

PROCESSO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE ETENO VERDE

Viviane Ciola Sanchez ¹; Luiz Alberto Jermolovicus ²; José Thomaz Senise ²

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

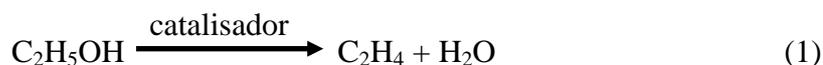
² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. Neste artigo verificou-se que o processo irradiado por micro-ondas para produção de eteno verde é superior ao processo convencional. Os processos foram comparados estatisticamente utilizando diferentes zeólitas como catalisadores. Analisou-se as amostras com um método desenvolvido especialmente para a dosagem de olefinas. A desidratação catalítica do etanol se mostrou mais rápida e consumiu menos energia quando irradiada por micro-ondas.

Introdução

O eteno é a olefina que possui o maior número de derivados químicos que se conhece. É matéria prima dos precursores do polietileno, do PVC, do PVA e de etileno glicóis, utilizados para fabricar resinas de poliéster, etanol aminas, entre outros. Tradicionalmente é produzido através de processos de desidrogenação seguida de pirólise da nafta petroquímica ou a partir de gases de refinaria ricos em etano. (Hatch e Matar, 2001)

Como o petróleo é uma fonte finita e com seu preço em ascensão, a indústria do etileno foi estimulada a buscar rotas alternativas para a obtenção dessa olefina. Uma das alternativas encontradas foi a produção a partir da desidratação catalítica do etanol (Equação 1), obtido através da fermentação da glicose e frutose presentes na cana de açúcar e beterraba ou através da hidrólise enzimática de materiais celulósicos. (Correra et al, 2008)



Pode haver formação de éter etílico e outros subprodutos caso as condições necessárias para a reação não sejam satisfeitas. Em laboratório, normalmente utiliza-se ácido sulfúrico e sílica como catalisadores, pois a reação acontece apenas em meios cujo pH é baixo. No entanto, não é viável a reutilização do catalisador e pode causar impactos ambientais, viu-se a oportunidade de utilizar zeólitas em seu lugar.

Zeólitas são aluminossilicatos naturais ou sintéticos cuja estrutura é cristalina e normalmente determinada por difração de raios X. (Breck, 1974) Sua grande porosidade permite a acomodação de íons ou moléculas, facilitando sua interação, além de fazer com que a superfície interna seja muito maior do que a externa. No presente trabalho sintetizou-se a zeólita ZSM-5, que pertence à família Zeolite Socony Mobil. Esse grupo de zeólitas possui alto teor de sílica (Si/Al >15), o que atribui uma característica ácida ao cristal. Devido à sua

alta estabilidade térmica e seletividade, essa zeólita é aplicada na indústria em reações catalíticas e no controle da poluição atmosférica. (Foletto et al, 2000)

A utilização de micro-ondas como alternativa ao aquecimento convencional vem crescendo a cada ano. Ao final de 2005 havia mais de 2500 publicações no ramo da química orgânica que contavam com a utilização micro-ondas. A irradiação de micro-ondas consiste em ondas eletromagnéticas cuja frequência varia de 0,3 a 300 GHz. Seu efeito depende da habilidade dos materiais de absorver a energia do campo eletromagnético e convertê-la em calor. Essa interação se dá especialmente em moléculas polares, pois estão mais sujeitas aos efeitos do campo eletromagnético do que moléculas apolares. (Loupy, 2006)

O conceito de eteno verde é recente, mas mesmo assim boa parte de suas patentes foram registradas antes de 2000. Todas utilizam os métodos convencionais nos processos e o fator crítico é o custo de operação. Considerando os resultados obtidos em experimentos com micro-ondas observou-se a oportunidade de desenvolver um processo de desidratação de etanol mais rápido e, conseqüentemente, com menor custo de operação que os convencionais. Visando colaborar com o esforço das empresas nacionais em desenvolver a tecnologia da produção de eteno pela desidratação catalítica de etanol, comparou-se o processo convencional com o processo incentivado por micro-ondas.

Material e Métodos

Produção do eteno convencional

Seguindo o método de Jermolovicius e Castro (1998), adaptou-se a um balão de fundo redondo de três bocas de 125 mL um condensador serpentina para evitar a perda de etanol por vaporização. A esse foi conectado uma ampola de vidro de 1 L cheia de água para armazenar o gás produzido. Alternou-se uma das conexões da ampola entre um selo hidráulico, durante a reação, e uma válvula de água quando necessário retirar o gás produzido. Adicionou-se o balão sob resfriamento 1,00 mL de etanol 99,5% e 1,25 mL de ácido sulfúrico concentrado. Posteriormente foram carregados 0,25 g de sílica ou de zeólita. Em seguida o material foi aquecido e mantido entre 160 °C e 200 °C por meio de uma manta elétrica tipo ninho, cuja potência foi medida com o auxílio de um multímetro digital. Durante o experimento foram coletados dados de volume de gás coletado, temperatura, tensão e corrente dentro do intervalo de tempo definido. Além disso, verificou-se a temperatura e pressão ambientes. Amostras do gás foram analisadas de acordo com o método brometo desenvolvido descrito a seguir.

Produção do eteno com aquecimento por micro-ondas

A um balão de fundo redondo de uma boca de 125 mL adaptou-se uma conexão em 4, à qual foi ligada um condensador serpentina. Os reagentes adicionados foram os mesmos do método convencional. O balão, no entanto, foi totalmente encerrado por uma cavidade multimodal em alumínio, 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. Sob o balão foi colocada

uma manta de carvão de silício para melhor posicionamento dentro da cavidade. Durante o experimento foram coletados dados de volume de gás coletado, temperatura e potência efetiva dentro do intervalo de tempo definido. Além disso, verificou-se a temperatura e pressão ambientes. Amostras do gás foram analisadas de acordo com o método desenvolvido descrito a seguir.

Método brometo para quantificação do gás eteno

Projetou-se uma ampola para amostragem e rápida determinação do etileno com bromo liberado por brometo e bromato, cujo excesso foi determinado por iodometria. A ampola para amostragem é conectada à ampola em que o gás foi coletado e preenchida com eteno. No funil superior da ampola adicionam-se 10,00 mL de solução de bromato de potássio 0,8 N, 5,00 mL de solução de brometo de potássio a 20% e 10,00 mL de solução de ácido clorídrico a 10%, as duas últimas previamente geladas. Essa é oscilada de forma a contatar gás e líquido até a solução formada descolorir. Em seguida, são adicionados 10,00 mL de solução de iodeto de potássio a 20% previamente gelada em excesso. A ampola é oscilada novamente e a solução formada é coletada em um béquer. Adiciona-se 20,00 mL de água destilada no funil que posteriormente é recolhida no mesmo béquer. A solução formada é titulada com tiosulfato de sódio 0,1 N. É preparada também uma prova em branco para cada dia de análise devido à instabilidade do bromato de potássio. As soluções utilizadas foram preparadas como descrito por Vogel (1992).

Preparo de zeólitas

Adaptou-se a receita existente na compilação de Robson e Lillerud (2001) para o preparo de zeólitas do tipo MFI [Fe]ZSM-5. Adicionou-se 50 g de água destilada, 11 g de ácido sulfúrico concentrado e 2,81 g de sulfato de ferro III a um béquer e agitou-se até que todos os reagentes fossem dissolvidos (solução 1). Separadamente, foram adicionados 81,7 g de água destilada a 42,61 g de metassilicato de sódio em um frasco de polipropileno (solução 2). Após a dissolução ser atingida, adicionou-se a solução 2 lentamente à solução 1 sob agitação (solução 3). Posteriormente foram adicionados 6,65 g de glicerina à solução 3, que foi então agitada vigorosamente (solução 4). A solução 4 foi separada em duas outras que receberam tratamentos diferentes. A primeira solução foi colocada na estufa a 110 °C por dois dias. Depois desse período foi colocada no forno a 550 °C por 4 horas. Após resfriamento no dessecador foi novamente colocado no forno a 800 °C por mais 6 horas. O produto obtido foi triturado e chamado de ZSM-5 I. À segunda solução foi adicionada uma solução de sementeira, cujo preparo é descrito no próximo item. Misturou-se até obter uma solução homogênea, que permaneceu na estufa a 110 °C durante sete dias. O sólido obtido recebeu o nome de ZSM-5 II e foi também triturado.

Preparo da solução de sementeira

Preparou-se a solução de sementeira de acordo com a receita da zeólita MAZ Mazzite existente na compilação de Robson e Lillerud (2001). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 15 g de água destilada e 9,63 g de aluminato de sódio. O balão, ao

qual adaptou-se um condensador, foi aquecido até que se formasse uma solução transparente que foi posteriormente resfriada até a temperatura ambiente. Em um béquer adicionou-se 15,65 g de água destilada a 27,2 g de silicato de sódio sob agitação moderada. Adicionou-se lentamente a solução do balão à do béquer, também sob agitação. O produto foi colocado de lado para descanso durante 24 horas.

Acidificação de zeólitas

As zeólitas produzidas foram tratadas com ácido clorídrico 1 mol/L. Um frasco de polipropileno contendo 36,77 g do ácido e 6,99 g de ZSM-5 I foi colocado na estufa a 110 °C por dois dias. Inicialmente, o pH dessa zeólita era aproximadamente 12. Após o tratamento obteve-se pH 5, medido com papel indicador. O mesmo procedimento foi realizado com a zeólita ZSM-5 II, cujo pH inicial era 13. O pH final obtido foi 8. Esse procedimento foi baseado naquele indicado por Yamagishi, Namba e Yashima (1990).

Comparação de médias

Realizou-se a comparação das médias de acordo com o procedimento descrito por Schneiderman (1990). O método verifica se as medidas se distribuem normalmente e possuem um mesmo grau de dispersão. Calcula-se uma razão de variâncias (F_{calc}) e esse valor é comparado com um valor crítico tabelado (F_{tab}) considerando diferentes intervalos de confiança. Para poder afirmar que não há diferenças entre as médias analisadas o valor calculado não deve ultrapassar o valor tabelado.

Resultados e Discussão

No total foram realizados seis tipos de experimentos, variando o tipo de aquecimento e o catalisador. A partir dos resultados obtidos foi possível montar os gráficos 1 a 4 a seguir:

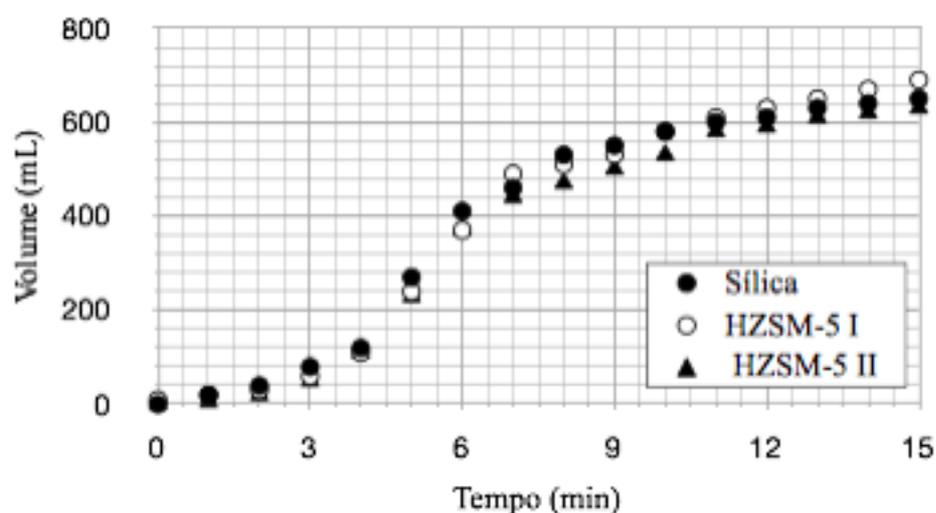


Figura 1 – Volume em função do tempo para aquecimento convencional.

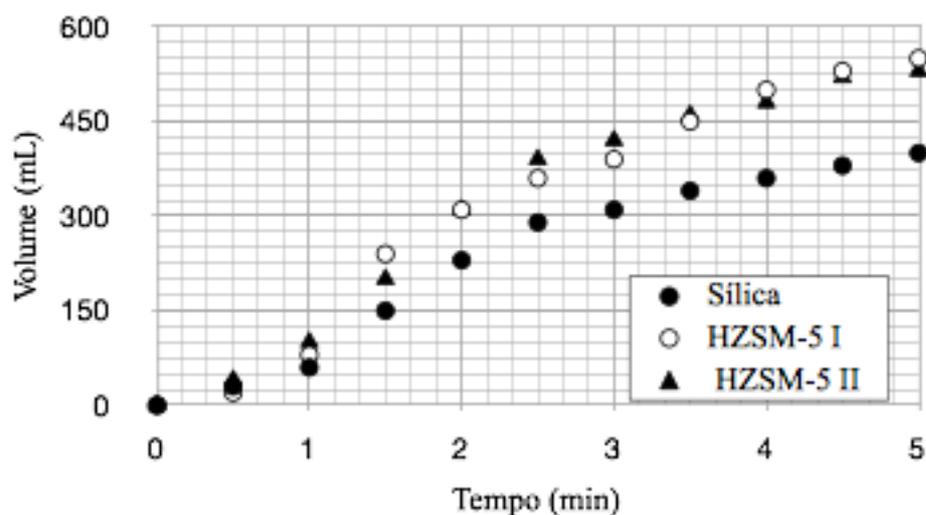


Figura 2 – Volume em função do tempo para aquecimento por micro-ondas

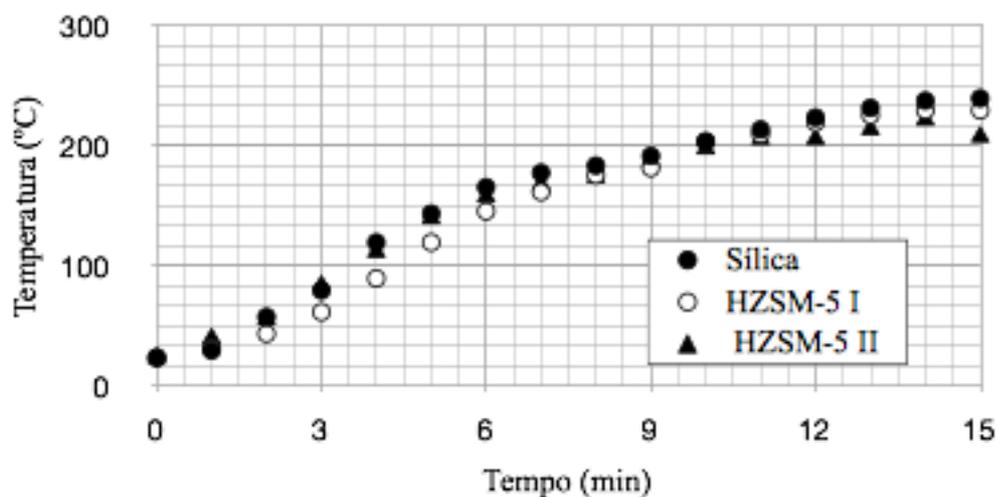


Figura 3 – Temperatura em função do tempo para aquecimento convencional.

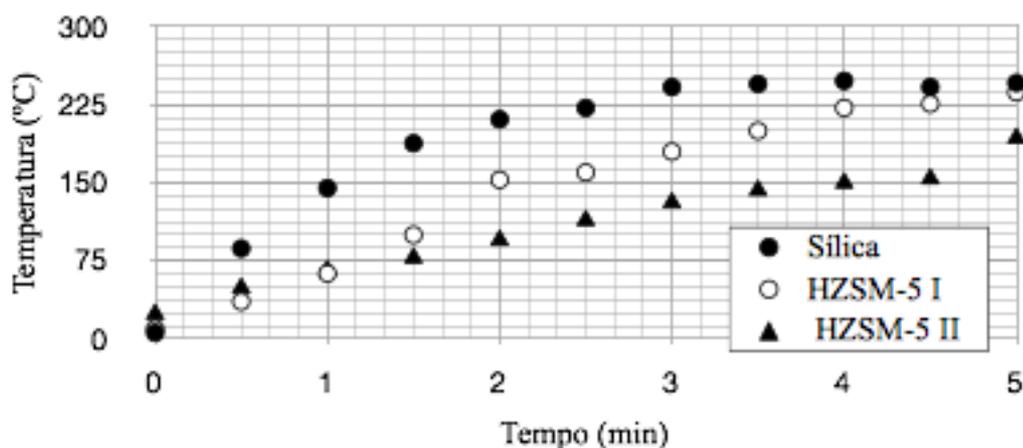


Figura 4 – Temperatura em função do tempo para aquecimento por micro-ondas

Analisando os gráficos das figuras 1 e 3, não se nota diferenças significativas no crescimento do volume ou da temperatura ao variar o catalisador no processo convencional. Já no caso do processo irradiado por micro-ondas, como pode ser observado no gráfico da figura 2, as zeólitas mostraram um desempenho notavelmente melhor do que o da sílica. No

caso da temperatura (gráfico 4), no entanto, não se pode afirmar o mesmo. Comparando as figuras 1 e 2, observa-se que, independente do catalisador, o volume de gás produzido no processo irradiado por micro-ondas atinge um valor próximo daquele do processo convencional três vezes mais rápido. O mesmo pode ser afirmado para o perfil da temperatura nas figuras 3 e 4. Utilizando os dados obtidos e o método de análise mencionado anteriormente, montou-se as tabelas 1 e 2 para comparar os rendimentos dos processos. Também está registrada a potência média de cada experimento. A potência efetiva mostrada na tabela 2 refere-se àquela mostrada pelo equipamento. Para estimar a potência real utilizada multiplicou-se o valor obtido pelo fator 1,5, que é o fator da eficiência dos magnetrons de baixa potência.

Tabela 1 – Volume, rendimento e potência para o processo convencional.

Catalisador	Volume final (mL)	Rendimento	Potência (W)
Sílica	620	37%	67,1
Sílica	620	28%	44,8
Sílica	600	20%	67,2
Sílica	650	27%	44,3
Sílica	660	35%	45,1
HZSM-5 I	670	40%	44,6
HZSM-5 I	670	41%	45,0
HZSM-5 I	610	37%	44,8
HZSM-5 II	630	40%	44,9
HZSM-5 II	640	38%	44,5
HZSM-5 II	610	37%	67,0

Tabela 2 – Volume, rendimento e potência para o processo irradiado por micro-ondas.

Catalisador	Volume final (mL)	Rendimento	Potência efetiva (W)	Potência real (W)
Sílica	470	35%	62	93
Sílica	380	17%	108	162
Sílica	390	8%	71	107
Sílica	470	26%	91	137
Sílica	490	19%	100	150
HZSM-5 I	530	30%	100	150
HZSM-5 I	570	31%	89	134
HZSM-5 I	490	29%	78	117
HZSM-5 I	590	35%	87	131
HZSM-5 I	540	29%	86	129
HZSM-5 II	510	35%	82	123
HZSM-5 II	500	29%	86	129
HZSM-5 II	490	34%	96	144
HZSM-5 II	490	28%	86	129
HZSM-5 II	530	40%	92	138
HZSM-5 II	470	27%	90	135

As médias de rendimento e potência foram calculadas e comparadas pelo método de Schneiderman (1990) dentro de suas respectivas populações: processo convencional ou irradiado por micro-ondas. Pode-se afirmar com um grau de confiança de 99,9% ($F_{\text{tab}} = 9,73$)

que não foi evidenciada uma diferença entre as médias analisadas. A tabela 3 mostra os valores das razões de variâncias calculadas (F_{calc}).

Tabela 3 – Comparação de médias.

Tipo de aquecimento	F_{calc} - Rendimento	F_{calc} - Potência
Convencional	0,004954	0,003152
Convencional até 5 min	0,001021	0,001657
Micro-ondas	0,007858	0,0006603

As tabelas 4, 5 e 6 a seguir apresentam as médias obtidas.

Tabela 4 – Média dos resultados do processo convencional.

Catalisador	Rendimento	Tempo de reação (min)	Potência (W)	Energia (kJ)
Sílica	28%	15	53,7	48,3
HZSM-5 I	39%	15	44,8	40,3
HZSM-5 II	38%	15	50,1	45,1

Tabela 5 – Média dos resultados do processo convencional até 5 minutos de reação.

Catalisador	Rendimento	Tempo de reação (min)	Potência (W)	Energia (kJ)
Sílica	12%	5	50	15,0
HZSM-5 I	16%	5	45	13,5
HZSM-5 II	17%	5	52	15,6

Tabela 6 – Média dos resultados do processo irradiado por micro-ondas.

Catalisador	Rendimento	Tempo de reação (min)	Potência (W)	Energia (kJ)
Sílica	21%	5	130	38,9
HZSM-5 I	31%	5	132	39,6
HZSM-5 II	32%	5	133	39,9

Em uma análise preliminar, observa-se que o rendimento do processo convencional é um pouco maior do que aquele obtido no processo irradiado por micro-ondas. Através do tempo de reação e da potência obtém-se a energia utilizada para cada processo. A energia utilizada no processo irradiado por micro-ondas é consideravelmente menor, principalmente no caso da sílica e da zeólita HZSM-5 II.

Para poder comparar os processos de maneira mais apropriada, calculou-se as médias dos resultados do processo convencional durante os 5 primeiros minutos. Comparando os resultados da tabela 5 com os da tabela 6, observa-se claramente que o rendimento do processo incentivado por micro-ondas é quase o dobro do convencional no mesmo tempo de reação. A energia consumida no processo convencional apresenta resultados menores. No entanto, vale ressaltar que a reação atinge sua taxa máxima de produção após 5 minutos, como pode ser observado no gráfico da figura 1, logo espera-se que o maior consumo de energia ocorra após esse tempo.

Conclusões

Constatou-se que o processo irradiado por micro-ondas para produção de eteno verde é significativamente superior ao processo convencional. As zeólitas utilizadas no lugar da sílica mostram melhor desempenho do que essa, principalmente no processo irradiado por micro-ondas

Os resultados obtidos mostraram que, inicialmente, o rendimento da desidratação catalítica do etanol por aquecimento convencional é maior. No entanto, ao considerar a energia necessária para realizar os processos, o que é de extrema importância para a indústria, aquele irradiado por micro-ondas se mostrou mais eficiente. Em um terço do tempo obteve-se quase a mesma quantidade da olefina consumindo até 25% menos energia. Esse valor ainda pode ser minimizado com equipamentos otimizados para o processo. Em suma, para produção de eteno verde, o processo irradiado por micro-ondas é o mais rápido e ambientalmente o mais adequado por consumir menos energia.

Referências Bibliográficas

- Assumpção, R.M.V.; Morita, T. (1968) *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes: Padronização, Preparação e Purificação*. São Paulo, Edgard Blücher.
- Breck, D.W. (1974) *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York, John Wiley.
- Correra, F.; Rodrigues, F.V.; Brancatti, J.S.; Ferreira, M.F.; Novo, R.D.C.P. (2008) *Rotas alternativas para obtenção do etileno*. São Caetano do Sul, CEUN-EEM.
- Felder, R. M.; Rosseau, R. W. (2005) *Princípios Elementares dos Processos Químicos*. Trad. de Martín Aznar. 3. ed. Rio de Janeiro, LTC.
- Foletto, E. L.; Kuhnen, N. C.; José, H. J. (2000) *Síntese da Zeólita ZSM-5 e suas Propriedades Estruturais Após Troca Iônica com Cobre*. *Cerâmica*, **46**, 300.
- Hatch, L.F.; Matar, S. (2001) *Chemistry of Petrochemical Processes*. USA, Gulf Publishing.
- Jermolovicius, L.A.; Castro, E. R. (1998) *Material de Suporte das Aulas de Laboratório de Química Orgânica I e II*. São Caetano do Sul, CEUN-EEM.
- Loupy, A. (2006) *Microwaves in Organic Synthesis*. 2. ed.. Weinheim: Wiley-VCH.
- Robson, H.; Lillerud, K. P. (2001) *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2 Ed. New York, Elsevier.
- Mignoni, M.; Detoni, C.; Pergher, S.B.B. (2007) Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais. *Química Nova*, **30**(1).
- Schneiderman, B. (1990) *Técnicas Estatísticas I: Estimação de Médias, Desvios-Padrões e Proporções*, Elekeiroz.
- Schneiderman, B. (1990) *Técnicas Estatísticas II: Comparação de Médias* Elekeiroz.
- Vogel, A. I. (1992) *Análise Química Quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro, Guanabara.
- Yamagishi, K.; Namba, S.; Yashima, T. (1990) Preparation and Acidic Properties of Aluminated ZSM-5 Zeolites. *Journal of Catalysis*, **121**, 47-55.