

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ULTRASSOM NA PRESENÇA DE COSSOLVENTE

Karina Yukari Nakamura¹, Luís Fernando Novazzi²

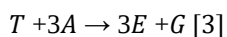
^{1,2} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI

karina.yuka@hotmail.com | lnovazzi@fei.edu.br

Resumo: Este projeto visa o estudo da produção do biodiesel a partir de metanol e óleo de soja por catálise homogênea, em meio básico, com a reação de transesterificação sendo realizada em batelada, com ultrassom, na presença de cossolventes a fim de melhorar a miscibilidade do meio reacional. Os ensaios iniciais, ainda sem a presença de cossolvente, foram realizados em proporções molares óleo / álcool de 1:3, 1:6 e 1:9 e na temperatura de 30 °C. O grau de conversão da reação foi determinado pela quantidade de ésteres metílicos formados, usando-se cromatografia gasosa. Os resultados preliminares mostraram que o excesso de metanol favorece a reação de transesterificação, sendo que na proporção de 1:9 obteve-se um grau de conversão de 31,58%.

1. Introdução

O biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis, numa reação de transesterificação, sendo biodegradável e não tóxico [2]. A transesterificação consiste numa reação entre um álcool de cadeia curta (A) com uma matéria-prima graxa, o triacilglicerol (T), formando ésteres (E) e glicerol (G), como indicado a seguir [3].



Essa reação pode ser catalisada por ácidos, bases ou ser conduzida em meio enzimático. Uma das limitações da transesterificação é a baixa miscibilidade entre o álcool e o óleo, o que resulta em resistência ao transporte entre os reagentes, levando-se a uma velocidade de reação mais lenta [1].

Nesse projeto propõe-se como objetivo geral estudar a produção de biodiesel por ultrassom, de modo a promover cavitação no sistema, com o intuito de melhorar a transesterificação. Esses ensaios deverão ajudar a avaliar a influência da relação molar entre o álcool e o óleo e o efeito da temperatura sobre o grau de conversão da reação.

2. Metodologia

O processo de produção do biodiesel foi realizado em batelada, conforme o esquema ilustrado na Figura 1. Um tubo de ensaio de 50 mL contendo a mistura reacional foi mergulhado num banho de ultrassom (UNIQUE Ultracleaner 1600A), com ensaios a 20, 30 e 40 °C. Até o momento foi realizado o ensaio a 30 °C.



Figura 1 – Produção em batelada de biodiesel

Foram realizados experimentos variando-se a relação molar óleo / metanol entre 1:3, 1:6 e 1:9. Uma massa de 7 g de óleo de soja foi colocada dentro do tubo de ensaio, sob temperatura controlada. Em seguida foi adicionada o metanol em proporção molar adequada, contendo 0,7% em massa de KOH em relação ao óleo. O ultrassom foi acionado e a deixou-se reagindo por 30 minutos.

Após essa etapa, a mistura reacional foi transferida para um tubo Falcom contendo solução de HCl a 2 M, com o intuito de neutralizar o catalisador básico e parar a reação. A mistura foi então centrifugada, a fim de separar o glicerol dos ésteres formados.

A análise do grau de conversão de biodiesel das amostras de ésteres metílicos foi realizada por meio de cromatografia gasosa e a concentração mássica $\rho_{E,j}$ de cada éster j presente nas amostras, foi calculada pela Equação 1, em unidades de mg/ml ou g/L. Nessa expressão, ρ_E é a concentração mássica do éster puro (800 mg/ml), $\rho_{amostra}$ é a concentração da amostra usada na injeção (2 mg/ml), a_j coeficiente angular de cada curva padrão do j -ésimo éster e $A_{pico,j}$ é a área de cada pico reconhecido na cromatografia.

$$\rho_{E,j} = \frac{\rho_E}{\rho_{amostra}} a_j A_{pico,j} \quad (1)$$

Através dos resultados da Equação 1 e da massa molar M_j de cada éster presente na amostra, foi calculada a concentração molar $C_{E,j}$ de cada éster presente nas amostras pela Equação 2, em mol/L.

$$C_{E,j} = \frac{\rho_{E,j}}{M_j} \quad (2)$$

O número de mols total de ésteres N_E obtida no processo batelada, pode ser calculada pela Equação 3, na qual f é a fração volumétrica correspondente à fase leve no separador, V_0 é o volume inicial do sistema e

$\sum c_{E,j}$ representa a concentração molar total dos diferentes ésteres metílicos produzidos.

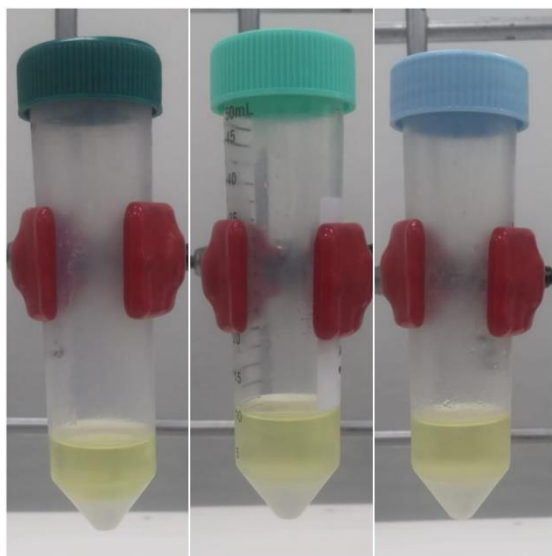
$$N_E = f V_0 \sum c_{E,j} \quad (3)$$

Considerando que a proporção estequiométrica entre o óleo de soja e o metanol é de 1 para 3 e que o óleo é o reagente limitante, determina-se o grau de conversão X através da Equação 4, na qual $N_{T,0}$ simboliza o número de mols de óleo de soja alimentada.

$$X = \frac{N_E}{3N_{T,0}} \quad (4)$$

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentadas fotos dos tubos Falcom depois da centrifugação, para as proporções óleo / metanol de 1:3, 1:6 e 1:9. Vê-se claramente a separação de fases, com o meio rico em glicerol constituindo a fase pesada (inferior), e os ésteres metílicos formados presentes na fase leve (superior). As fotos também revelam um leve turvamento branco no meio, o que está ligado à presença de sabão. A reação de saponificação é indesejada nesse sistema reacional, mas acaba acontecendo por conta da presença do KOH, que é uma base forte.



(a) 1:3 (b) 1:6 (c) 1:9

Figura 1 – Ensaios a 30 °C

Os volumes de fase leve (L) e pesada (P) foram medidos, de modo a se calcular a fração f de fase leve em relação ao total. Os valores calculados dessa fração aparecem na Tabela 1, em função da proporção molar óleo / metanol usada nos ensaios. Pode-se observar que os valores de f foram próximos entre si, o que indica que a quantidade de metanol não teve grande influência na separação de fases.

Tabela 1 – Fração de leve em função da proporção de metanol (30 °C)

	1:3	1:6	1:9
(3) f	0,868	0,801	0,771

Os graus de conversão X são indicados na Tabela 2, para as reações conduzidas a 30 °C. Esses dados mostram que o excesso de metanol leva a um maior grau de conversão, de modo que na proporção 1:9 chega-se a um X de 31,58%. Isso é justificado pelo efeito solvente do excesso de metanol no meio reacional. Assim, o uso de um cossolvente teria potencial interessante para aplicação.

Tabela 2 – Graus de conversão

	1:3	1:6	1:9
$X / (\%)$	2,36	21,11	31,58

Como pode-se observar, a conversão aumentou conforme a proporção molar óleo/álcool, o que mostra que o uso de proporção estequiométrica (1:3) leva a baixa conversão.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos conclui-se que a conversão foi melhorando conforme aumentou o excesso de álcool em relação ao óleo. Como próximas etapas do projeto, pretende-se estudar a conversão para as demais temperaturas, assim como a influência do cossolvente e a eficiência do uso do ultrassom sobre a formação de ésteres metílicos e estudar a cinética.

5. Referências

- [1] KELKAR, M.A.; GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v.15, p.188-194, 2008
- [2] KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**, 2007
- [3] TORTOLA, D.S et al. Reação de transesterificação do óleo de girasol e etanol para a produção de biodiesel em microrreatores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2015, Campinas. Anais eletrônicos... Campinas: Documentar, 2015. p. 19-22

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer todo o apoio institucional do Centro Universitário da FEI.

¹ Aluna de IC do Centro Universitário FEI. Projeto com vigência de 08/19 a 06/19.