

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS OLEICO E ESTEÁRICO USANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL E COM MICROONDAS

AUTORES:

Márcio Cleivo de Moraes Souza¹, Luiz Di Souza²

INSTITUIÇÃO:

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS OLEICO E ESTEÁRICO USANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL E COM MICROONDAS

Abstract

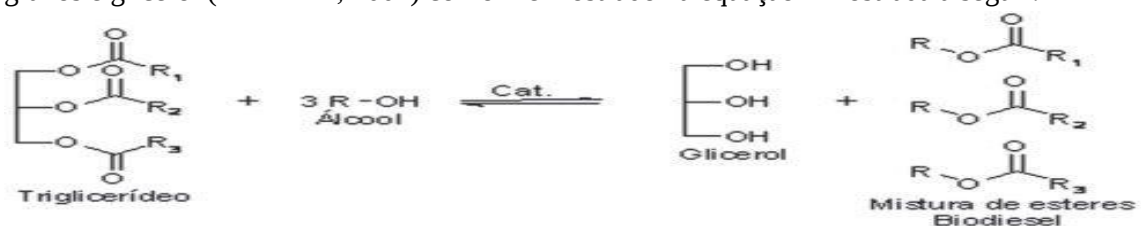
Today's society is increasingly dependent on fossil fuels derived from oil, and they are of vital importance in the economic sector of a developing country to meet the energy demand of these sectors. An alternative to minimize these problems is the use of oils for the synthesis of alternative fuels biodiesels. However, the conventional transesterification reactions to obtain it are still slow, expensive and produce effluents polluting the environment, so it is necessary to develop techniques, reagents and equipment that make them faster and more environmentally friendly. Faced with this problem, this study aims to evaluate the performance of esterification of oleic and stearic acid reactions for the production of biodiesel via conventional heating and microwaves. The methodology consists in obtaining biodiesel from the oil, stearic and oleic via catalyzed esterification reaction with H_2SO_4 traditional catalyst molar ratio of 1: 3, 1: 6, 1:12, 1:24 oil / alcohol, % of the catalysts were 0.5, 1, 2, 3 and 4%, the reaction was conducted for times of 2, 4, 6 and 8 hours, the temperature being kept constant at 65 °C for as oleic acid and stearic acid to 70 °C. The same conditions were used for the method with microwaves unless the potential of the microwaves that was 500 W and the reaction time were 1, 2, 4 and 6 minutes. From the results, it was observed that the best agreement occurred with an acid catalyst (H_2SO_4), both as oleic acid to stearic the best yield obtained with oleic acid was 52% and 94% conversion, using the method microwaves for a time of 6 minutes. Since the conventional method, the yield was only 32% for 2 hours of reaction. The yield obtained with the stearic acid was 22% in the microwave for a time of 6 minutes and the conventional method for 2 hours. The amounts of catalysts not much influence the yield and microwave significantly increases the yield and reduces the reaction time.

Keywords: Fatty acids, esterification, microwave, biodiesels

Introdução

Os combustíveis fósseis são de vital importância no setor econômico de um país em desenvolvimento e a sociedade atual esta cada vez mais dependente destes combustíveis derivados do petróleo. Porém eles são um dos maiores responsáveis pelo crescimento da poluição atmosférica, pelo aumento da temperatura média da terra (efeito estufa) e pela poluição dos mares e oceanos, dentre outros efeitos que vem causando problemas ambientais como a destruição da nossa fauna e da flora o efeito estufa e a destruição das calotas polares (RINALDI, 2007). Uma alternativa para minimizar estes efeitos causados pelos combustíveis fósseis não renováveis é sintetizar um combustível alternativo, menos poluente e renovável, o biodiesel, obtido de óleos proveniente da gordura animal ou vegetal através das reações de transesterificação destes óleos.

A reação de obtenção do biodiesel tradicional consiste numa reação na qual um triglicerídeo é transformado em éster, através da reação dos grupos hidroxilas dos triglicerídeos com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (RINALDI, 2007) conforme mostrado na equação 1 mostrada a seguir.



Porém esta reação é considerada lenta, o que torna o processo demorado, sendo que uma alternativa para diminuir o tempo de reação é a utilização de catalisadores para acelerar o processo. Os fatores que influenciam na velocidade da reação são o tamanho e a estrutura (presença e posição de duplas ligações) dos radicais (R1, R2 e R3) presentes no triglicirídeo. Assim, a presença de vários ácidos graxos diferentes torna difícil o estudo teórico dessas reações, por dificultar a identificação de qual fator está sendo o principal responsável pela mudança registrada na velocidade de reação. Portanto a utilização de ácidos graxos puros, como por exemplo os ácidos oleico e esteárico, é mais indicado para estudos teóricos. É necessário também analisar outras variáveis como os métodos de síntese (convencional, micro-ondas, ultrason...) e as condições de síntese como tempo de reação, tipo e quantidade de catalizador, temperatura de síntese etc..

Micro-ondas são uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente. A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. A mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, faz com que estas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e o calor é rapidamente e homogeneamente gerado, devido ao atrito molecular. A irradiação de micro-ondas acelera a reação química, elevando o rendimento dos produtos que são alcançados dentro de um curto espaço de tempo (AZCAN 2007). Esta propriedade resulta em tempos de processamento mais curtos, maior rendimento do produto final e usualmente em uma qualidade superior do produto comparado ao obtido com técnicas convencionais de processamento (HAMAMOTO, 2011).

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura. Ele é obtido à partir da hidrólise de gordura animais e de certos óleos vegetais. No óleo de oliva (Azeite) a sua concentração chega a ser acima de 70 %, mas, também, está presente em alta concentração no óleo de semente de uva, óleo de Canola, óleo de Girassol, óleo de Soja e em animais marinhos como o tubarão e o bacalhau. (MENDES, 2012) Suas principais propriedades são descritas no Quadro 1.

Quadro 1: Propriedades Físico-Químicas do Ácido Oleico

ÁCIDO OLEICO	
Nome (IUPAC)	Ácido (9Z) – 9-octadecenóico
Número de CAS	112-80-1
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{34}O_2$
Massa Molar	282,4614 g/mol
Aparência	Amarelo descorado ou amarelo acastanhado; Líquido oleoso com odor semelhante à um toucinho.
Densidade	0,895 g/ml
Ponto de Fusão	13–14°C (286 K)
Ponto de Ebulição	360°C (633 K)
Solubilidade em Água	Insolúvel em água

Fonte: (ÁCIDO OLÉICO, 2008).

O ácido esteárico ocorre na natureza como um glicerídeo em sebo e em outros óleos e gorduras animais, como também em alguns óleos vegetais. É preparado sinteticamente por hidrogenação dos ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras, animal ou vegetal, recebendo o nome de estearina. Este ácido graxo na temperatura ambiente apresenta alguns aspectos: Massa sólida, de cor branca ou fracamente amarelada, de aspecto lustroso, de odor e sabor fracos, semelhantes ao do

sebo. O ácido esteárico pode ser empregado em diversas áreas, atuando como lubrificante e desmoldante nas indústrias de plástico e cerâmica.

Quadro 2: Propriedades Físico-Químicas do Ácido Esteárico

ÁCIDO ESTEÁRICO	
Nome (IUPAC)	Ácido Octadecanóico
Número de CAS	57-11-4
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{36}O_2$
Massa Molar	284,4614 g/mol
Aparência	Sólido branco cristalino.
Densidade	0,847 g/ml
Acidez	198 – 205 mg KOH/g
Ponto de Fusão	60–65°C (333 - 338K)
Ponto de Ebulição	376°C (649 K)
Solubilidade em Água	Insolúvel em água

Diante da necessidade de obter-se combustível limpo e renovável no menor tempo e com os maiores rendimentos possíveis, com as demais condições constantes, este trabalho teve por objetivo verificar entre os métodos tradicional e com uso de micro-ondas, qual o mais eficiente, na esterificação dos ácidos e esteárico (os quais apresentam como diferença a presença da dupla ligação no carbono 9 do ácido oleico) usando catalisadores ácido e básico tradicionais.

Metodologia**Materiais**

Os materiais usados foram balão de fundo chato, condensador, funil de decantação, funil de vidro, becker, pipeta volumétrica, balança analítica aquecedor elétrico com agitação e os reagentes foram metanol, ácido sulfúrico, hidróxido de potássio e ácido oleico, todos padrão PA. Para a realização da síntese com microndas utilizou-se um forno de microondas do tipo START SYNTH microwave synthesis labstation.

Os biodieseis foram sintetizados seguindo-se a sequencia:

1. Colocou-se os ácidos em um balão de reação agitando constantemente.
2. Misturou-se nas proporções adequadas e a parte, o metanol com o catalisador agitando constantemente.
3. Adicionou-se a mistura ao balão de reação onde se encontrava os ácidos, mantendo a agitação constante, pelo tempo e temperatura pré-determinados.
4. Ao término da reação resfriou-se e transferiu-se a mistura para um funil de decantação mantendo-o em repouso durante 24 horas. A fase mais densa (embaixo) foi a glicerina e a menos densa (encima) foi o biodiesel.
5. Separou-se a glicerina abrindo lentamente a torneira do funil de decantação, restando apenas no funil o biodiesel.
6. Lavou-se o biodiesel com água morna em abundancia por varias vezes. O controle deste processo é realizado por meio do pH da água residual, quando o pH torna-se ácido (ocorre a viragem na cor do indicador fenoftaleína de rosa para incolor) o processo é finalizado.
7. Secou-se o biodiesel em estufa a 100 °C para eliminar a água residual e resíduos da reação.

Os catalisadores usados foram o KOH e o H_2SO_4 nas razões molares de 1:3, 1:6, 1:12 e 1:24 de óleo/álcool. A % dos catalisadores foram de 0,5, 1, 2, 3 e 4 % em relação as quantidades de ácidos. A reação foi realizada nos tempos de 2, 4, 6 e 8 h, sendo a temperatura mantida constante a 65 °C. Para o método com micro-ondas foram utilizadas as mesmas condições, exceto o potencial do micro-ondas que foi de 500 W e os tempo de reação que foram de 1, 2, 4 e 6 minutos. Os combustíveis obtidos e os ácidos oleico e esteárico foram caracterizados por análises térmicas e o rendimento da reação foi calculado com a equação 2.

$M_b - M_o/M_o \cdot 100$ equação 2, onde M_b e M_o são as massas de ácidos graxos usados e de biodieseis obtidas.

Resultados e Discussão

Inicialmente utilizou-se o método tradicional para obtenção do biodiesel a partir do ácido oleico utilizando as seguintes condições experimentais, razão óleo/álcool 1:3, 1:6, 1:12 e 1:24 utilizando de 0,5 até 2 % de KOH como catalisador, durante tempo de 2 horas de reação. Nessas condições, como esperado, em função da elevada acidez não se obteve a esterificação do ácido oleico, como exemplificam as curvas TG/DTG da figura 1. Os resultados de todas as experiências foram praticamente iguais aos mostrados na figura. Nelas se vê claramente que a curva do material obtido com KOH é praticamente igual a do ácido oleico até 260 °C, com a maioria do material sendo volatilizando próxima a essa temperatura °C, indicando que as reações de transesterificação não ocorreram em proporções significativas. A reação causa ainda um aumento na quantidade de material que se degrada em temperaturas maiores que a do ácido oleico indicando que ocorre reações que aumentam o tamanho das estruturas presentes no material reagido.

Considerando estes resultados realizou-se a síntese do biodiesel a partir do ácido oleico na razão óleo/álcool 1:24, utilizando como catalisador 2 % de H_2SO_4 . A sensível diminuição na temperatura de volatilização do biodiesel (de T_v médio de 260 para T_v de 220 °C), evidenciaram o sucesso obtido nessa reação como pode ser visto na figura 1.

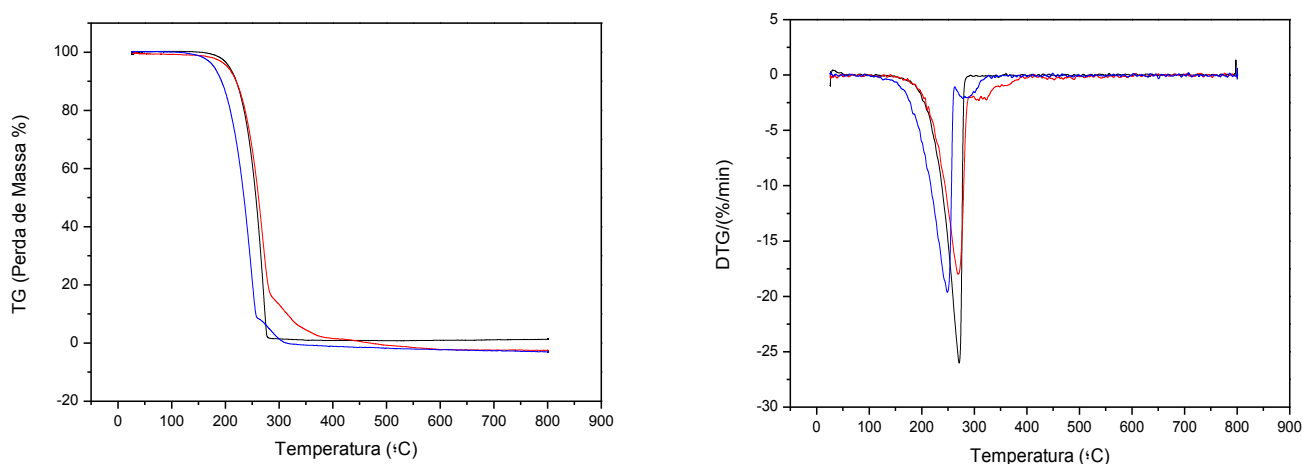


FIGURA 1: Análises Térmicas (TG/DTG) mostrando o efeito do KOH e do H_2SO_4 na esterificação do Ácido Oleico. **Preto** = ácido oleico, **vermelho** = KOH 0.5 % e **azul** = H_2SO_4 2 %

Mantendo-se a razão óleo/álcool 1:24, temperatura constante de 65°C, e tempo de reação de 2 h variou-se a % de catalisador para 0,5, 1, 2, 3 e 4%. Não se obtendo alteração significativa nos rendimentos e nas conversões da reação como mostram as figura 2 e 3.

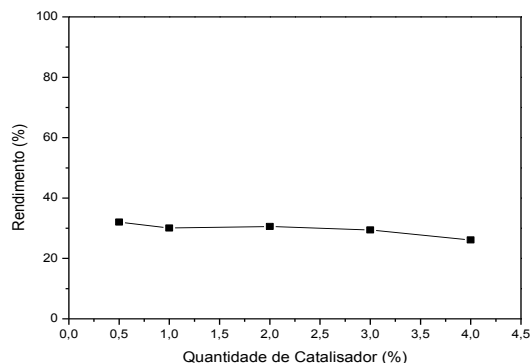


FIGURA 2: Rendimento da Esterificação Ácida em Função da % de Catalisador.

É possível observar que o rendimento fica entre 28 e 32 % com os valores maiores (entre 30 e 32 %) sendo obtidos com percentual de catalizador entre 0,5 e 2% e o rendimento diminuindo ligeiramente para concentrações maiores. Isso mostra que a conversão para todas as experiências ficou próxima de 94 %

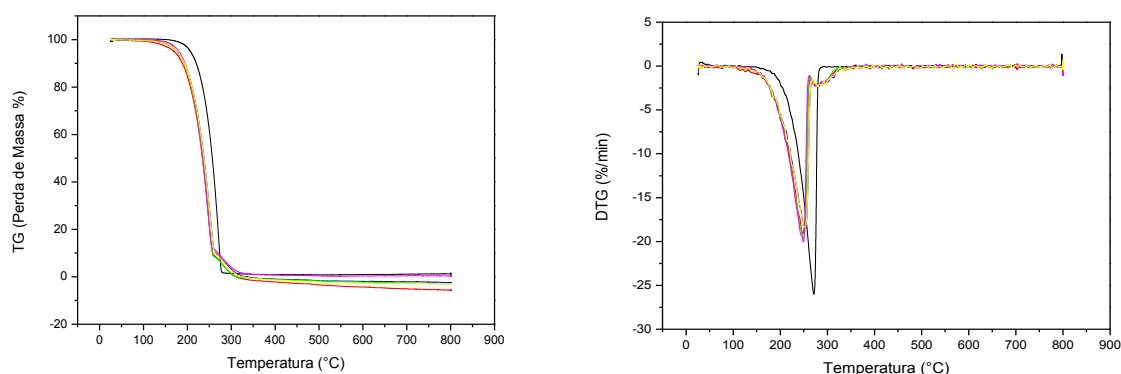


FIGURA 3: Curvas de TG/DTG típicas dos biodieses obtidos com as % de catalisador. (Preto = ácido oleico, vermelho H_2SO_4 0,5 %, Azul H_2SO_4 1%, verde H_2SO_4 2 % Rosa H_2SO_4 3 % e Amarelo H_2SO_4 4%)

Resultado semelhante, tendo em vista que o óleo de moringa bruto apresenta 78% de ácido oleico (aproximadamente 25 %), foi obtido para a reação de obtenção do biodiesel de óleo de moringa bruto, obtido por transesterificação, em presença de metanol como agente de alcóólise, num reator de vidro com agitação magnética, proporção molar óleo/MeOH/catalisador 1/6/0,2 em tempos de reação pré-determinados, na temperatura de refluxo do álcool, utilizando H_2SO_4 como catalisador (SERRA, 2007). O rendimento um pouco maior obtido em nossa síntese deve-se, provavelmente, ao uso do ácido graxo puro e maior concentração de catalisador.

Uma síntese usando a razão óleo/álcool (1:24), 0,5% de ácido sulfúrico e diferentes tempos de reação, 1, 2, 4 e 6 minutos, foi repetida no micro-ondas operando numa potência de 500 watt e temperatura constante de 65°C, com agitação constante de 70 % medidos no micro-ondas, A figura 4 apresenta os resultados de TG/DTG da síntese do biodiesel a partir do ácido oleico utilizando o micro-ondas com diferentes tempos de reação. É possível observar que a conversão do ácido oleico em biodiesel é de aproximadamente 94% em todos os tempos.

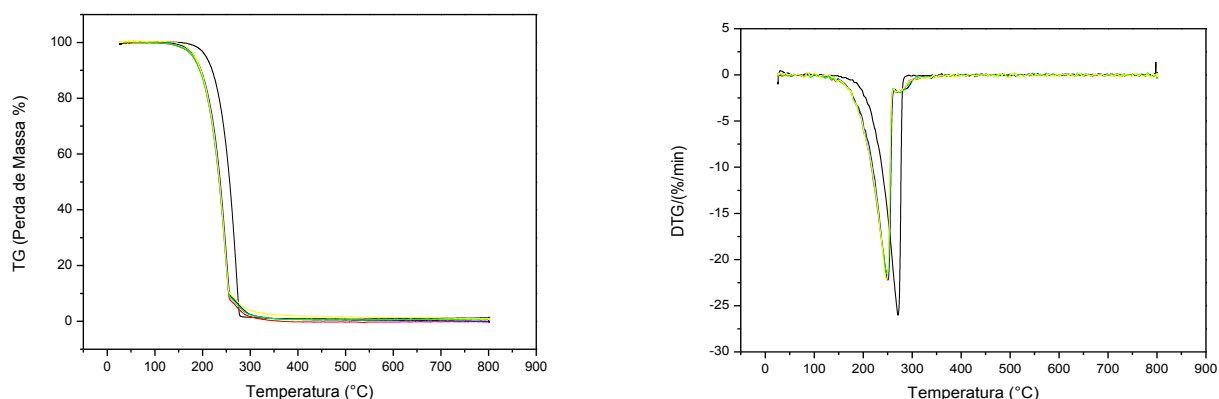


FIGURA 4: TG/DTG Biodiesel sintetizado no Microondas nos Tempos 1, 2, 4 e 6 min (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel 1min, **Azul** – Biodiesel 2min, **Verde** – Biodiesel 4min, **Amarelo** – Biodiesel 6min)

Os resultados dos rendimentos e conversões obtidos são mostrados na figura 5.

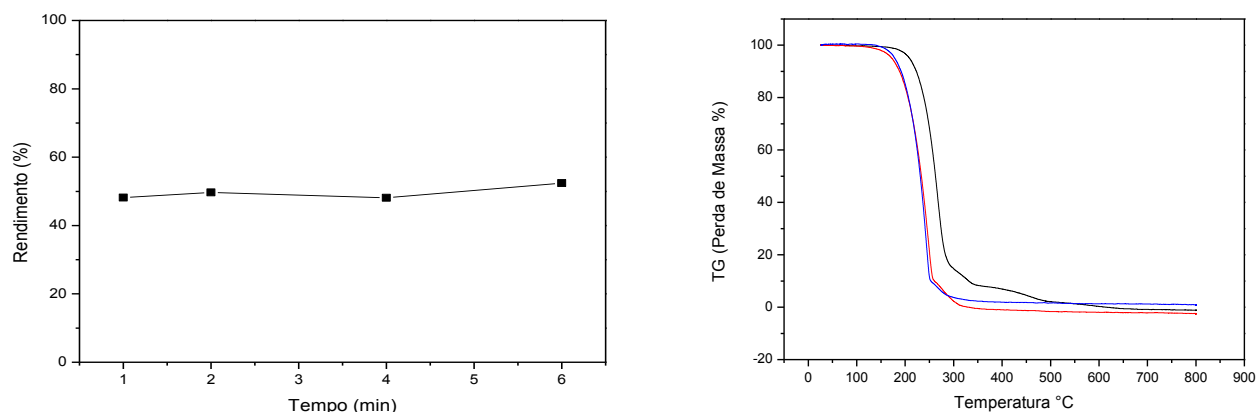


FIGURA 5- Rendimento da reação em função do tempo de reação no micro-ondas e TG Biodiesel sintetizado a partir do Ácido Oleico no Método Convencional e Micro-ondas nos (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Método Convencional, **Azul** – Micro-ondas).

Nestas condições experimentais é possível observar que embora a taxa de conversão não mude (próxima de 94 %) o rendimento encontra-se entre 48 e 52%, valor aproximadamente 60 % maior que o obtido com a síntese pelo método convencional que foi próximo de 30%. Pode-se ainda perceber uma ligeira tendência de aumento para os tempos de 5 e 6 minutos, indicando a necessidade de se testar tempos de reação maiores, embora o ganho de tempo já obtido seja enormemente diminuído em comparação com os 120 minutos da reação tradicional. Estes resultados se devem ao fato do aquecimento a partir de micro-ondas proporcionarem a aceleração das reações químicas, por que a exposição às micro-ondas resulta de interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos (que pode ser facilmente estimado pelos efeitos de temperatura) e efeitos específicos (não puramente térmicos), além da homogeneidade de aquecimento em todo o material (PIETRE, 2006).

Uma vez otimizado as melhores condições experimentais, razão óleo/álcool, % de catalisador e tempo de reação para a obtenção do biodiesel, aplicou-se tais condições na síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico. Para tanto esta síntese foi realizada utilizando o método convencional com uma razão óleo/álcool de 1:24, um tempo de 2 horas e 1% do catalisador H_2SO_4 . Neste procedimento é possível observar que houve uma conversão de biodiesel de aproximadamente 90 %, como mostrado na figura 6 e o rendimento foi de apenas 22 %.

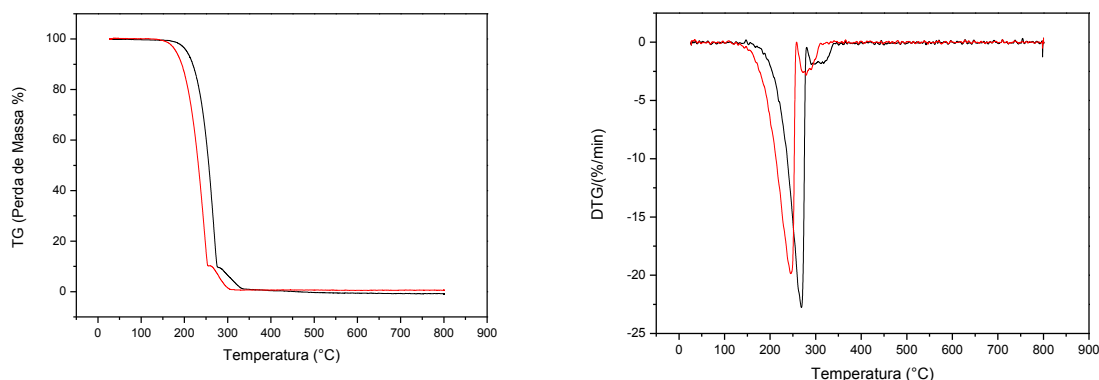


FIGURA 6: TG/DTG Biodiesel sintetizado com o método convencional em um tempo 2 horas (**Preto** – Ácido esteárico, **Vermelho** – Biodiesel)

Na reação de síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o micro-ondas como fonte de aquecimento, utilizou-se as mesmas condições da síntese tradicional e um tempo de reação de 6 minutos, operando numa potência de 500 watt e temperatura constante de 65 °C e com agitação constante de 70 % medidos no micro-ondas, obteve-se uma conversão do biodiesel de aproximadamente 92%, como mostrado na TG/DTG do biodiesel apresentado na figura 7 e rendimento de 22%. Tendo em vista estes resultados pode-se concluir que a quantidade de catalisador não influenciou o rendimento, mas o seu aumento diminui ligeiramente a conversão e que o micro-ondas aumenta, significativamente, o rendimento e reduz o tempo reacional.

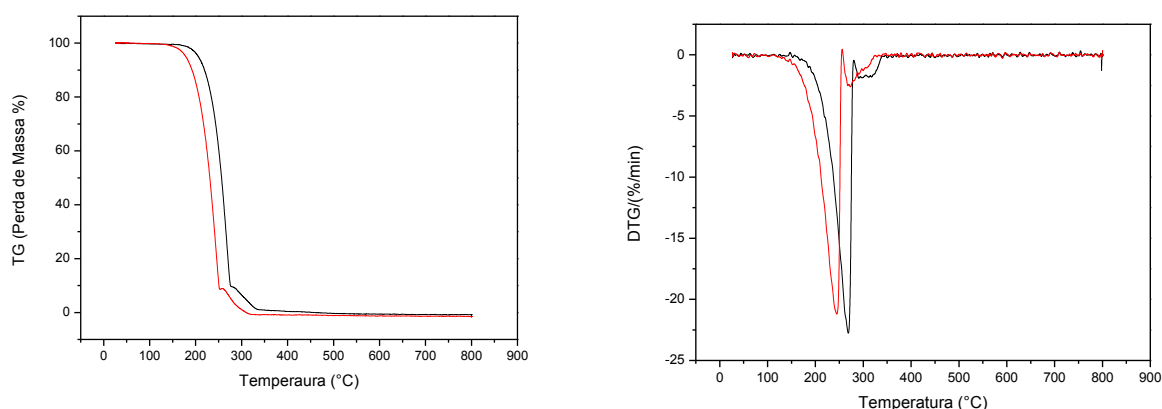


FIGURA 7: TG/DTG Biodiesel sintetizado utilizando o micro-ondas durante o tempo de 6 minutos (**Preto** – Ácido esteárico, **Vermelho** – Biodiesel).

Os melhores resultados são obtidos usando o microondas e mostram que o rendimento e a conversão são maiores para o ácido oleico (52 e 94 % respectivamente) em comparação com o ácido esteárico (22 e 92%, respectivamente). Essa diferença na conversão e , principalmente, no rendimento da reação está fortemente associada ao método de síntese usando o microondas, mas também é influenciada pela presença da ligação dupla no ácido oleico, sendo que essa, provavelmente, facilita a movimentação das cadeias dos ácidos graxos por impor uma maior rigidez as mesmas e assim diminuir a possibilidade de enrosco dessas cadeias uma nas outras. Isso resulta em maior rendimento e conversão para o ácido oleico.

Conclusões

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1- A reação como esperado, praticamente não ocorre com catalise básica, mas ocorre via catalise ácida, sendo que a quantidade de catalisador pouco influencia nos rendimentos obtidos na faixa de 05 até 4 % examinada;
- 2- Em ambos os métodos se consegue uma conversão de aproximadamente 94 % de ácido oleico em biodiesel e 6 % de compostos de massa molecular maiores, não identificados;
- 3- Na síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico, em ambos os métodos a conversão é de aproximadamente 92 % e o rendimento de apenas 22%;
- 4- O rendimento com micro-ondas é 60 % maior que o obtido com o método tradicional para o caso do ácido oleico e pode ser obtido em aproximadamente 1% do tempo com aquecimento tradicional;

- 5- A ausência da dupla ligação faz com que o rendimento da reação para o ácido esteárico seja, aproximadamente, 130 vezes menor que o obtido com o ácido oleico, embora a diferença na taxa de conversão seja muito pequena (2 %)

Estes resultados indicam que o método com micro-ondas é muito mais eficiente e econômico que o tradicional e que aparelhos industriais devem ser desenvolvidos para uso na reação de esterificação de ácidos e que a presença da ligação dupla numa cadeia de igual número de carbonos altera, significativamente, o rendimento da reação e ligeiramente a taxa de conversão..

Referências Bibliográficas

1. SERRA. T. M. et. al, **Obtenção do Biodiesel Metílico a partir de Óleo de Moringa Oleífera em Presença de Catalisador Básico e Ácido**, Sociedade Brasileira de Química(SBQ), Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, Cidade Universitária, Maceió – AL, 2007.
2. RINALDI, R. et al. **SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL**, *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007
3. PIETRE, M. K, 2006, página 37, **PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS**, (Dissertação) Mestrado em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Rio de Janeiro, 2006.
4. AZCAN. N, DANISMAN. A, **Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation**, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Chemical Engineering, Anadolu University, 26555 Eskisehir, Turkey, 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.02
5. HAMAMOTO. M.V, **A INFLUÊNCIA DAS MICRO-ONDAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**, (Dissertação) Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.
6. MENDES, Débora Bambirra, *et al.* **TEOR DE ÁCIDO ÓLEICO NOS ÓLEOS DE GIRASSOL, MILHO E SOJA**, Revista de Trabalhos Acadêmicos, 2012, X Semana de Extensão - XIV Jornada de Iniciação Científica Vol 3, Nº 6.