

DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA EM REATOR MICRO-ONDAS

Júlia Caroline Ribeiro de Carvalho¹; Giovanni Silva de Oliveira²; Maxwell Gomes da Silva³; Paulo César Messias da Silva⁴; Domingos Fabiano de Santana Souza⁵

^{1,2,3,4,5} *Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química*
jjulia_ribeiro@hotmail.com, giosilva.07@hotmail.com, maxwellgomes16@gmail.com,
paulocesarmessias@gmail.com, domingos.fabiano@gmail.com

Resumo: O diesel, um dos combustíveis derivados do petróleo, é uma das mais nocivas fontes energéticas existentes. Dessa forma, fontes de energias alternativas aos derivados de petróleo vêm sendo constantemente estudadas, destacando-se o biodiesel com uma opção bastante viável. As principais vantagens do biodiesel são a possibilidade de sua obtenção através de diversos óleos vegetais e, ainda, a facilidade de sua produção através de reações simples, como a de transesterificação. Dentre os reatores passíveis de utilização para produção de biodiesel, o do tipo batelada com aquecimento através de micro-ondas se destaca e vem sendo estudado devido a pureza do produto obtido nas reações e, ainda, devido as altas conversões obtidas para condições operacionais amenas. Atrelado a isso, a modelagem a partir de dados experimentais permite que sejam criados modelos que se ajustem ao fenômeno descrito e, ainda, que predigam valores para condições que ainda não foram aplicadas experimentalmente. Dessa forma, o presente trabalho consiste no desenvolvimento do modelo e análise experimental dos resultados obtidos através da reação de transesterificação de ésteres etílicos em um reator batelada utilizando micro-ondas. As variáveis consideradas no modelo foram o tempo reacional e a catálise empregada. Os melhores resultados obtidos foram para uma catálise homogênea e, em virtude disso, o modelo foi elaborado, consequentemente os resultados preditos também levaram em conta somente esse tipo de catálise.

Palavras-chave: Biodiesel, Modelagem, Óleo de Soja, Reator micro-ondas, Transesterificação.

Introdução

O aumento da população registrado atualmente pode ser associado com o desenvolvimento e a crescente necessidade de alguns setores, como o aumento da utilização de combustíveis para os mais diversos fins, desde industriais até domésticos. Os combustíveis mais acessíveis são os fósseis e esse fato tem gerado importantes discussões na área ambiental, visto que tais fontes de energia são muito nocivas e ameaçam a sustentabilidade, devido aos produtos gerados na reação de combustão realizada para obtenção de energia. Por isso, estudos têm sido desenvolvidos na área de combustíveis para criar alternativas de substituição, mesmo que parcialmente, do diesel (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR, 2015).

Uma das alternativas encontradas foi substituir o combustível diesel pelo biodiesel. O biodiesel é um éster alquila de ácidos graxos e é uma

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

boa alternativa, pois tem menores emissões de monóxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e hidrocarbonetos. (BARNARD *et al.*, 2007). Essa possível substituição é impulsionada pelo fato que poucas modificações precisam ser feitas nos automóveis para substituição do diesel pelo biodiesel (JO *et al.*, 2012), além de que tal insumo pode ser obtido através de uma reação simples envolvendo um álcool e um ácido graxo, utilizando catalisadores.

Rotas reacionais para a produção de biodiesel vêm sendo estudadas, uma delas é a de transesterificação. Nesse tipo de reação, ocorre uma aceleração da taxa reacional a partir do aumento da temperatura, acarretando numa diminuição do tempo da reação (PRIAMBODO *et al.*, 2015). O mecanismo reacional de transesterificação encontra-se na figura abaixo.

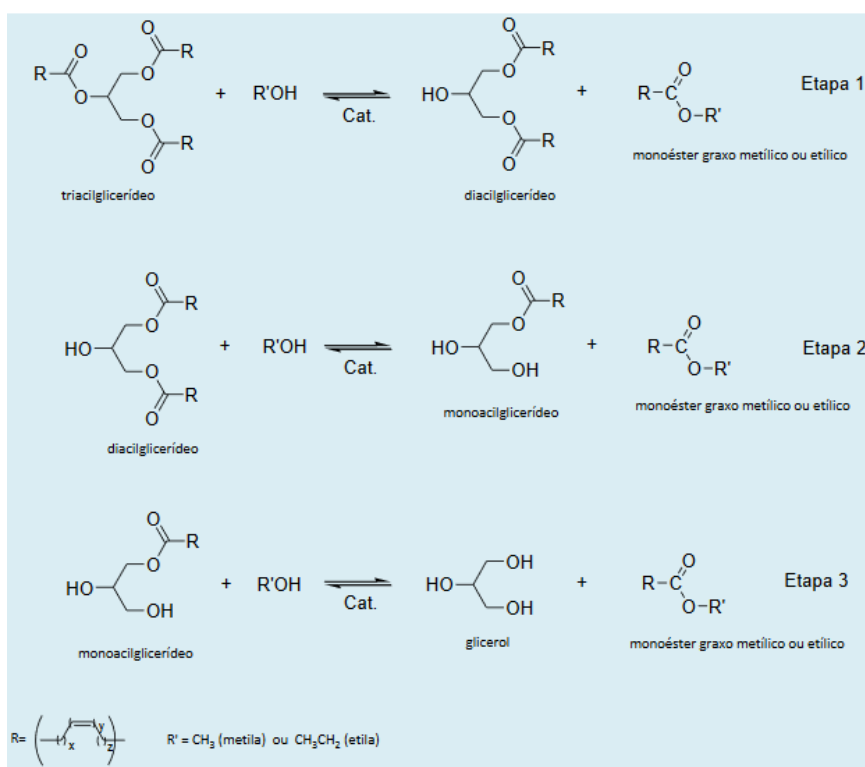


Figura 1: Representação da reação de transesterificação

Fonte: Meneghetti *et al.* (2013).

Outro tema bastante discutido é a utilização da radiação de micro-ondas para aquecimento na reação de transesterificação e os estudos têm se mostrado muito promissores, com resultados envolvendo altos rendimentos, menores velocidades reacionais e condições operacionais mais brandas (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR, 2015).

O estudo cinético da reação de transesterificação para a produção de biodiesel é bastante importante de ser realizado, pois as taxas de

reação são descritas justamente pela cinética. Portanto, a elaboração de um modelo empírico é importante para definir e prever o comportamento experimental.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo para um reator de micro-ondas para produção de biodiesel por transesterificação, a partir do estudo do uso de catálise homogênea e heterogênea para a reação.

Metodologia

Para produção de ésteres de etila, foram utilizados óleo de soja comercial (Soya®), Álcool etílico (C_2H_5OH) Absoluto P.A. (ALPHATEC®), Hidróxido de Potássio (KOH – VETEC) para a catálise homogênea, Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) para a catálise heterogênea.

Com o objetivo de realizar o estudo da reação de transesterificação, representada pela Figura 1, foi montado um sistema constituído de três equipamentos: o reator, o banho termostático e o cromatógrafo gasoso. O reator foi adaptado de um forno micro-ondas doméstico (marca Eletrolux®, modelo MEF28 - 18 L, 220V), de maneira que sua potência foi ajustada para seu nível máximo (1150 W). Um condensador foi acoplado ao reator com o intuito de recuperar vapor de etanol, como também foi inserido um banho termostático (SL152, marca SOLAB) mantendo a temperatura a $10^\circ C$ a fim de minimizar o processo de vaporização desse álcool. Ao final da reação, utilizou-se um cromatógrafo (Shimadzu® 2010) para detectar os ésteres formados. O esquema do sistema encontra-se representado a seguir.

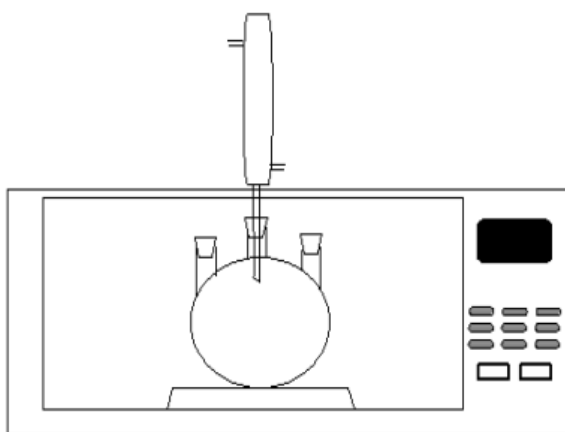


Figura 2: Esquema do sistema composto pelo condensador e pelo reator micro-ondas.

Fonte: Autoria própria.

O experimento teve início adicionando-se o catalisador ao reator junto com o álcool e, posteriormente, foi adicionado o óleo. Vale ressaltar que a proporção molar utilizada de reagentes foi de 6:1, com álcool em excesso de 100% e que a quantidade de catalisador adicionada corresponde a 1% da massa de óleo utilizada.

Foi trabalhado com dois tipos de catálise: homogêneo e heterogêneo. Para o primeiro tipo, realizou-se a solubilização das escamas do Hidróxido de Potássio no álcool. Para o segundo tipo, por sua vez, foi necessário realizar sua ativação, submetendo-o a elevadas temperaturas, seguido de uma moagem e quebra de aglomerados utilizando um almofariz e finalizando com um peneiramento em uma peneira de 400 mesh. Além disso, foram inseridos ao reator 5,0 g de esferas de vidro a fim de promover uma mistura mais efetiva.

Após os procedimentos anteriores, a reação foi iniciada e foram coletadas amostras nos tempos de 3, 6 e 9 minutos, que foram tratadas e levadas para análise no cromatógrafo gasoso para obter dados de rendimento do biodiesel. De porte dos dados experimentais, realizaram-se as etapas de verificação do modelo mais adequado fazendo uso do software Statistica[®] v.7.0 e de estimação da constante cinética da reação através do simulador de processos EMSO[®].

Resultados e Discussão

Os valores de conversão resultantes das análises para as reações descritas na Figura 1 encontram-se na tabela abaixo e, com estes, foram construídas a curva de superfície (representada no Gráfico 1) e o gráfico de pareto, conforme visualizado na Gráfico 2.

	3 min	6 min	9 min
KOH	53%	61,30%	81%
ZnAl₂O₄	13%	23%	35%

Tabela 1: Conversões obtidas em função dos catalisadores homogêneo (KOH) e heterogêneo (ZnAl₂O₄) para cada tempo reacional.

Fonte: Autoria própria.

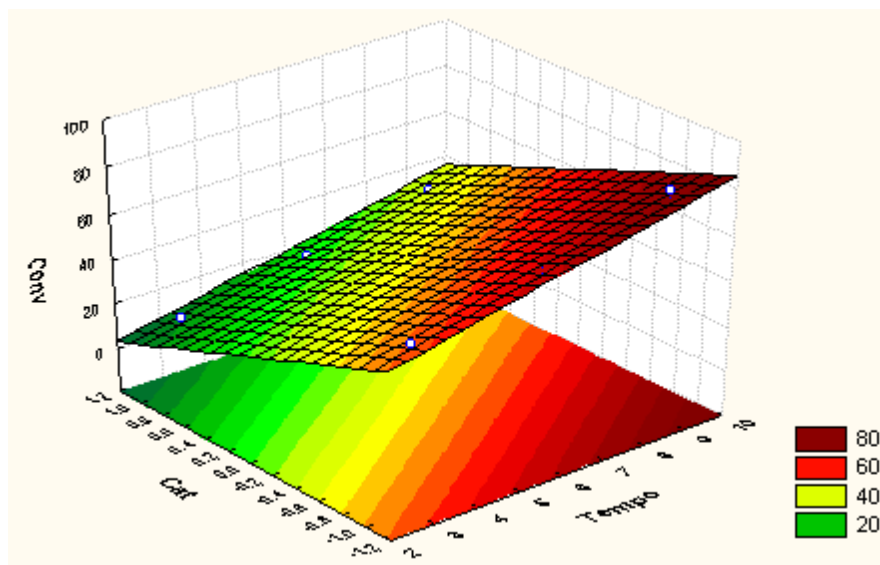


Gráfico 1: Curva de superfície gerada através do software computacional.

Fonte: Autoria própria.

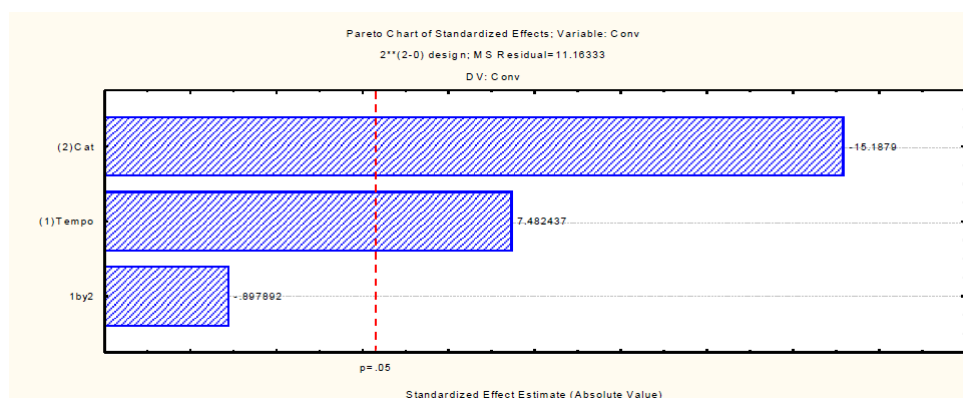


Gráfico 2: Gráfico de pareto, obtido através do software computacional.

Fonte: Autoria própria.

A análise da curva de superfície permite inferir que a conversão máxima obtida foi para o maior tempo reacional (superior a 9 minutos) e para o catalisador do tipo homogêneo, que possui valor “-1”.

A análise do gráfico pareto, por sua vez, indica que a variável de maior influência reacional foi o catalisador. Tal fato confirma os valores obtidos na Tabela 1, uma vez que a diferença de conversão entre os catalisadores para o tempo máximo de reação foi de 46%. A variável tempo também foi considerada no modelo, porém a mesma apresentou, para o conjunto de tempos reacionais empregados, influência inferior ao tipo de catalisador utilizado. CHEN *et al.* (2012) mostraram que o aumento no

tempo de reação pode conduzir a um aumento, porém os tempos experimentais foram superiores ao deste trabalho.

Os valores presentes na Tabela 1 permitiram, ainda, que fosse realizada uma regressão dos dados através do software Statistica[®], gerando os valores presentes na Tabela 2 a seguir.

Variáveis	Média	Desvio Padrão
Peso geral	19.3833	3.490357
Tempo (t)	4.1667	0.538574
Catalisador (Cat)	-20.717	1.319231

Tabela 2: Coeficientes de regressão obtidos através do software computacional.

Fonte: Autoria própria.

Os coeficientes da tabela possibilitaram a obtenção de uma equação, conforme visualizada abaixo, para a conversão (%C) em função do tempo t e do catalisador Cat (sendo o valor “-1” para o catalisador na catálise homogênea e “1” para heterogênea).

$$\%C = 19.3833 + 4.1667 * t - 20.717 * Cat$$

Equação 1: Expressão obtida através da regressão dos dados de conversão em função do catalisador e do tempo de reação.

Fonte: Autoria própria.

Com base no trabalho de YE *et al.* (2016), admitiu-se que a cinética de tal reação apresenta ordem 1 para o óleo de soja e ordem 2 para o etanol, sendo necessário encontrar a constante cinética da reação.

Através do simulador, foi estimado o primeiro valor para $k = 0.02$, cujos resultados não foram satisfatórios. A segunda simulação utilizou $k = 0.01$, cujos resultados se tornaram mais próximos aos dados obtidos. A última simulação realizada aplicou um $k = 0.007$, indicando que a reação ocorreu de forma extremamente lenta. As simulações de número 2 e 3 foram as que mais se aproximaram dos dados experimentais, sendo admitido o valor da constante cinética como a média das constantes obtidas nessas duas simulações ($k = 0.0085$). A comparação entre o experimento e os valores obtidos para as constantes cinéticas encontram-se no gráfico abaixo.

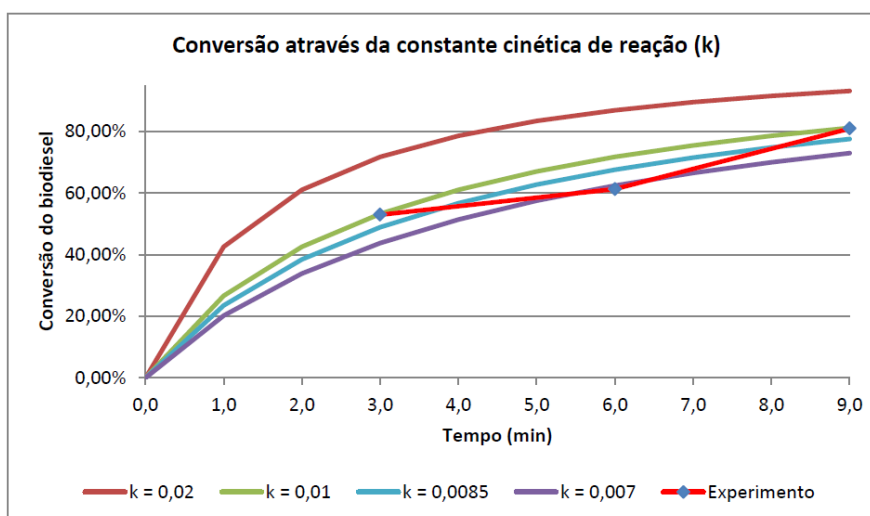


Gráfico 3: Conversão descrita através das constantes cinéticas estimadas.

Fonte: Autoria própria.

A última análise realizada diz respeito ao tempo de reação e, segundo CHEN *et al.* (2012), um aumento do tempo reacional pode condicionar um aumento no rendimento do biodiesel. De posse do modelo que relaciona a influência entre os tempos reacionais e os catalisadores, foram estimadas as conversões para tempos reacionais superiores aos aplicados no planejamento experimental utilizando catálise homogênea. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tempo de reação (min)	Conversão máxima (%)
15	88.0
30	96.7
60	99.7

Tabela 3: Conversões estimadas para tempos de reação distintos, com razão molar álcool:óleo igual a 6:1.

Fonte: Autoria própria.

Através da análise dos dados obtidos, é perceptível que os dados de conversão tendem ao estado estacionário a partir dos 60 minutos de reação e que, a partir de 30 minutos, os resultados obtidos já são extremamente satisfatórios.

Conclusões

Diante dos resultados expostos, foi possível concluir que, para tempos reacionais curtos, a variável de maior influência na conversão é o tipo de catálise empregada. Os resultados de conversão mais satisfatórios foram obtidos quando a reação foi submetida a catálise homogênea em detrimento da catálise heterogênea, possibilitando que o modelo

construído tivesse como base os dados obtidos empregando catálise com KOH.

No que diz respeito ao modelo cinético, o valor estimado da constante cinética ($k = 0.0085$) proporcionou a análise da influência do tempo na conversão de biodiesel e, com isso, pode-se concluir que o aumento do tempo reacional favorece a conversão do biodiesel até que seja atingido o estado estacionário.

Referências

BARNARD, T. M. et al. **Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating.** Energy & Fuels, v.21, p.1777-1781, 2007.

CHEN, K-S *et al.* **Improving biodiesel yields from waste cooking oil by using sodium methoxide and a microwave heating system.** Energy, v.38, p. 151-156, 2012.

JO, H. J. *et al.* **A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production.** Fuel, v.93, p.373-380, 2012.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. **A reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** P. 63-73. In: **Revista Virtual de Química.** ISSN Impresso: 1984-6835. Rio de Janeiro, Editora da RVq, 2013.

Disponível em:
<<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2018.

PRIAMBODO, R. et al. **Novel Technology for Bio-diesel Production from Cooking and Waste Cooking Oil by Microwave Irradiation.** Energy Procedia, v.75, p.84-91, 2015. ISSN 1876-6102.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. **Investigation on biodiesel production from cotton seed oil using microwave irradiated transesterification process.** Environmental Progress & Sustainable Energy, v.34, p.1229-1235, 2015.

YE, W. *et al.* **Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst.** Fuel, v.180, p. 574-579, 2016.