

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 lubrificidade, 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.

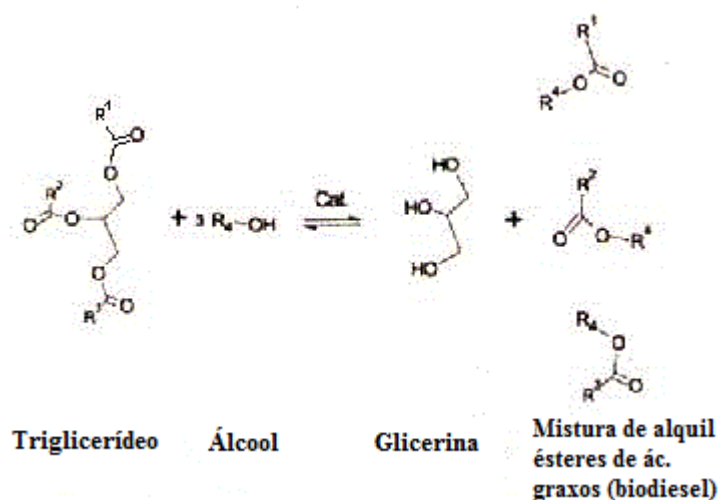


Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos (Lôbo, P. I.; *et. al.*; 2009)

Microondas

A utilização de microondas tem-se mostrado atualmente uma alternativa em sínteses químicas. Como principal vantagem da sua utilização pode-se destacar o aceleração 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.

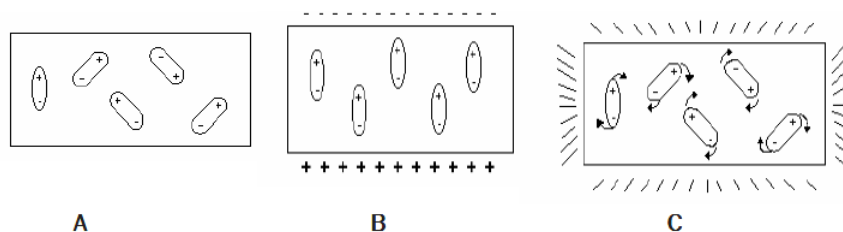


Figura 2 – Mecanismo da transformação da energia (Alvarez, M. H.; *et. al.*; 2008).

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 tiosulfato 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 tiosulfato 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:

$$\%_{\text{GLICERINA}} = \frac{MM_{\text{GL}} \cdot N_{\text{TS}} \cdot (V_{\text{TS BRANCO}} - V_{\text{TS PR}})}{2 \cdot 2 \cdot \text{massa}_{\text{amostra}}}$$

Onde,

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

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

$V_{\text{TS BRANCO}}$ → Volume de tiosulfato de sódio da solução branco (mL)

$V_{\text{TS PR}}$ → Volume de tiosulfato de sódio da solução prova real (mL)

$\text{Massa}_{\text{amostra}}$ → 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	6,44
	0,4601	47,95	5,50	
	0,4445	47,78	7,46	
10	0,4560	47,39	11,22	10,54
	0,4570	47,43	10,78	
	0,4546	47,55	9,62	
15	0,4570	46,94	15,67	15,81
	0,4479	47,00	15,42	
	0,4567	46,88	16,33	
20	0,4545	46,84	16,82	17,97
	0,4645	46,80	16,85	
	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	16,51
	0,4546	47,10	14,18	
	0,4452	46,70	18,62	
10	0,4525	46,20	23,40	23,56
	0,4520	46,40	21,39	
	0,4446	46,00	25,89	
15	0,4645	45,00	34,69	31,21
	0,4445	45,50	31,08	
	0,4463	45,80	27,86	
20	0,4543	44,80	37,50	41,98
	0,4545	44,55	40,02	
	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.

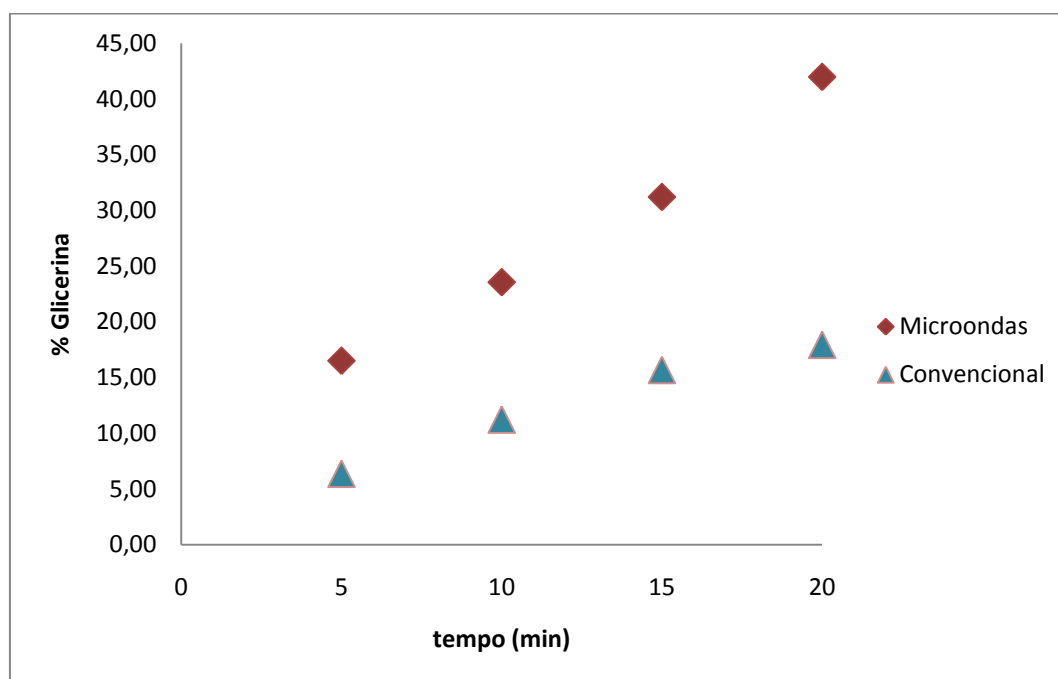


Figura 3 – Formação da glicerina pelo método convencional e incentivada por microondas (valores médios)

Conclusões

O gráfico da figura 3 mostra duas curvas distintas, pois a diferença entre seus pontos supera a soma dos respectivos desvios-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.