

Esterificação de Óleo Residual por Processo Sonoquímico em Rota Etílica

SANTOS¹, Francisco F. P.; MATOS¹, Leonardo J. B. L.;; CARTAXO¹, Samuel J. M.; RODRIGUES², Sueli; FERNANDES¹, Fabiano A. N.; DIAS³ Fernando P..

¹Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos, Universidade Federal do Ceará, Campus Universitário do Pici, Bloco 709, 60455-760, Fortaleza/CE. pinheiro_santos@yahoo.com.br

²Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Campus Universitário do Pici, Bloco 858, Fortaleza, CE.

³Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial – NUTEC Rua professor Rômulo Proença, S/Nº Campus do Pici, Fortaleza/CE.

Resumo

O efeito da ação sonoquímica sobre as reações vem a favorecer a esterificação de óleos e gorduras, produzindo ésteres mediante baixas concentrações de catalisador, sem aquecimento reacional e em tempo relativamente curto acarretando, portanto, economia de energia e reagentes. Estudou-se a cinética reacional e a influência da variação da concentração de catalisador e razão molar óleo:etanol. Através do estudo foi possível verificar a ação do ultra-som, como facilitador da interação entre os reagentes envolvidos no processo, tendo por consequência melhores rendimentos.

Palavras chave: Esterificação, Sonoquímica, Óleo residual de côco.

1 Introdução

O Brasil, buscando ser um país de referência na produção de combustíveis renováveis, criou o programa do biodiesel, o qual obriga que no ano de 2008, seja adicionado 2% de biodiesel ao diesel mineral. O biodiesel pode ser produzido através de reações de esterificação, transesterificação ou craqueamento, utilizando no meio reacional, álcool de cadeia curta e um catalisador, sendo este: ácido, básico ou enzimático. A produção do biodiesel neste caso específico, dar-se-á através do processo de esterificação de óleos residuais da indústria do leite de côco de praia por processo sonoquímico. A reação de esterificação, que consiste na formação de um éster pela união de um álcool e um ácido, é reversível, tendo como subproduto a água, principal efluente deste processo. A utilização de ondas de baixa frequência tem sido de grande sucesso para as reações químicas, pois favorece uma maior interação entre as fases tornando a reação mais fácil, consequentemente maior rendimento e em menor tempo, tornando o uso do ultra-som um grande aliado para a produção de biodiesel.

Barboza *et al.*¹ concluíram que a utilização do ultra-som em reações químicas possui várias vantagens tais como: redução do tempo de reação, redução da quantidade de reagentes, aumento de rendimento, seletividade e favorecimento de reações que normalmente não ocorrem em condições normais.

A descoberta do ultra-som ocorreu em 1880 por Curie estudando o efeito piezoelétrico³. Thornycroft e Barnaby em 1894 observaram que na propulsão de mísseis

lançados pelo destróier uma fonte de vibração era gerada causando implosão de bolhas e cavidades na água ^{4,5}. Essa vibração ficou conhecida como cavitação.

A origem da cavitação se deve ao fato de que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade. Durante a etapa de compressão estes gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento efetivo da cavidade. A cavidade ao atingir um tamanho crítico implodi-se, liberando grande quantidade de calor e pressão num curto período de tempo e em pontos localizados no líquido (Figura1).

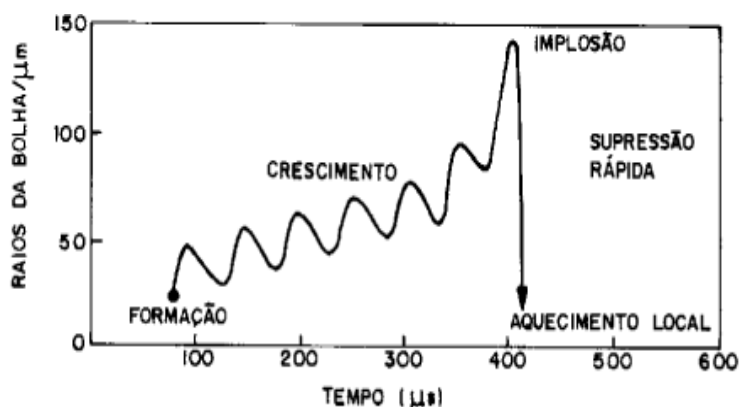


Figura1 Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultra-som.

Como o processo usando ultra-som demanda menores quantidades de etanol, a torre de recuperação de etanol será menor, economizando energia e menor espaço físico na planta como um todo.

Objetivando-se obter um combustível “verde”, optou-se pela utilização do álcool etílico como reagente. Foram realizadas modificações na síntese produtiva através das variações das concentrações do catalisador, excessos estequiométricos e tempos reacionais. Também, realizou-se análises de amostras, para controle e monitoramento do processo de produção do biodiesel, para o conhecimento da cinética reacional e caracterização do processo, todos os índices de acidez do trabalho foram obtidos segundo metodologia recomendada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo); método Ca 5-40 AOCS.

2 Materiais e Métodos

2.1 Ultra-som

O reator foi preparado na presença de um banho ultrasônico da marca Unique e modelo Ultra Cleaner 1400, para reação sonoquímica, equipado com transdutores no fundo do tanque, operado a uma potência de 60W (o aproveitamento da energia gerada pelo banho para a reação é em torno de 40%) e frequência de 40KHz. A eficiência de transferência de energia é em regra dependente da frequência de operação, arranjo dos transdutores e da forma do reator empregado. Com o uso de detergente, a tensão

superficial é reduzida, facilitando a propagação do ultra-som e produzindo melhor cavitação, para isso utilizou-se 0,2% v/v de detergente³. O banho tem dimensões de 25cm X 15cm X 15cm. A foto do banho ultrassônico é mostrado na Figura 2.

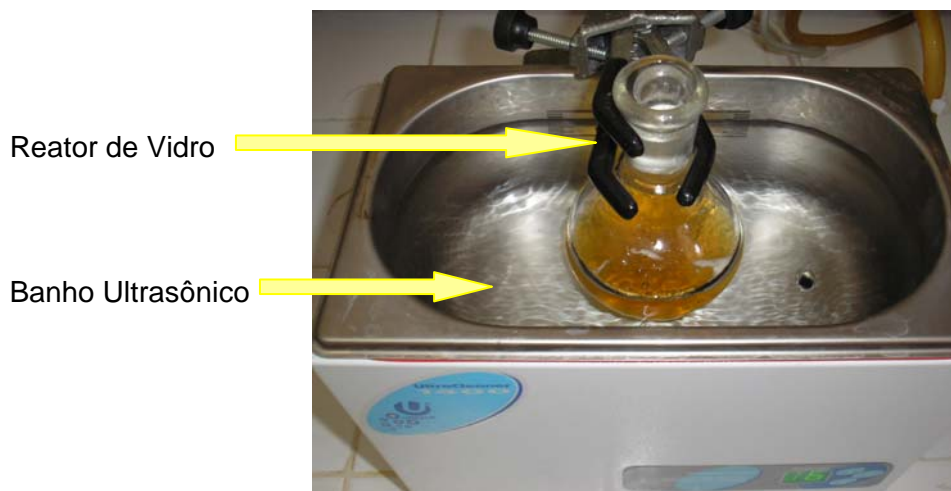


Figura 2. Foto do reator sonoquímico.

2.2 Metodologia

Os experimentos foram realizados com óleo residual de côco, gentilmente cedido Ducôco localizado no município de Itapipoca/CE. Inicialmente, o óleo residual, por possuir características inerentes a sua origem, passou por processo de filtragem para a remoção de partículas sólidas. As reações de esterificação foram realizadas nas razões molares (etanol:óleo) 4:1 e 8:1 sob aplicação de ultra-som. A quantidade de catalisador H_2SO_4 utilizada nas corridas foram de 1; 4 e 7%.

Utilizou-se um aparelho de ultra-som de bancada (Ultra cleaner 1400) com potência de 60 W e frequência de 40 kHz. As corridas com ultra-som foram realizadas por um período de 60 minutos. Em períodos determinados (1,5,10,20,30,40 e 60 minutos), foram retiradas alíquotas para análise. No tempo zero, foram registrados os dados das variáveis estudadas equivalentes aos reagentes não-reagidos.

Após o período de reação, as fases álcool e biodiesel foram separadas, o biodiesel foi desumidificado e em seguida analisado em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo QP5050 com espectro de massa (CGMS) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). Para análise, as amostras eram diluídas em hexano antes da injeção no CG. A programação de temperatura no CGMS foi de 30°C a 300°C e foi utilizado uma coluna empacotada tipo OV-5 (30 m x 0,25 mm ID X 0,25 μ m filme) para separação dos componentes, e hélio foi utilizado como gás de arraste. O fluxo utilizado na coluna foi de 1.0 mL/min Um computador foi utilizado para aquisição dos dados do CGMS.

3 Resultados e Discussão

Foi possível verificar a cinética reacional através do decaimento do Índice de Acidez em função do tempo e da conversão do ácido graxo em biodiesel sob diferentes condições

de razão molar e concentração de catalisador. Com isso discutiu-se os efeitos do catalisador e das razões molares.

Efeito do catalisador:

A presença do catalisador teve um efeito positivo em todas as corridas experimentais, atingindo níveis de conversões maiores ao longo do tempo como mostra a Fig.3. Comparando as reações com razão molar 8:1 com catalisador a 1% e 4:1 com 4% de catalisador ao final do tempo reacional a conversão foi maior para a reação com maior quantidade de catalisador. Considerando maiores custos com a separação do metanol em excesso, o aumento na quantidade de catalisador para obtenção da maior produção de biodiesel parece ser uma opção vantajosa.

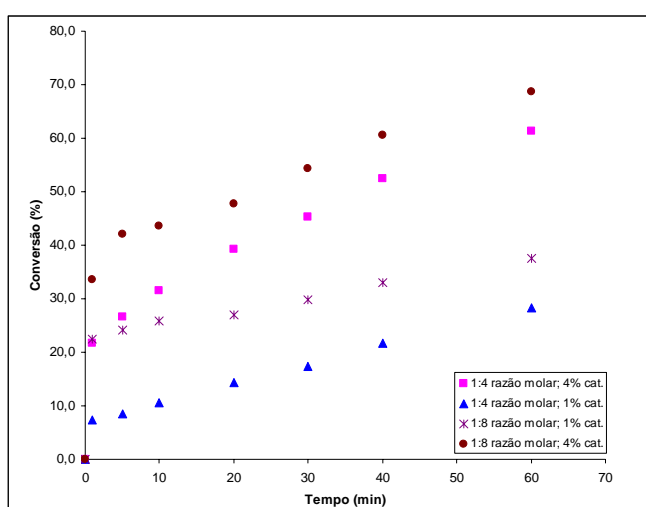


Figura3. Efeito do catalisador (1% e 4%(m/m)) para as duas razões molares estudadas.

Efeito da razão molar:

A reação foi realizada por um período de 60 minutos; em tempos superiores o aumento da conversão deixa de ser significativo. O etanol, por possuir uma cadeia maior que o metanol, faz com que a reação de esterificação torne-se mais difícil, por isso, o estudo foi realizado em altas razões molares etanol:óleo. Na figura 4, vemos o efeito da razão molar álcool:óleo 8:1 e 4:1, onde podemos constatar que a variação da razão molar não leva a diferenças tão expressivas de conversão.

Comparativo das reações com ultra-som vs. sem ultra-som

Através do gráfico 3D gerado no software STATISTICA v7.0 podemos verificar qual a condição ótima para maior conversão.

Para o alcance de um ótimo reacional com menores quantidades de etanol e catalisador, observou-se na região com o vermelho mais intenso, a representação das conversões máximas. O quadrado no plano XY (Figura 6) indica o local estudado para um ótimo reacional, a partir da equação gerada pelo programa que coloca a conversão (Z) em função da razão molar (X) e concentração de catalisador(Y).

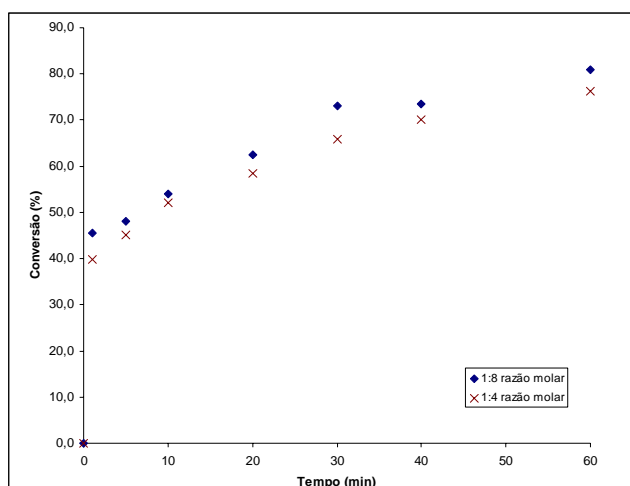


Figura 4. Efeito da razão molar (etanol: ác. graxos) com catalisador H_2SO_4 a 7% (m/m)

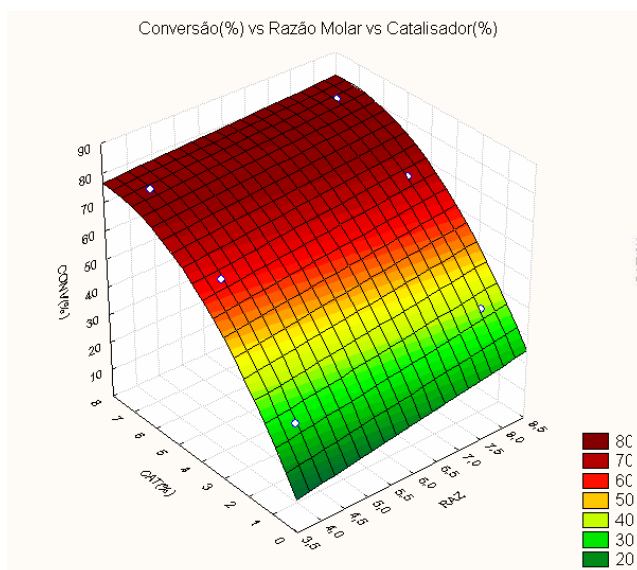


Figura 5. Gráfico de superfície para o planejamento representado pelos fatores

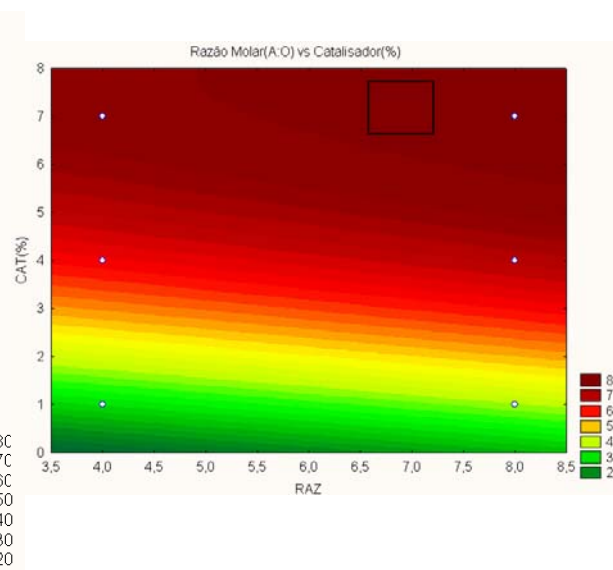


Figura 6. Projeção da superfície no plano XY experimental não fatorial.

Utilizou-se a razão molar de 7,1:1 e quantidade de catalisador de (7,6% m/m) o que indica uma conversão calculada de 80,38%, experimentalmente com ultra-som o resultado obtido foi de 76,40 % para uma hora de reação (Figura 7) e de 64,19% sem ultra-som. Ao final de 80 minutos a diferença entre as duas corridas ficou em 13,56% de conversão, o que confirma a eficiência de mistura com ultra-som melhorando a miscibilidade do álcool no óleo. O biodiesel da reação foi levado ao cromatógrafo a gás e identificado os componentes de acordo com a Figura 8

A análise cromatográfica indicou teores de ésteres acima de 85% o que corresponde aos experimentos realizados.

4 Conclusão e Perspectivas

O uso do ultra-som para a reação de esterificação de ácidos graxos propiciou altas conversões em tempos relativamente curtos. Através do presente trabalho foi possível

verificar um ótimo reacional de 82,03% de conversão para o ácido graxo a biodiesel e a partir disso comparar com uma reação sem ultra-som. Logo o processo sonoquímico para a obtenção de biodiesel por esterificação evidencia-se como ferramenta importantíssima no que se refere às reações com menores quantidades de álcool e menor período de tempo.

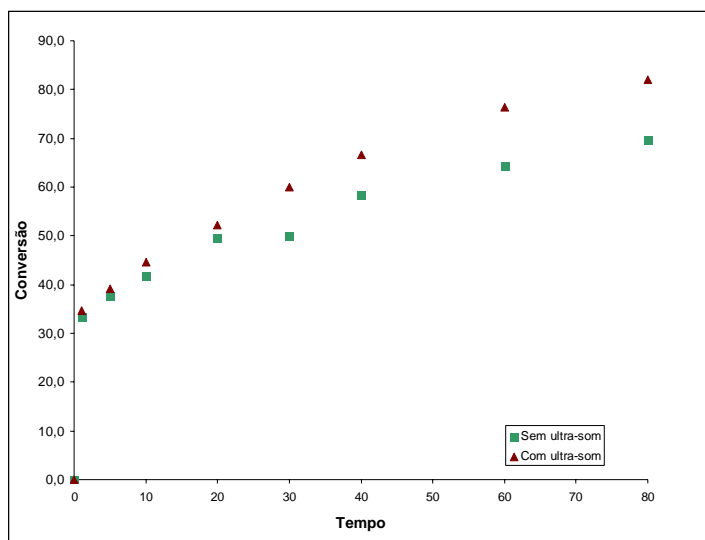


Figura7. Comparativo entre as corridas com ultra-som e sem ultra-som

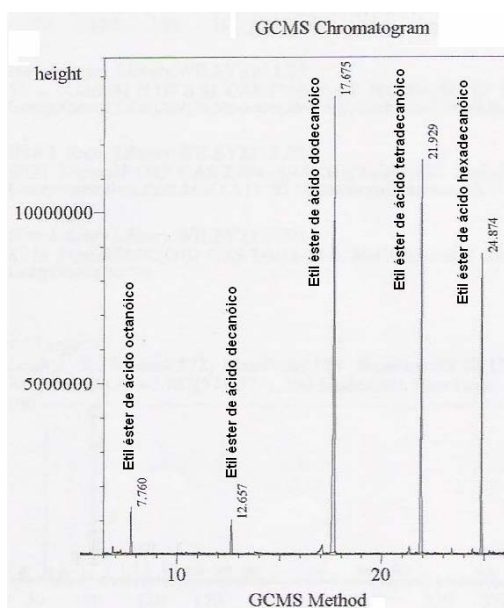


Figura 8: Perfil dos ésteres etílicos dos ácidos graxos do óleo de côco residual.

5 Referências Bibliográficas

1. BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A.; Ultra-som(I): Influência do Ultra-som na Química, *Química. Nova*, v.15, ed. 4, 1992.
2. 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. 14 , ed. 6 , 2007.
3. NASCENTES, C. C., et al. Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimization Conditions, *J. Braz. Chem. Soc.*, v.12, ed. 1, 2001.
4. SUSLICK, K. S., The Chemical Effects Of Ultrasound, *Scientific American*, v. 80,1989.
5. SUSLICK, K. S.; *Yearbook of Science and the Future*, Chicago, Encyclopedia Britannia, 1994.