

PROCESSO INCENTIVADO POR MICROONDAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Lívia Rocha Hadad¹; Luiz Alberto Jermolovicius²; José Thomaz Senise²

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

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

Resumo. *O objetivo deste trabalho inicial foi comparar o processo convencional de produção de biodiesel, baseado na reação de transesterificação alcalina de óleo de soja com etanol, com o preparo de biodiesel segundo uma transesterificação ácida destes reagentes incentivado por microondas. Para tanto, foi realizado um teste quantitativo de dosagem de glicerina, formada como co-produto do biodiesel. Com esta quantificação foi possível determinar como a sua formação varia de acordo com o tempo e consequentemente como a formação de biodiesel varia. Foi verificado que a produção de biodiesel incentivada por microondas é mais efetiva, pois em 20 minutos obteve-se uma formação de glicerina de em média 42%, e quando foi realizado o teste pelo método convencional esta formação foi de em média de 18%.*

Introdução

Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível proveniente de fontes renováveis e considerado ambientalmente correto. Possui origem renovável e não fóssil; ele é derivado do etanol e do óleo de soja (óleo de cozinha), mamona, girassol, entre outros. A obtenção e queima do biodiesel não contribui para o aumento das emissões de gás carbônico na atmosfera (Guarieiro, N. L.; *et. al.*, 2008). Ele apresenta maior viscosidade que o diesel e, portanto proporciona maior lubricidade, o que faz reduzir o desgaste de algumas partes móveis do motor (Lôbo, P. I.; *et. al.*; 2009). O método mais utilizado para a produção do biodiesel é o processo de transesterificação de óleos vegetais, onde o biodiesel reage com um álcool (normalmente usa-se o metanol ou o etanol) em presença de metóxido de potássio para catalisar a reação (figura 1). Como co-produto tem-se principalmente a glicerina, que possui diversas aplicações na indústria química (Portal do Biodiesel - <http://www.biodiesel.gov.br/>).

Em 2005 foi implantado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, através da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, onde é citado no Art. 2º que “*Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional.*” Atualmente, a porcentagem de biodiesel em diesel é de 2%. Com

a implantação desse programa, estudos sobre como aperfeiçoar a produção de biodiesel se fortaleceram.

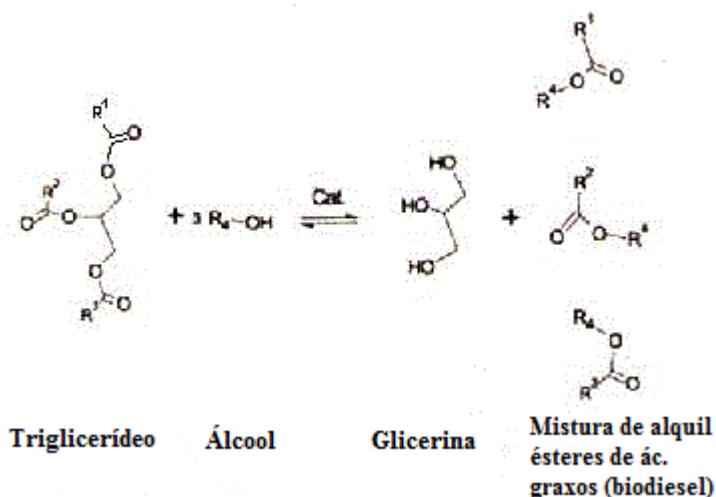


Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos (Lôbo, P. I.; *et. al.*; 2009)

Microondas

A utilização de microondas tem-se mostrado atualmente uma alternativa em sínteses químicas. Como principal vantagem da sua utilização pode-se destacar o aceleramento da reação química e a minimização da formação de resíduos. Basicamente as microondas são energia eletromagnética transformada em calor. As moléculas polares quando irradiadas por um campo eletromagnético tendem a se reorientarem, 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 (Alvarez, M. H.; *et. al.*; 2008). Através da figura 2 é possível visualizar de forma simples como elas funcionam.

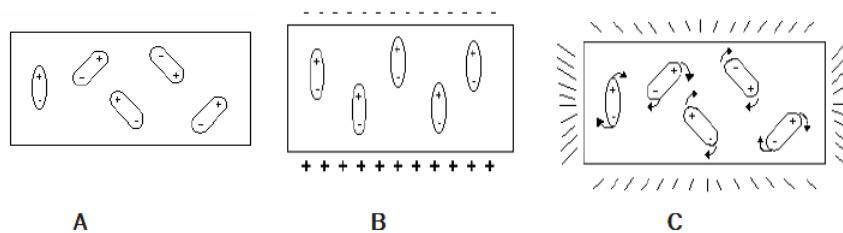


Figura 2 – Mecanismo da transformação da energia (Alvarez, M. H.; *et. al.*; 2008).

Por outro lado, o campo magnético das microondas é capaz de desemparelhar spins dos elétrons, permitindo mecanismos alternativos de reação, normalmente, mais rápidos que os mecanismos tradicionais (Senise, T. J; Jermolovicius, A. L; 2004).

Material e Métodos

Dosagem de glicerina e biodiesel

O método utilizado para a dosagem de glicerina foi a iodometria. Utilizou-se o método desenvolvido por Malaprade em 1928. Segundo dados da literatura (Vogel, A. I.; 1958), pesou-se aproximadamente 0,45 g de amostra (mistura resultante de transesterificação) em balança analítica e diluiu-se em um balão volumétrico de 250 mL, 25 mL dessa solução foi transferido para um Erlenmeyer com tampa de 250 mL e adicionou-se 50 mL de ácido periódico 0,05 N. Depois de aguardar aproximadamente 80 minutos para a reação ocorrer, adicionou-se 30 mL de iodeto de potássio a 20% e em seguida 25 mL de ácido sulfúrico 6N. Titulou-se então com tiossulfato de sódio 0,2N; quando a solução aproximou-se de uma cor amarelo pálido foi adicionado 2 mL de indicador de amido e continuou-se a titulação até a cor desaparecer. O volume de tiossulfato de sódio gasto foi anotado. Depois de feita a prova real realizou-se a prova em branco, ou seja, foi feito o mesmo processo descrito só que sem a presença da amostra. A realização da prova em branco é para que seja possível retirar o excesso de ácido periódico na hora de realizar o cálculo.

O cálculo utilizado para a dosagem da glicerina foi:

$$\%_{\text{GLICERINA}} = \frac{\text{MM}_{\text{GL}} * \text{N}_{\text{TS}} * (\text{V}_{\text{TS BRANCO}} - \text{V}_{\text{TS PR}})}{2 * 2 * \text{massa}_{\text{amostra}}}$$

Onde,

MM_{GL} → massa molar da glicerina (92,09 g.mol⁻¹)

N_{TS} → Normalidade da solução de tiossulfato de sódio (0,2 N)

$\text{V}_{\text{TS BRANCO}}$ → Volume de tiossulfato de sódio da solução branco (mL)

$\text{V}_{\text{TS PR}}$ → Volume de tiossulfato de sódio da solução prova real (mL)

Massa _{amostra} → Massa de amostra utilizada (g)

Preparo do biodiesel

O biodiesel produzido pelo método convencional em meio alcalino foi reproduzido a partir da literatura técnica (Geris, R., et. al., 2007). Segundo este procedimento, aqueceu-se em banho maria 100 mL de óleo de soja e em aproximadamente 45°C, adicionou-se a solução de metóxido de potássio (que foi preparada anteriormente dissolvendo 1,5g de hidróxido de potássio em 35 mL de

metanol, com o auxílio de agitação e controle de temperatura em aproximadamente 45°C). Com agitação constante, a cada 5 minutos retirou-se uma pequena amostra da solução até 20 minutos. O teste foi realizado em triplicata e as amostras retiradas foram analisadas pelo método da iodometria para a verificação da formação de glicerina. Utilizou-se o metanol como reagente pois ele é mais reativo que o etanol, o que implica em menor temperatura e tempo de reação (Lôbo, P. I.; *et. al.*; 2009). Como catalisador usou-se o hidróxido de potássio que, embora seja menos reativo que outros catalisadores, possui um menor custo e promove resultados satisfatórios (Lôbo, P. I.; *et. al.*; 2009).

O biodiesel incentivado por microondas foi preparado em um reator batelada irradiado por microondas, 300 mL de óleo de soja foram adicionados ao reator em agitação constante e em aproximadamente 45°C adicionou-se 1% de ácido metanossulfônico. Com a ajuda de um amostrador retirou-se a cada 5 minutos uma pequena amostra da solução para posteriormente ser analisada. O teste foi realizado em triplicata. A potência das microondas de 2,45 GHz durante os testes foi de aproximadamente 140 W. Substituiu-se o metóxido de potássio pelo ácido metanossulfônico pelo fato que o metóxido de potássio acelera a formação de gomos a partir dos óleos.

Resultados e Discussão

O resultado da transesterificação convencional, descrita acima, produziu os resultados da Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração da glicerina obtida pelo processo convencional

| tempo (min) | massa (g) | V_{TS} (ml) | % GLICERINA | % GLICERINA MÉDIO |
|--------------------|------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| 5 | 0,4428 | 47,89 | 6,35 | |
| | 0,4601 | 47,95 | 5,50 | 6,44 |
| | 0,4445 | 47,78 | 7,46 | |
| 10 | 0,4560 | 47,39 | 11,22 | |
| | 0,4570 | 47,43 | 10,78 | 10,54 |
| | 0,4546 | 47,55 | 9,62 | |
| 15 | 0,4570 | 46,94 | 15,67 | |
| | 0,4479 | 47,00 | 15,42 | 15,81 |
| | 0,4567 | 46,88 | 16,33 | |
| 20 | 0,4545 | 46,84 | 16,82 | |
| | 0,4645 | 46,80 | 16,85 | 17,97 |
| | 0,4550 | 46,50 | 20,24 | |

O resultado da transesterificação ácida incentivada por microondas apresenta os resultados da Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração da glicerina obtida no processo incentivado por microondas

| tempo (min) | massa (g) | V_{TS} (ml) | % GLICERINA | % GLICERINA MÉDIO |
|--------------------|------------------|----------------------------|--------------------|--------------------------|
| 5 | 0,4400 | 46,90 | 16,74 | |
| | 0,4546 | 47,10 | 14,18 | 16,51 |
| | 0,4452 | 46,70 | 18,62 | |
| 10 | 0,4525 | 46,20 | 23,40 | |
| | 0,4520 | 46,40 | 21,39 | 23,56 |
| | 0,4446 | 46,00 | 25,89 | |
| 15 | 0,4645 | 45,00 | 34,69 | |
| | 0,4445 | 45,50 | 31,08 | 31,21 |
| | 0,4463 | 45,80 | 27,86 | |
| 20 | 0,4543 | 44,80 | 37,50 | |
| | 0,4545 | 44,55 | 40,02 | 41,98 |
| | 0,4468 | 43,80 | 48,44 | |

Na figura 3 são apresentados os valores médios das tabelas 1 e 2. Nota-se que enquanto pelo método convencional a formação de glicerina aumenta bem lentamente, parecendo até estabilizar; na incentivada por microondas seu crescimento é bem superior e não apresenta, neste intervalo, tendência a estabilizar.

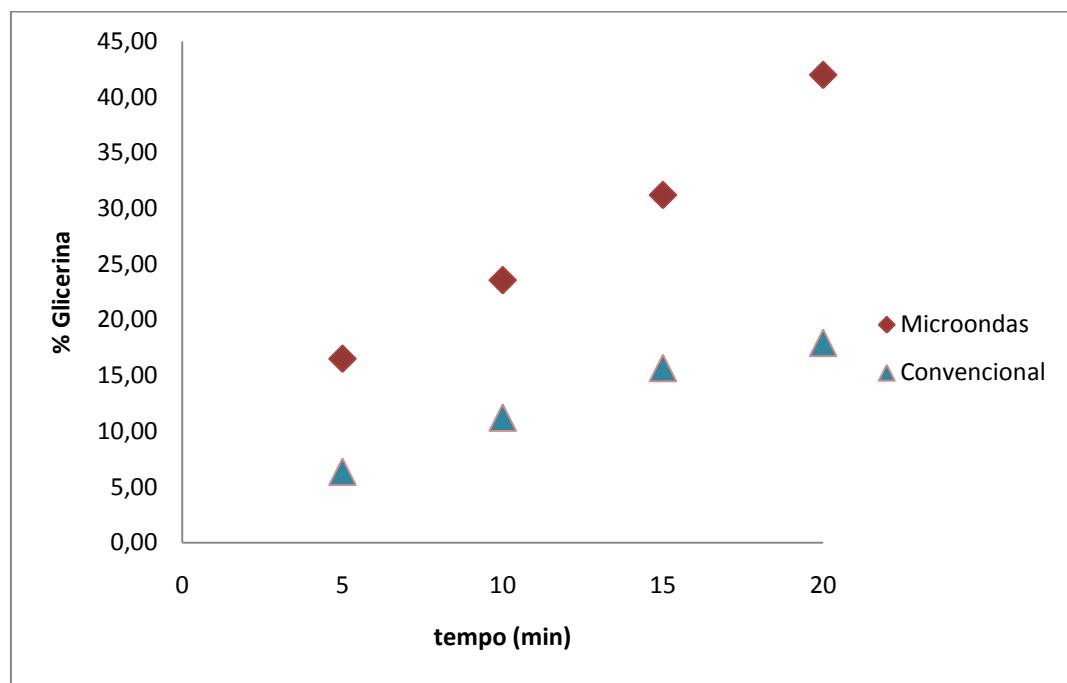


Figura 3 – Formação da glicerina pelo método convencional e incentivada por microondas (valores médios)

Conclusões

O gráfico da figura 3 mostra duas curvas distintas, pois a diferença entre seus pontos supera a soma dos respectivos devios-padrão. Consequentemente, pode-se afirmar que o processo para fabricação do biodiesel por transesterificação ácida incentivada por microondas é superior ao processo convencional da transesterificação alcalina catalisada por metóxido de potássio.

O aumento formação de glicerina obtida, para um mesmo óleo de soja, ao se adotar a catálise ácida incentivada por microondas, justifica um estudo mais profundo deste processo inovador.

Agradecimentos

O autor agradece a colaboração de E. R. de Castro, R. B. do Nascimento, L. F. B. e Silva.

Referências Bibliográficas

- Alexeyev, V. N. (1967) *Qualitative analysis*. Moscow, Mir.
- Alvarez, M. H.; Valdés, H. R.; Acosta, G. B; Martins, L. D; Antunes, C. O. (2008) As microondas como alternativa química. *Diálogos & Ciência, Ano 2, nº7*.
- Assumpção, M. V.; Morita, T. (1968). *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação e purificação*. São Paulo, Edgard Blücher.
- 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 aulas práticas de química orgânica. *Química Nova, Vol. 30, nº 5*, 1369-1373.
- Guarieiro, N. L.; Pinto, C. A.; Aguiar, F. P.; Ribeiro, M. N (2008) Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Química Nova, Vol. 31, nº2*, 10.1590/S0100-40422008000200041.
- Lôbo, P. I.; Ferreira, L. S.; Cruz, S. R. (2009) Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova, Vol. 32, nº6*, 10.1590/S0100-40422009000600044.
- Nüchter, M.; Müller, U.; Ondruschka, B.; Tied, A.; Lautenschläger, W. (2003) Microwave - Assisted Chemical Reactions. *Chem. Eng. Technol. 26, 12*, 10.1002

Portal do Biodiesel. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em junho/2010.

Senise, T. J.; Jermolovicius A. L. (2004) Microwave Chemistry – A fertile field for scientific research and industrial applications. *Journal of Microwaves and Optoelectronics*, **Vol. 3, nº 5**.

Vogel, A. I. (1958) *Elementary Practical Organic Chemistry. Part III: Quantitative Organic Analysis*. USA, Longmans.