

PROCESSO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Luana Cecilia Mello Cantagesso ¹; Luiz Alberto Jermolovicius ²; José Thomaz Senise³

- 1 Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);
- 2 Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);
- 3 Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo

No presente trabalho, comparou-se o processo convencional de produção de biodiesel por transesterificação alcalina com o processo desenvolvido de transesterificação ácida incentivada por micro-ondas. O desenvolvimento do processo com micro-ondas incluiu a otimização das condições de transesterificação. O processo convencional, como publicado no estado da arte, foi comparado estatisticamente com o processo desenvolvido, e o resultado foi surpreendente: o rendimento do processo com micro-ondas é 60 % superior e 50% mais rápido que o processo convencional.

Introdução

Devido à previsão de esgotamento das fontes energéticas não renováveis, tal como o petróleo, desencadeou-se uma busca de fontes de energia renováveis, que provoquem pouco impacto na natureza. Dentre estas fontes, citam-se os bicomcombustíveis para os meios de transportes e formas alternativas para a produção de energia elétrica. Observa-se um grande esforço de pesquisa para o desenvolvimento do etanol de segunda geração e para o biodiesel economicamente viável.

O biodiesel é uma boa alternativa para os meios de transporte baseados em motores ciclo Diesel, pois devido a sua estrutura molecular apresenta um alto índice de cetanas. (Knothe et al., 2007)

O Biodiesel é comumente produzido pelo processo de transesterificação de triglicerídeos, como o óleo de soja, de dendê ou qualquer outro óleo vegetal com o álcool etílico ou metílico, na presença de um catalisador. A transesterificação pode ser efetuada em batelada ou em fluxo contínuo utilizando aquecimento convencional. (Nascimento, 2009)

Na produção de biodiesel, sob aquecimento convencional, o calor é transferido à reação a partir da sua superfície quente do reator, por condução e convecção, estabelecendo um gradiente térmico entre a superfície quente e a massa dos reagentes. Fato que tende a condicionar a velocidade da reação à transferência de calor. No estado da arte há citações de tempos de processamento da transesterificação alcalina de 5 a 30 minutos, para obter cerca de 90% de rendimento em ésteres. (Alvarez et al., 2008)

Atualmente, os processos de síntese têm encontrado na aplicação de micro-ondas uma boa alternativa para aumentar a velocidade de reação, à semelhança do observado com os procedimentos de digestão de amostras sob micro-ondas. (Alvarez et al., 2008) Basicamente as microondas são energia eletromagnética que se transformam em calor em meios polares. As moléculas polares quando irradiadas por um campo eletromagnético tendem a se orientar, e como as ondas do campo eletromagnético são mais rápidas que a reorientação dessas moléculas ocorre uma fricção entre elas que tem como consequência aquecimento do meio. (Santos, 2011) Além deste efeito térmico, as micro-ondas apresentam um efeito específico, não térmico, do desemparelhamento de spins dos átomos das moléculas, que levam a novas opções de mecanismos via de regra mais rápidos que os convencionais.

Em vista deste fato inovador, resolveu-se comparar o processo convencional de produção mais difundido de biodiesel, ou seja o de transesterificação alcalina, com o processo de transesterificação ácida incentivada por micro-ondas.

Materiais e Métodos

- **Produção do biodiesel com aquecimento por micro-ondas**

Desenvolveu-se um processo alternativo de transesterificação ácida incentivada por micro-ondas. Utilizou-se um reator batelada (frasco tipo *kettle* 500 mL) irradiado por micro-ondas. O vaso de reação foi totalmente encerrado por uma cavidade multimodal em alumínio (Figura 1), com misturador de modos. A cavidade foi conectada a um gerador de microondas de 2,45 GHz de potência variável até 3 kW. A montagem conta com um circulador de micro-ondas para proteção do gerador e com acopladores direcionais para a medida da potência de micro-ondas. Foi adaptado, ao reator, um condensador de alta eficiência para evitar a perda de álcool por vaporização.

Na reação de transesterificação ácida, o reator foi carregado com 3 g de ácido metanossulfônico e 25 g de etanol. Adicionaram-se 140 g de óleo de soja aquecido a 70 °C, sob agitação constante. Amostras foram retiradas de 3 em 3 minutos. As amostras foram analisadas como descrito a seguir (método de Malaprade alterado).



Fig 1-Conjunto reator em batelada e gerador de micro-ondas

- **Produção de biodiesel convencional**

Em um balão de fundo redondo de três bocas 250 mL foi adaptado um condensador de alta eficiência para evitar a perda de álcool por vaporização. Ao balão foram adicionados 100 mL do óleo de soja. Esse material foi aquecido em banho-maria, sob agitação com barra magnética, até atingir a temperatura de 45°C. Em seguida, foi adicionada a solução de metóxido de potássio recentemente preparada, e a mistura reacional permaneceu 15 minutos a 45°C sob agitação. (Geris et al., 2007)

A solução de metóxido de potássio foi preparada dissolvendo-se 1,5g de hidróxido de potássio em 35 mL de metanol com auxílio de agitação e controle de temperatura (45 °C) até a completa dissolução de hidróxido de potássio. (Geris et al., 2007)

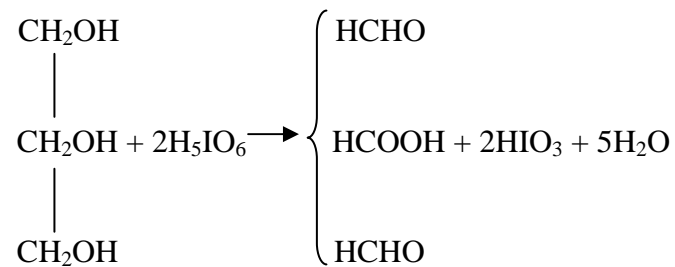
Amostras foram retiradas de 3 em 3 minutos. As amostras foram analisadas como descrito a seguir (método de Malaprade alterado).



Figura 2 -Conjunto reator em batelada

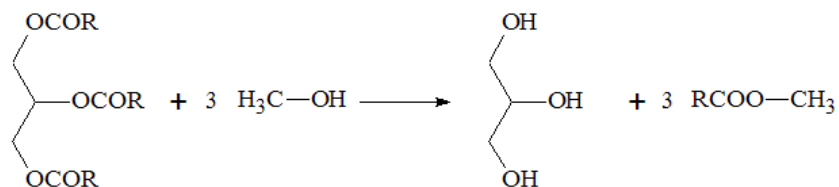
- **Método Malaprade alterado para dosar biodiesel**

O método Malaprade convencional permite dosar glicerina por meio da sua reação com o ácido periódico, segundo a seguinte reação:



(reação I)

Este método foi alterado para dosagem do biodiesel valendo-se da estequiometria de reação de formação do biodiesel.



(reação II)

Para dosagem de material não miscível com água (óleo e biodiesel) o método Malaprade (Vogel, 1970) foi adaptado introduzindo a adição de um tenso ativo para promover a homogeneização do meio em análise.

Para utilizar-se deste método Malaprade modificado, foi necessário determinar empiricamente a massa molar do óleo de soja utilizado e do biodiesel produzido a partir deste óleo como descrito a seguir (determinação da massa molecular por crioscopia).

✓ Dosagem de glicerina e de biodiesel

Trata-se de uma análise iodométrica, com as seguintes etapas: pesar 0,50 g da amostra, adicionar 1 mL de lauril sulfato de sódio (5%) adicionar 50 mL de ácido periódico 0,1 N. Aguardar por 120 minutos sob constante agitação, adicionar 30 mL de iodeto de potássio a 20% e em seguida 25 mL de ácido sulfúrico 6 N. Titular então com tiosulfato de sódio 0,1N; quando a solução atingir uma cor amarelo pálido adicionar 2 mL do indicador de amido e continuar a titulação até a cor azul desaparecer. Anotar o volume de tiosulfato de sódio gasto. Depois de feita a prova real, realizar uma prova em branco, ou seja, o mesmo processo descrito só que sem a presença da amostra. A realização da prova em branco é para que seja possível tirar o excesso de ácido periódico na hora de realizar o cálculo. (Vogel, 1970)

O cálculo de massa de glicerina na amostra foi feito pela equação:

$$\text{Massa glicerina(g)} = \frac{\text{MM}_{\text{GL}} * N_{\text{TS}} * 10^{-3} (\text{V}_{\text{TS BRANCO}} - \text{V}_{\text{TS PR}})}{4} \quad (1)$$

Em que: MM_{GL} : massa molar da glicerina ($92,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); N_{TS} : normalidade da solução de tiosulfato de sódio ; $\text{V}_{\text{TS BRANCO}}$: volume de tiosulfato de sódio da solução branco (mL); $\text{V}_{\text{TS PR}}$: volume de tiosulfato de sódio da solução prova real (mL);

O cálculo da massa de biodiesel na amostra foi feito pela equação:

$$\text{Massa biodiesel} = \frac{3 * \text{MMB} * \text{Mg}}{\text{MMGL}} \quad (2)$$

Em que: MM_{GL} : massa molar da glicerina ($92,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); MMB : massa molar da biodiesel ($248,7022 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Mg : massa glicerina (g);

✓ Preparo de soluções:

- Solução de ácido periódico 0,1N - dissolver 1,5 g de ácido periódico puro em 500 mL de água destilada. (Vogel, 1970)
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1N - dissolver 12,5 g de tiosulfato de sódio penta hidratado puro em 500 mL de água destilada recém fervida. (Vogel, 1970)
- Solução de iodeto de potássio 20% - dissolver 100 g de iodeto de potássio puro em 400 mL de água destilada. (Vogel, 1970)
- Solução de detergente - dissolver 5 g de lauril sulfato de sódio em 100 mL de água destilada.
- Solução indicadora amido - preparar uma pasta de 1 g de amido solúvel com um pouco de água e despejar em constante agitação em 100 mL de água em ebulição, ferver a mistura durante 1 minuto e adicionar 3 g de iodeto de potássio. (Vogel, 1970)

• Determinação da massa molecular por crioscopia

Pesar aproximadamente 20 g de benzeno em um béquer, e determinar seu ponto de fusão; adicionar uma amostra de massa conhecida do material em análise, homogeneizar e determinar novamente o ponto de fusão da mistura. (Rangel, 2006)

O cálculo da massa molecular foi feito pela equação:

$$M = \frac{K_c \cdot 1000 \cdot m_1}{m_2 \cdot \Delta T} \quad (5)$$

Em que: m_1 : massa da amostra (g); m_2 : massa benzeno (g); K_c : constante de crioscopia (5,12); ΔT : diferença dos ponto de fusão do benzeno e ponto de fusão da mistura (K)

- **Índice de saponificação**

Índice de saponificação é o número de mg de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g de amostra.

Para isso foi pesado com exatidão de 2,0 g a 2,5 g de óleo de soja, em um Erlenmeyer de 300 mL e adicionar 25 mL exatos da solução alcoólica de hidróxido de potássio. Adaptar um condensador de refluxo e ferver em banho-maria durante 30 minutos ou até ocorrer a saponificação completa. Retirar do banho-maria e adicionar 0,5 mL da solução de fenolftaleína 1% e titular a quente com a solução de ácido sulfúrico 0,5 N. Realizar paralelamente, duas determinações em branco.

Será usada a fórmula descrita abaixo para o cálculo do índice de saponificação:

$$I = \frac{(a-b) \cdot 28,05 \cdot f}{\text{massa da amostra}} \quad (6)$$

Em que: a: volume (mL) da solução de ácido gasto no ensaio em branco; b: volume (mL) da solução do ácido gasto na determinação da amostra; f: fator da solução do ácido.

- **Cálculo do rendimento**

Para o cálculo do rendimento do processo deve-se considerar a pureza do óleo de soja para descontar a massa de outros compostos não glicéridos. Isto foi feito por meio do índice de saponificação.

Depois de achar a massa de glicerina na amostra com a equação (1) conseguimos achar a massa de glicerina na amostra total pela equação 7:

$$MGT = \frac{MGA \cdot MAT}{MA} \quad (7)$$

Em que: MGT: Massa glicerina total (g); MGA: massa de glicerina na amostra (g); MAT: massa da amostra total (g); MA: massa da amostra usada na para cálculo de massa de glicerina na amostra (g).

Com a massa de glicerina total achamos a massa total de biodiesel pela estequiometria da reação III de formação de biodiesel equação 8.

$$MB = \frac{3 \cdot MMB \cdot Mg}{MMGL} \quad (8)$$

Em que: MMGL: massa molar da glicerina (92,09 g.mol⁻¹); MMB: massa molar do biodiesel (248,69 g.mol⁻¹); Mg: massa glicerina na amostra (g); MB: massa biodiesel na amostra (g).

Considerando a massa da amostra e a massa da carga produzida, temos a massa de biodiesel produzido:

$$\text{Massa de BD produzida} = \frac{\text{massa BD na amostra} * \text{massa da carga produzida}}{\text{Massa da amostra}} \quad (9)$$

O rendimento em biodiesel foi calculado em relação à massa de óleo utilizada, corrigida para a sua pureza, isto é, considerando apenas a massa de triglicerídeos do óleo. Por cálculo estequiométrico chega-se à equação (10):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{MB} * \text{MMO} * 100}{\text{MO} * \text{I} * 3 * \text{MMO}} \quad (10)$$

Em que: MB: massa biodiesel produzida (g); MO: massa de óleo usada no processo (g); I: índice de saponificação; MMB: massa molar do biodiesel (248,7022 g.mol⁻¹); MMO: massa molar do óleo (781,4832 g.mol⁻¹).

- **SIMPLEX**

Para otimização do rendimento da reação de transesterificação ácida incentivada por micro-ondas do óleo de soja, estudaram-se quatro fatores: tempo (minutos), potência específica (Watt/g), concentração do ácido metanossulfônico (g/g carga total), relação molar etanol/óleo e como variável dependente o rendimento do processo (Tabela 1).

Primeiramente, foram adotados pontos iniciais baseando-se na experiência do Laboratório de Micro-ondas em processamentos com micro-ondas e respectivas faixas de aplicações (Tabela 2). Em seguida, foram calculados os cinco pontos iniciais do Simplex (Tabela 3) a partir da matriz reduzida do SIMPLEX. Com os resultados dos cinco pontos iniciais foi eliminado o de menor rendimento (Tabela 4). A seguir, determinou-se um novo ponto do SIMPLEX (Tabela 5). Analisou-se o novo ponto e criou-se uma nova tabela SIMPLEX, transportando os valores do SIMPLEX anterior e do novo ponto (Tabela 6). Repetiu-se o processo até o SIMPLEX oscilar (quando o novo ponto gerou um rendimento pior que os anteriores). Adotou-se o ponto central, nesta situação, como ponto ótimo. (Bruns et al., 1995)

Tabela 1 - Escolha das variáveis

	Variável	Unidade
Z ₁ =	Tempo	Min
Z ₂ =	Potência	W/g
Z ₃ =	Concentração de catalisador	g/g _{total}
Z ₄ =	Relação molar álcool/óleo	
Y =	Rendimento em biodiesel	%

Tabela 2 - Condições iniciais

Fator	Z ₁ ⁰	Z ₂ ⁰	Z ₃ ⁰	Z ₄ ⁰
Z ₁ ⁰	5	1,87	3	3
ΔZ _j	5	0,31	1	0,5

Tabela 3 - Parâmetros pra o 1º SIMPLEX

VALORES DOS PARÂMETROS "Z _{ij} " DO 1º SIMPLEX							
COLUNA 1		COLUNA 2		COLUNA 3		COLUNA 4	
X ₁₁ =	7,5	X ₂₁ =	1,96	X ₃₁ =	3,20	X ₄₁ =	3,08
X ₁₂ =	2,5	X ₂₂ =	1,96	X ₃₂ =	3,20	X ₄₂ =	3,08
X ₁₃ =	5	X ₂₃ =	1,69	X ₃₃ =	3,20	X ₄₃ =	3,08
X ₁₄ =	5	X ₂₄ =	1,87	X ₃₄ =	2,39	X ₄₄ =	3,08
X ₁₅ =	5	X ₂₅ =	1,87	X ₃₅ =	3,00	X ₄₅ =	2,68

Tabela 4 - Análise dos 5 pontos iniciais

Teste	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
1	7,5	1,96	3,20	3,08
2	2,5	1,96	3,20	3,08
3	5	1,69	3,20	3,08
4	5	1,87	2,39	3,08
5	5	1,87	3,00	2,68

Tabela 5 - Criação de um novo ponto

Teste	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
6	5	1,87	3,92	2,88

Tabela 6 - Criação de um novo SIMPLEX

Teste	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄
1	7,5	1,96	3,20	3,08
2	2,5	1,96	3,20	3,08
3	5	1,69	3,20	3,08
4	5	1,87	2,39	3,08
6	5	1,87	3,92	2,88

- **Comparação de médias**

A técnica é um caso especial da chamada Análise de Variância e recorre a um teste utilizando uma função estatística especial chama "Distribuição F". A hipótese que se faz para aplicação dessa técnica é a de que, em cada uma das amostras a serem comparadas, as medidas se distribuam normalmente e tenham mesmo grau de dispersão, isto é, variâncias presumivelmente iguais. (Schneiderman, 1990)

- **Produção de biodiesel nas condições ótimas com aquecimento elétrico**

Em um balão de fundo redondo de três bocas 250 mL foi adaptado um condensador de alta eficiência para evitar a perda de álcool por vaporização. Ao balão foram adicionados 3,46 g ácido metanossulfônico e 25 g de etanol. Esse material foi aquecido em banho-maria, sob agitação de uma barra magnética, ate atingir a temperatura de 70°C. Em seguida, foi adicionada de 140 g de óleo de soja também a 70°C, e a mistura reacional permaneceu 7,5 minutos a 70°C sob agitação.

Amostras foram retiradas de 3 em 3 minutos. As amostras foram analisadas com descrito anteriormente (método de Malaprade alterado).

Resultados

- SIMPLEX**

Tabela 7 – Resultado SIMPLEX

Teste	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	Y
1	7,50	1,96	3,20	3,08	98,80
2	2,50	1,96	3,20	3,08	96,90
3	5,00	1,69	3,20	3,08	98,60
4	5,00	1,87	2,39	3,08	95,90
5	5,00	1,87	3,00	2,68	94,90
6	5,00	1,87	3,92	2,88	98,10
7	8,75	1,74	3,46	2,78	97,90
8	8,13	1,76	3,89	3,23	98,80
9	7,50	1,76	3,46	3,08	99,50

Em que:

Z ₁ =	Tempo
Z ₂ =	Potência
Z ₃ =	Concentração de catalisador
Z ₄ =	Relação molar álcool/óleo
Y =	Rendimento em biodiesel

De acordo com a Tabela 7 percebe-se que para pequenos tempos (teste 2) de processamentos temos menores rendimentos, igual observado para menores concentrações de catalisador (teste 4). De acordo com o teste 5 nota-se que quando diminuimos a relação álcool/ o rendimento foi o menor entre todos os testes apesar do aumento da concentração do ácido metanossulfônico. Após a realização do teste 8 observa-se que o rendimento foi igual ao teste 1, ou seja o SIMPLEX começou a oscilar, sendo assim adotou-se o teste 9 como ponto central da região do ótimo.

- Resultados da determinação da massa molar**

Tabela 8 – Massa molar do biodiesel

massa _{benzendo}	Massa amostra	T1	T2	massa molar
20,6260	8,7733	281,8	272,9	244,6966
19,6382	8,5401	281,75	272,9	251,5869

Tabela 9 – Massa molar do óleo de soja

massa _{benzendo}	Massa amostra	T1	T2	massa molar
19,6515	2,8508	281,40	280,44	773,6950
20,9155	2,8989	282,00	281,10	788,4832

- **Resultados do índice de saponificação**

Tabela 10 – Resultado experimental do índice de saponificação

A	B	F	massa amostra	I	I médio
28,05	13,2	0,982	2,1902	186,78	189,59
28,05	13,2	0,982	2,1301	192,04	

Após a realização do índice de saponificação chegou-se em 189,59 mg KOH/1 g de óleo. Sendo assim conseguiu-se descobrir a quantidade de impurezas presente no óleo:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol de óleo} & \text{-----} & 3 \text{ mol KOH} \\
 x_1 & \text{-----} & 0,18959
 \end{array}$$

Tem-se :

mol de óleo = 781,085 g

mol de KOH= 56,000 g

$x_1 = 0,881$

A quantidade de impurezas presentes em 1 grama de óleo é igual 0,119g.

- **Resultados do processo convencional (alcalina)**

Tabela 11- Rendimento no processo convencional

Teste	% rendimento	Teste	% rendimento
1	57,99	3	60,08
	58,47		58,97
2	58,93	4	62,20
	60,99		62,20

Analisando a tabela acima percebemos que o rendimento do processo de transesterificação alcalina com aquecimento elétrico chega a 59% (media dos valores da tabela 11).

- **Comparação dos dois processos para biodiesel**

Comparando os rendimentos em biodiesel do processo incentivado por micro-ondas (coluna Y da tabela 7 com os rendimentos do processo convencional (tabela 11), conclui-se com 99,9 % de confiança que estes dois universos são diferentes entre si.

- **Resultado do processo realizado com aquecimento elétrico no ponto ótimo**

Tabela 12- Rendimento no processo com aquecimento elétrico

Teste	Rendimento %	Teste	Rendimento %
1	61,80	3	61,42
	62,10		60,84
2	63,10	4	63,58
	62,58		62,42

Analisando a tabela acima percebemos que o rendimento do processo de transesterificação ácida com aquecimento elétrico chega a 62% (média dos valores da tabela 12).

Conclusão

Da análise de comparação de média dos universos do processo convencional (alcalino) e ácido incentivado por micro-ondas, pode-se afirmar que o processo ora inovado, transesterificação ácida incentivada por micro-ondas, é superior ao processo convencional para produção de biodiesel (processo alcalino).

O rendimento do processo incentivado por micro-ondas foi 40% superior ao processo alcalino. O tempo de reação do processo com micro-ondas foi 50% mais rápido que o processo alcalino.

Para dirimir dúvidas se a melhoria do processo se deve às micro-ondas ou ao ácido metanossulfônico, foi realizado um teste nas condições de ótimo determinado, porém com aquecimento elétrico convencional como descrito anteriormente (produção de biodiesel nas condições ótimas com aquecimento elétrico). O resultado permitiu afirmar com 99,9% de certeza que o efeito das micro-ondas sob o processo sobrepuja o efeito do ácido metanossulfônico.

Resumindo, o processo mais rápido e propício para a produção de biodiesel é o de transesterificação ácida incentivada por micro-ondas, devido a maior produtividade observada com este processo.

Bibliografia

Alvarez, M. H; Valdés, H. R.; Acosta, G. B.; Martins, L.D.; Antunes, C.O.(2008) As microondas como alternativas química. *Diálogos & Ciências*, **Ano 2, nº 7**.

Bruns, R. E., Scarminio, I. S. e Barros Neto, B. B.,Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas, UNICAMP, 1995, cap 7.

Geris, R; Santos, A. N; Amaral, A. B; Maia, S. I.; Castro, D. V; Carvalho, R. J. (2007) Biodiesel de soja- Reação de transesterificação para aula práticas de química orgânica. *Química Nova*, **Vol.30, nº5**, 1369-1373.

Knothe, G; Gerpen, V.J; Krahl, J.;Ramos,P.L. (2007) Manual de Biodiesel. São Paulo, Edgard Blücher.

Nascimento, M.U.; Vasconcelos, S. C. A.; Azevedo, B. E; Silva, C. F.(2009) Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu com aquecimento por microondas. *Eclética Química*. São Luis, **vol.34, nº4**.

Rangel, R. N., Práticas de Físico-Química. 3ed, São Paulo, Edgard Blücher, 2006, cap 1.

Santos, A. L. F dos. Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal. Disponível em: < <http://repositorio.bce.unb.br/handle/10482/3140> >. Acesso em 28 junho 2011.

Schneiderman, B. Técnicas Estatísticas. São Paulo, ELEKEIROZ, 1990, cap. 2.

Vogel,A.I (1970) Elementary Practical Organic Chemistry. Part III : Quantitive Organic Analysis. USA, Longmans.