

# PROCESSO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Guilherme Araújo Joaquim;<sup>1</sup> Luiz Alberto Jermolovicius;<sup>2</sup>  
Eduardo Victor dos Santos Pouzada<sup>2</sup>

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

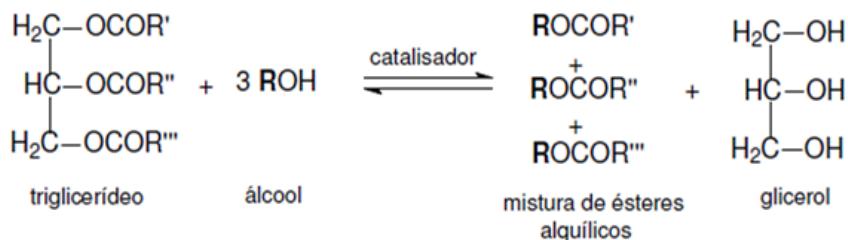
2 Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** Neste trabalho foram montados dois reatores contínuos tipo tanque agitado para processarem a transesterificação ácida e alcalina de óleos vegetais com etanol, um com aquecimento convencional e outro irradiado por micro-ondas. O objetivo foi analisar a operação de ambos e estabelecer um procedimento padrão de operação destas duas versões de reator para produção de biodiesel. Foram realizados testes operacionais que introduziram alterações nos reatores melhorando sua operação.

## Introdução

Devido à previsão de esgotamento das fontes energéticas não renováveis, especificamente o petróleo, desencadeou-se uma busca de fontes de energias renováveis, isto é, oriundas de culturas sazonais e que provoquem menor impacto na natureza que os combustíveis fósseis. O biodiesel é uma boa alternativa para os meios de transporte baseado em motores ciclo Diesel, pois devido a sua estrutura molecular apresenta um alto índice de cetano.

O biodiesel é produzido por transesterificação de triglicerídeos, como o óleo de soja, com o álcool etílico ou o metílico, na presença de um catalisador, como se apresenta na reação seguinte:



A transesterificação é efetuada usualmente em batelada utilizando aquecimento convencional por vapor ou óleo térmico.

Atualmente, têm-se encontrado na aplicação de micro-ondas uma alternativa para o aquecimento de reatores químicos. Esta alternativa traz a vantagem de aumentar a velocidade de reação e rendimento (Senise, 2004). Este benefício é devido à característica das micro-ondas promoverem um aquecimento volumétrico, isto é, aquecem o volume de material no qual penetraram (Metaxas, 1983), evitando a formação de gradientes térmicos como nos casos de aquecimento convencional. Enquanto que no caso do aquecimento convencional, o calor é transferido à reação a partir da sua superfície quente do reator, ou seja, pela sua camisa de aquecimento, por convecção estabelecendo um gradiente térmico entre a superfície aquecida e a massa dos reagentes e consequentemente opere em temperatura intermediária aos valores da parede quente e o centro do reator. Esta diferença de forma de aquecimento permite operar, com micro-ondas, em uma temperatura média superior à dos sistemas convencionais de aquecimento.

Além disto, a literatura especializada relata o fenômeno de efeitos não térmicos de micro-ondas que, via de regra, aumenta a velocidade das reações químicas (Senise, 2004). Este aspecto foi confirmado para o caso da produção de biodiesel na etapa anterior deste

projeto (Cantagesso, 2012). A aplicação de micro-ondas ao processo de preparo de biodiesel resultou em uma redução do tempo de reação em 50 %, com rendimento em biodiesel de 99,7 %. Este resultou motivou a continuação do projeto, agora, visando estudar a possibilidade de utilização de reatores contínuos.

## Materiais e Métodos

Na presente etapa, em função dos dados de operação anteriores, optou-se em adotar o conceito de reator contínuo tipo tanque agitado.

- **Protótipo de reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas**

Com base nos resultados anteriores deste projeto, idealizou-se uma primeira versão de reator irradiado por micro-ondas de 2,45 GHz que foi submetida a uma simulação multifísica empregando o sistema COMSOL. Na figura 1, apresenta-se uma representação dos campos elétricos e magnéticos no reator idealizado. É com a adequação da distribuição destes que se pode obter melhor desempenho do reator. Com o aprendizado das simulações configurou-se o reator esquematizado na figura 2 e apresentado na figura 3.

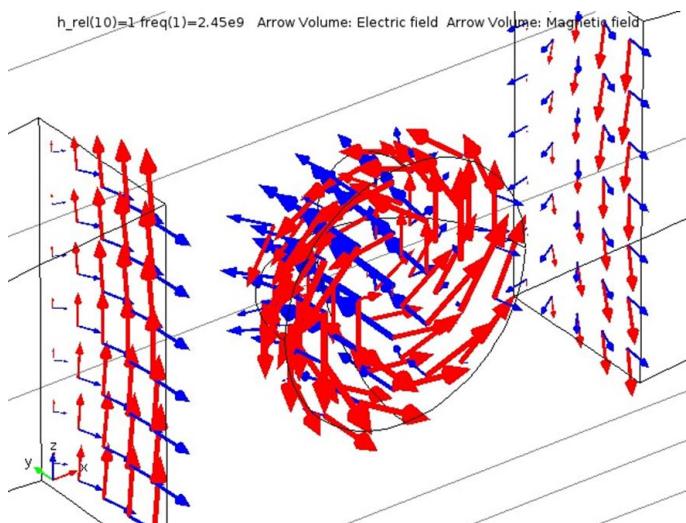


Figura 1: Simulação da distribuição de campos elétricos e magnéticos no reator idealizado.

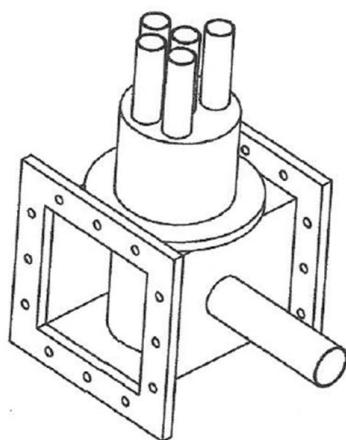


Figura 2: Esquema do cerne do reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas.



Figura 3: Vista do reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas.

Na figura 4, observam-se, ao fundo, duas bombas dosadoras para alimentação dos reagentes e, à frente, o corpo de reator constituído pela cavidade de irradiação por micro-ondas. Também se observa a utilização do sistema de amostragem a vácuo.

O reator foi totalmente encerrado por uma cavidade multimodal em alumínio (Figura 4), que foi conectada a um gerador de microondas de 2,45 GHz de potência variável até 3 kW, circulador de micro-ondas para proteção do gerador e com dois acopladores direcionais para a medida da potência de micro-ondas.

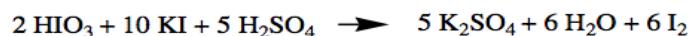
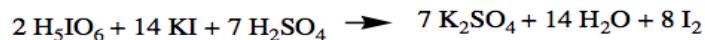
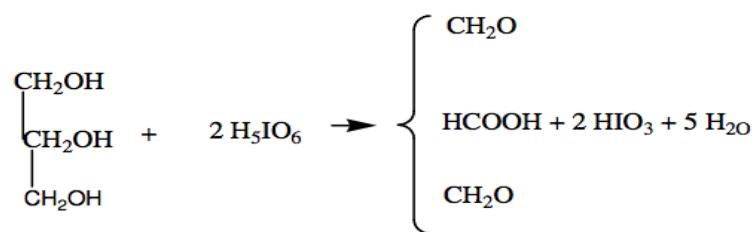
A medida dos valores de potência irradiada e refletida foi realizada empregando dois sensores de potências USB 2001 da Agilent conectados a um *notebook* DELL. A diferença entre estes dois valores é o valor da potência efetiva, que é a que realmente foi disponibilizada para interagir com o meio regente.

- **Processo para biodiesel adaptado para reator contínuo irradiado por micro-ondas**

Com base nos resultados anteriores estabeleceram-se as vazões de alimentação de óleo de soja e de álcool que reproduziam o tempo de processamento necessário à transesterificação. O reator foi alimentado com álcool etílico adicionado de ácido metano sulfônico (catalisador) a uma vazão de  $0,97 \text{ mLs}^{-1}$  e com óleo de soja a uma vazão de  $0,32 \text{ mLs}^{-1}$ . O tempo de permanência previsto foi de 7,5 minutos. A potência efetiva específica de micro-ondas aplicada foi de 1,76 W/g de carga. Amostras foram retiradas com o auxílio de um amostrador a vácuo, após a estabilidade da concentração do fluxo de saída ser confirmada por refratometria.

- **Método de Malaprade modificado para dosar biodiesel**

No sistema reagente encontram-se óleo de soja, etanol, ácido metano sulfônico, biodiesel e glicerina e o produto de interesse é o biodiesel. Adotou-se o método de Malaprade modificado para esta monitoração o teor de biodiesel indiretamente. O método de Malaprade convencional (Vogel, 1970) permite dosar álcoois poli hídricos, como a glicerina, por meio da sua reação com o ácido periódico, segundo a seguinte reação:



O método de Malaprade original não permitia dosagens em presença de óleos, esta restrição foi sobrepujada alterando a polaridade do meio com a adição de um tenso ativo que promove a homogeneização do meio em análise (Cantagesso, 2011). Determinado o teor de glicerina, o teor de biodiesel presente na amostra analisada foi determinada por estequiometria.

A massa molar do óleo de soja utilizado e do biodiesel produzido a partir deste óleo foram determinadas experimentalmente (Rangel, 2006).

Trata-se de uma análise iodometrítica, com as seguinte sequência operacional: 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 6N. Titular então com tiossulfato 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 tiossulfato 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. As soluções foram preparadas e padronizadas segundo os procedimentos apresentados por Assumpção (1968).

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

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

Onde: MMGL: massa molar da glicerina ( $92,09 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); N<sub>TS</sub> : normalidade da solução de tiossulfato de sódio ; V<sub>TS BRANCO</sub> : volume de tiossulfato de sódio da solução branco (mL); V<sub>TS PR</sub> : volume de tiossulfato de sódio da solução prova real (mL);

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

$$\text{Massa biodiesel} = \frac{3 * \text{MMB} * \text{Mg}}{\text{MMGL}}$$

Onde: MMGL: 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);

## Resultados

Foram identificados problemas de operação como calibração das bombas, necessidade de afogamento da bomba, eficiência de agitação, controle de temperatura, amostragem.

Resolvendo estes problemas, foi possível aprimorar o conceito do reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas e a sua metodologia de operação.

Desta forma, foi implantada no LMO a operação de um reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas.

## Conclusão

Está implantado o uso de um reator contínuo tipo tanque agitado irradiado por micro-ondas. Este equipamento será útil em estudos futuros visando o desenvolvimento de processo contínuo para biodiesel com catálise heterogênea.

## Referências Bibliográficas

Assumpção, R. M. V. e Morita, T. Manual de Soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação e purificação. São Paulo, SP, Edgard Blucher, 1968.

Cantagesso, L. C. M., Jermolovicius, L. A. e Senise, J. T. Processo Irradiado por Micro-ondas para Produção de Biodiesel. Anais do IIIº Seminário Mauá de Iniciação Científica, São Caetano do Sul, 4 de dezembro de 2011.

Cantagesso, L. C. M., Jermolovicius, L. A. e Senise, J. T. Processo Irradiado por Micro-ondas para Produção de Biodiesel. Anais do IVº Seminário Mauá de Iniciação Científica, São Caetano do Sul, 4 de dezembro de 2012.

Metaxas, A. C. and Meredith, R. J. Industrial Microwave Heating. 2º Ed. England: Peter Peregrinus, 1983. pp 278-286.

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

Senise, J. T. e Jermolovicius< L. A. Microwave chemistry – a fertile field for scientific research and industrial applications. J. of Microwave and Optoelectronics, v 3. 35, July 2004, pp 97-112.

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