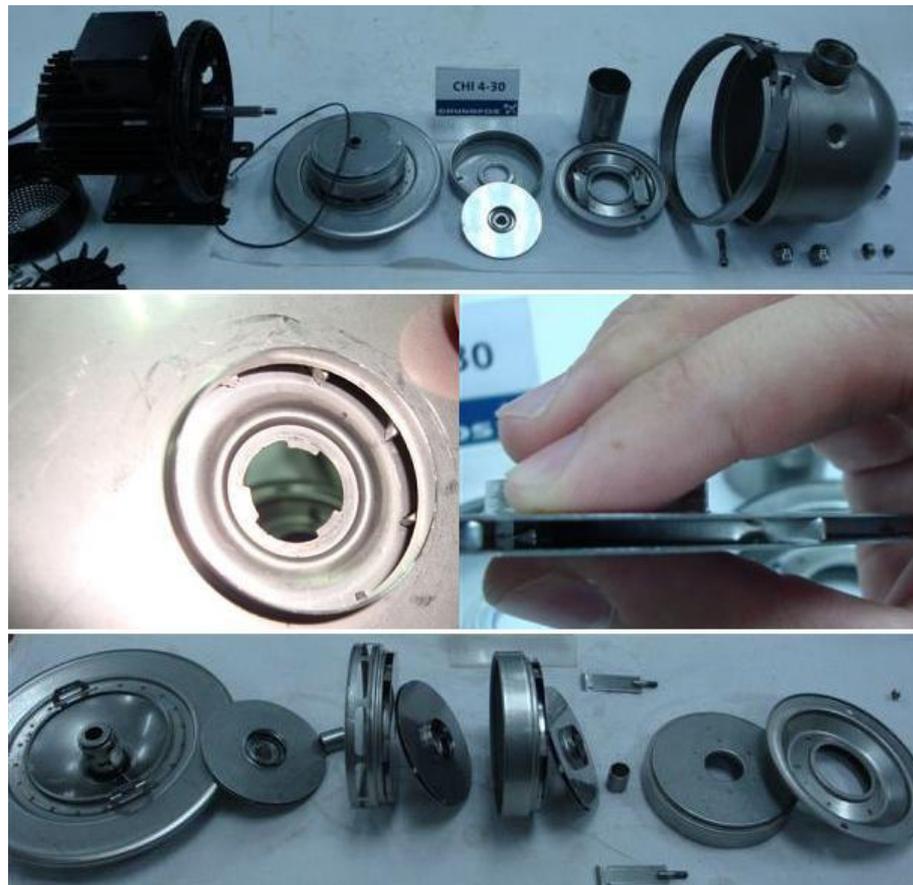


Figura 5.1 – Desmontagem da bomba utilizada nos ensaios

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

A continuação dos estudos e ensaios certamente traria novos resultados caso fossem tomadas providências que só puderam ser concluídas após a análise de tudo o que foi feito. São apresentadas a seguir algumas alterações que poderiam ser feitas.

- **Conjunto moto-bomba de maior potência:**

A potência do motor utilizado foi de 1,5 kW. Levando em conta a instalação que foi utilizada, se a bomba fosse substituída por uma de maior capacidade de carga e vazão e conseqüentemente de maior potência, poderia acontecer uma maior vazão que permitiria encontrar o ponto adequado de funcionamento que traria benefícios em relação à intensidade de cavitação provocada. Esta vazão ótima poderia ser conseguida com o variador de frequência que foi utilizado, ajustando-se a curva da bomba pela alteração da sua rotação.

- **Ensaio de novas placas de orifícios:**

A literatura não identificava placas de orifícios adequadas. Certos artigos sequer mostravam a placa que foi utilizada. Sendo assim, resolveu-se utilizar uma primeira placa com um único furo de 10mm centralizado. Realmente a placa escolhida acabou sendo a melhor dentre todas que foram utilizadas. Quando os testes com placas diferentes foram iniciados a idéia era buscar em situações próximas a intensidade de cavitação ideal. Pensou-se em mais duas placas com furos centralizados. Uma de 12mm e outra de 8mm, entretanto a de 8mm foi substituída por uma com 37 furos de 3mm para verificar o comportamento de vários furos. Os cálculos mostraram que os testes feitos foram insuficientes e que novos testes devem ser feitos com placas com furos centralizados de 8, 9 e 11mm, testando também placas com vários furos menores, por exemplo 9 furos de 3mm e 16 furos de 4mm.

- **Novos instrumentos:**

A falta de um medidor de vazão fez com que os cálculos das vazões, a partir da curva característica da bomba, fossem bem incertos. Um medidor de vazão ideal não seria de baixo custo, já que a mistura reacional é heterogênea e ao longo dos ensaios apresenta uma mudança de densidade que inviabiliza medidores de vazão mais simples.

Um melhor controle da temperatura seria conveniente, já que a resistência interna do reator que foi aproveitado não se mostrou adequada no registro e manutenção da temperatura.

Transdutores de pressão que verificassem as pressões em vários pontos seriam adequados, fornecendo subsídios para cálculos e permitindo maior precisão de valores para a análise posterior dos resultados, substituindo os dois manômetros metálicos analógicos que foram utilizados para verificar apenas as pressões de entrada e saída da bomba.

A pesagem das amostras foi boa, utilizando balanças analíticas do Laboratório de Química da FEI, contudo os volumes das mesmas foram determinados com provetas graduadas, o que trouxe certamente erros de leituras. Utilizando pipetas graduadas poder-se-ia ter uma precisão maior nas medidas destes volumes.

- **Novos catalisadores:**

O hidróxido de potássio (KOH) e a percentagem de 1% em relação à massa de óleo se mostraram adequados. Entretanto, levando em conta que a conversão fica mais difícil utilizando-se a rota etílica, novos catalisadores devem ser testados, para facilitar a transesterificação.

- **Análise do rendimento da conversão:**

O método do periodato é aceito e muito utilizado para verificar o rendimento da conversão para biodiesel. Existem ensaios mais precisos que necessitam de equipamentos mais adequados. Certamente a utilização de cromatógrafos gasosos aumentaria a precisão, diminuindo a incerteza dos valores analisados.

7. Referências Bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma: MB-1032 – **Bombas Hidráulicas de Fluxo (Classe C) – Ensaios de Desempenho e de Cavitação**. Norma baseada na ISO 2548/72. Rio de Janeiro: ABNT, nov. 1989. 26p.

AMBULGEKAR G. V., SAMANT S. D., PANDIT A. B. Oxidation of alkylarenes to the corresponding acids using aqueous potassium permanganate by hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 191-196, 2004.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – MME-BR – **O biodiesel obrigatório / A ANP e o biodiesel**. Do site da ANP, acessado em outubro/2008, no endereço: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>

AOCS. **Method Ca 5a-40**: Free Fatty Acids, Official Methods Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists Society, 1998.

AOCS. **Method Ca 3b-76**: Free Fatty Acids, Official Methods Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, 5 ed. Illinois: American Oil Chemists Society, 1998.

BRUNETTI, Franco. **Mecânica dos Fluidos**. 2 ed. Revisada. São Paulo: Pearson - Prentice Hall, 2008.

CAMPOS, F.P.; DOSUALDO, G.L.; CRISTIANINI, N. Utilização da Tecnologia de Alta Pressão no Processamento de Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 6, n 2, p. 351-357, 2003.

COKS, L.V.; VAN REDE, C. **Laboratory Handbook for Oil and Fats Analysis**. Londres: Acad. Press. 1966.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GOGATE P.R.; PANDIT A.B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, p. 21-27, 2005.

GOGATE P.R.; TAYAL, R.K.; PANDIT, A.B. Cavitation: A technology on the horizon. **Current Science**, v. 91, n. 1, p. 35-46, 2006.

GOLDENSTEIN, M.; AZEVEDO, R.L.S. **Combustíveis Alternativos e Inovações no Setor Automotivo: Será o fim da “Era do Petróleo”?** BNDS Setorial, n. 23, p.235-266, mar.2006. Disp. em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2308.pdf> Acesso: out. 2008

JANK, M.S. **Etanol – benefícios, riscos e desafios**. Artigo publicado pela Unica – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. 2009. Disponível no endereço abaixo. Acessado em 20/11/2009. <http://www.unica.com.br/opiniaio/show.asp?msgCode={7587108C-A59F-4894-A691-AFBE0A7A0F59}>

JIANBING JI; JIANLI WANG; YONGCHAO LI; YUNLIANG YU; ZHICHAO XU. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**, v. 44, p. 411-414, 2006.

KNOTHE G., GERPEN J. V., KRAHL J., RAMOS L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006.

MACINTYRE, Archibald Joseph. **Bombas e Instalações de Bombeamento**. 2.ed. revista. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

MARIN, M.P.A.; BERTEVELLO, L.C.; BARBOSA, E.; ROSENCRANTZ, L.H.; ZANCO, N.A. Influência das Variáveis de Processo na Transesterificação de Óleo de Mamona. **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Recife, PE – Brasil. 7 p. 2008.

MELO, J.C.; BRANDER JR, W; CAMPOS, R.J.A.; PACHECO, J.G.A; SCHULER, A.R.P; STRAGEVITCH, L. Avaliação Preliminar de Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel. **1º Congresso Biodiesel – MME-BR**, 6 p. 2006.

MENEGHETTI, S.M.P; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; SILVA, L.L.; SERRA, T.M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L.G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – BRASIL – Governo Federal. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**. n. 21, 9 p. Setembro de 2009. Departamento de Combustíveis Renováveis. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>. Acessado em nov. 2009.

MOHOLKAR, V.S.; KUMAR, P.S.; PANDIT, A.B. Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 6, p. 53-65, 1999.

NOVAZZI, L.F.; TAVARES, L.T.; BATISTA, V.S.; LUCCA, E.D. Evaluation of Process Variables in Biodiesel Production Using Ethanol and Soybean Oil. **XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Recife, PE – Brasil. 7 p. 2008.

NYLUND, N.O.; AAKKO-SAKSA, P.; SIPILA, K. **Status and outlook for biofuels, other alternative fuels and new vehicles**. Espoo 2008. VTT Tiedotteita. Research Notes 2426. Helsinque-Finlândia. 2008. 172p.

PAL, A.; VERMA, A.; KACHHWAHA, S.S.; MAJI, S. Biodiesel production through hydrodynamic cavitation and performance testing, **Renewable Energy** (2010), 6p., (article in press), doi:10.1016/j.renene.2009.08.027

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: TecBio, 2003.

SANTOS, S.L. **Bombas e Instalações Hidráulicas**. 1. ed. São Paulo: LCTE, 2007.

SANTOS JR, D. **Uso da Energia de Ondas Ultra-Sônicas no Preparo de Amostras**. Workshop sobre Preparo de Amostras. CENA/USP. Apresentação. Outubro/2004 Disponível em: <http://allchemistry.iq.usp.br/agregando/wpa/Palestra18.pdf>. Acesso: Out/2008.

SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **FUEL**, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

SPPENCER SCIENTIFIC. **Homogeneizador de Alta Pressão**. Fonte: Disponível em: http://www.hipperquimica.com.br/img/0.21615800_1213896546_pdf_homogeneizador_sp45.pdf. Acesso: Nov/2008.

SRG – **THE SUSLICK RESEARCH GROUP** - University of Illinois at Urbana-Champaign. Disponível em: <http://www.scs.uiuc.edu/~suslick/britannica.html>. Acesso: Nov/2008.

STAVARACHE C., VINATORU M., MAEDA Y. BANDOW H. Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.14, p. 413-417, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil. **Química Nova**, vol. 30, nº 8, p.2068-2071. ISSN 0100-4042.

SUSLICK, K.S.; DIDENKO, Y.; FANG, M.M.; HYEON, T.; KOLBECK, K.J.; MCNAMARA III, W.B.; MDLELENI, M.M.; WONG, M. Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Physical, Mathematical and Engineering Sciences – The Royal Society**. v. 357, p. 335-353. 1999.