

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR MARCOS VINÍCIUS  
HAMAMOTO E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 27 / 01 / 2011

  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Marcus Vinícius Hamamoto

# **A INFLUÊNCIA DAS MICRO-ONDAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Campinas, 2011

Marcus Vinícius Hamamoto

# **A INFLUÊNCIA DAS MICRO-ONDAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos e Projeto Mecânico

Orientador: Paulo Roberto Gardel Kurka

Campinas

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

H171i Hamamoto, Marcus Vinícius  
A influência das micro-ondas na produção de  
biodiesel / Marcus Vinícius Hamamoto. --Campinas, SP:  
[s.n.], 2011.

Orientador: Paulo Roberto Gardel Kurka.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Biodiesel. 2. Microondas. 3. Óleo de girassol. 4.  
Transesterificação. I. Kurka, Paulo Roberto Gardel. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: The influence of microwaves in the production of biodiesel

Palavras-chave em Inglês: Biodiesel, Microwaves, Sunflower oil, Transesterification

Área de concentração: Mecânica dos Sólidos e Projeto Mecânico

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Niederauer Mastelari, Aparecido Carlos Gonçalves

Data da defesa: 27/01/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE PROJETO MECÂNICO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

**A INFLUÊNCIA DAS MICRO-ONDAS NA  
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Autor: Marcus Vinícius Hamamoto

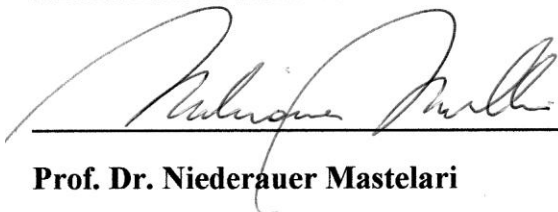
Orientador: Paulo Roberto Gardel Kurka

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:




**Prof. Dr. Paulo Roberto Gardel Kurka**

**DPM/FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Niederauer Mastelari**

**DPM/FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Aparecido Carlos Gonçalves**

**DPM/FEIS/UNESP**

Campinas, 27 de janeiro de 2011.

## **Dedicatória:**

**A minha mãe, por ser minha companheira  
nos momentos que mais precisei de ajuda e compreensão  
e por me incentivar durante toda minha vida.**

## **Agradecimentos**

Ao Professor Dr. Paulo Roberto Gardel Kurka, pela oportunidade concedida e pela orientação dedicada ao longo de todo este trabalho.

Ao Marcos Machado e ao José Newton, sócios da empresa Quadex Technology, que tornaram possível a construção do protótipo e realização dos testes.

Aos funcionários da empresa Quadex Technology, Gustavo Buzioli, Ferrari e Henrique Abreu, pela ajuda na construção dos equipamentos da bancada.

A funcionária da empresa Quadex Technology, Fernanda Carneiro, por atender inúmeras vezes as minhas solicitações.

A minha família, em especial minha mãe, que sempre me ajudou e incentivou a buscar meus ideais e pelo carinho, compreensão e confiança depositada.

A minha namorada, que foi compreensiva nos momentos de ausência para a elaboração desde trabalho e sempre me incentivou a concluir este trabalho.

Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Niederauer Mastelari e Prof. Dr. Aparecido Carlos Gonçalves, pela disponibilidade e contribuição para a realização de um melhor trabalho possível.

A Capes pela bolsa de estudos concedida durante a execução desde trabalho.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

## Resumo

HAMAMOTO, Marcus Vinícius, *A Influência das Micro-ondas na Produção de Biodiesel*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 100p. Dissertação (Mestrado)

Com exceção da energia nuclear e da energia proveniente de hidroelétricas, a maior parte da energia consumida no mundo vem dos combustíveis fósseis, ou seja, do petróleo, do carvão mineral e do gás natural, que são recursos limitados. Os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa, que assim como a energia dos ventos, do sol, das marés e das águas, é considerada uma fonte renovável de energia. O biodiesel é biodegradável, renovável e obedece ao ciclo de carbono, sendo definido como mono-alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil. Neste trabalho foi projetada e montada uma bancada de testes com o objetivo de testar e validar um novo método de obtenção de biodiesel através da aplicação de micro-ondas durante a reação de transesterificação. Foi utilizado óleo de girassol comercial como matéria prima, álcool etílico anidro como reagente e metilato de sódio como catalisador nos testes. Ao final dos experimentos foi constatado que algumas modificações na bancada de testes levariam a resultados mais satisfatórios, porém foi possível comprovar que a utilização da energia das micro-ondas na produção de biodiesel pelo método contínuo acelera muito o processo de reação de transesterificação.

*Palavra Chave: Biodiesel, micro-ondas, óleo de girassol, transesterificação.*

## Abstract

HAMAMOTO, Marcus Vinícius, *The Influence of Microwaves in the Production of Biodiesel*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 100p. Dissertação (Mestrado)

Excepting the nuclear energy and the hydropower, most of the energy consumed in the world comes from fossil fuels which mean petroleum, mineral coal and natural gas. Those are limited sources. Biofuels are produced from biomass. Biomass is a renewable source of energy like the wind, the sun and the water. Biodiesel is biodegradable, renewable and it obeys the cycle of carbon. It is defined as a blend of mono-alkyl esters of fatty acids derived from renewable sources, as vegetable oils and animal fats. It is obtained by means of a transesterification process, in which takes place the transformation of triglycerides into smaller molecules of fatty acid esters, and it displays physical and chemical characteristics similar to the ones of a fossil fuel-derived diesel oil. In this work, a test bench was designed in order to test and validate a new method of producing biodiesel by applying microwaves during the transesterification process. Sunflower oil was used as raw material, ethyl alcohol was used as a reagent and sodium methylate was used as a catalyst in the tests. As a result, it was found that a few modifications in the test bench would have given better results. It was concluded that the continuous method of production of biodiesel was quite accelerated by using the microwave energy during the process.

*Key Words: Biodiesel, microwaves, sunflower oil, transesterification.*



## Lista de Ilustrações

	Pág.
1.1 – Matérias primas para a produção de biodiesel.	02
1.2 – Ciclo do gás carbônico proveniente do diesel de petróleo e do biodiesel.	03
2.1 – Fluxograma das Cadeias Produtivas de Biodiesel.	12
2.2 – Cronograma de evolução do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.	13
2.3 – Potencialidade brasileira para produção.	17
2.4 – Oferta Interna de Energia no Brasil em 2009.	18
2.5 – Estrutura do consumo de derivados do petróleo.	19
2.6 – Reação de transesterificação. R', R'' e R''' são cadeias de ácidos graxos.	22
2.7 – Transesterificação de triglicerídeos. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis.	23
2.8 – Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação.	24
2.9 – Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisado por uma base.	26
2.10 – Reação de uma base com um mono álcool.	26
2.11 – (a) Reação de hidrólise de ésteres de ácidos graxos; (b) Reação de saponificação de ácidos graxos.	27

2.12 – Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisado por um ácido.	28
2.13 – Diagrama ilustrando o espectro magnético desde as ondas de rádio até os raios gama.	34
2.14 – Magnetron típico utilizado em fornos de micro-ondas.	35
2.15 – Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por micro-ondas.	37
2.16 – Rotação de dipolo devido à mudança de campo magnético.	38
3.1 – Representação esquemática da bancada de testes utilizada para a verificação da influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel	42
3.2 – Estrutura do agitador antes e após o processo de zincagem.	44
3.3 – Reservatório da mistura reacional.	44
3.4 – Agitador da mistura reacional e o controlador de velocidade para motores AC/DC, fabricados na empresa Quadex Technology.	45
3.5 – Sistema de bombeamento utilizado em bombas peristálticas.	46
3.6 – Cabeçote da bomba dosadora projetado no software Pro-Engineer.	47
3.7 – Braço porta-roletes.	47
3.8 – Primeira montagem dos componentes da bomba peristáltica.	48
3.9 – Especificações do motor Bosch utilizado na bomba peristáltica fabricada na Quadex Technology.	49
3.10 – Circuito eletrônico controlador de velocidade para motores AC/DC.	50
3.11 – Carcaça da bomba peristáltica após o processo de zincagem.	51

3.12 – Bomba peristáltica fabricada na empresa Quadex Techonology.	51
3.13 – Volume bombeado a cada meia rotação do braço porta roletes.	52
3.14 – Cadeia química do PTFE.	54
3.15 – Serpentina de PTFE.	54
3.16 – Cavidade do forno micro-ondas sem prato giratório e a distribuição das micro-ondas no interior da cavidade.	55
3.17 – Conexões de latão utilizadas para tornar o sistema de entrada e saída da mistura reacional contínuo no interior da cavidade do forno micro-ondas.	56
3.18 – Serpentina alojada dentro da cavidade do forno micro-ondas.	57
3.19 – Termopar utilizado para registrar a temperatura de saída do produto obtido.	57
3.20 – Bancada de testes utilizada na verificação da influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel.	58
3.21 – Álcool Etílico Anidro 99,8%.	60
3.22 – Metilato de Sódio em pó usado como catalisador no processo de obtenção de biodiesel.	61
4.1 – Amostras obtidas na etapa 1, realizada sem o catalisador metilato de sódio.	66
4.2 – Separação de fases em diferentes níveis. Amostras expostas às micro-ondas por 120 e 60 segundos.	67

4.3 – Típica separação de fases que ocorre após a reação de transesterificação de óleos vegetais. Amostra obtida utilizando-se 2% de catalisador em peso e tempo de exposição de 120 segundos.	69
4.4 – Comparação entre a coloração do óleo de girassol e das fases mais leves das amostras das etapas 1, 2 e 3.	69
5.1 - Representação esquemática das modificações propostas para a bancada de testes.	73

## Lista de Tabelas

	Pág.
2.1 – Grupos, origens e obtenção das matérias primas para a produção de biodiesel.	11
2.2 – Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético.	16
2.3: Descrição das vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol no processo de transesterificação.	21
3.1 – Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol.	59
3.2: Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.	62
4.1 – Percentual de conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.	71

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AC/DC – Corrente contínua e alternada

AGL – Ácidos Graxos Livres

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASTM – American Society for Testing and Materials

B2 – Diesel fóssil com concentração de 2% de Biodiesel

B5 – Diesel fóssil com concentração de 5% de Biodiesel

B20 – Diesel fóssil com concentração de 20% de Biodiesel

CG – Cromatografia Gasosa

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

EN – European Standard

FID – Detector de ionização de chama

NIR – Espectroscopia na Região do Infra Vermelho Próximo

OECD – Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico

OIE – Oferta Interna de Energia

PTFE - Politetrafluoretileno

RADAR – Radio Detection And Ranging

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPM – Rotação por minuto

## Lista de Símbolos

$\alpha$  – Tangente de perdas

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\epsilon_0$  – Permissividade dielétrica do vácuo

$\epsilon'$  – Permissividade relativa

$\epsilon''$  – Fator de perda relativa

$\rho$  – Densidade

$c$  – Velocidade da luz no vácuo

$\text{CO}_2$  – Dióxido de carbono

$C_p$  – Calor específico

$E$  – Campo elétrico local

$f$  – Frequencia de emissão

GHz – Giga-hertz

MHz – Mega-hertz

$\text{NO}_x$  – Óxido de nitrogênio

$P_s$  – Potência de saída

$P_v$  – Potência por unidade de volume

$t$  – Tempo

$T$  – Temperatura

## Sumário

	Pág.
Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Ilustrações	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – Objetivos	05
1.2 – Estrutura do Trabalho	06
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07
2.1 – O Biodiesel	08
2.2 – Produção de Biodiesel	20
2.2.1 – Transesterificação Etílica e Transesterificação Metílica	20
2.2.2 – A Reação de Transesterificação	22
2.2.3 – Catalisadores Utilizados na Reação de Transesterificação	25
2.2.4 – Método Convencional de Produção de Biodiesel	29
2.2.5 – Métodos Analíticos para o Biodiesel	30



2.3 – Tecnologia das Micro-ondas	32
2.3.1 – Características das Micro-ondas	33
2.3.2 – Propriedades Dielétricas dos Materiais	38
3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
3.1 – Equipamentos e Materiais Utilizados	43
3.1.1 – Agitador da Mistura Reacional	43
3.1.2 – Bomba Peristáltica	45
3.1.3 – Serpentina de Politetrafluoretileno (PTFE)	53
3.1.4 – Forno Micro-ondas	55
3.1.5 – Bancada de Testes	58
3.1.6 – Matéria Prima	59
3.1.7 – Produtos Químicos	60
3.2 – Métodos Experimentais Utilizados	62
4 – RESULTADOS OBTIDOS	65
4.1 – Etapa 1: Sem Catalisador Químico	65
4.2 – Etapa 2: Utilização de 1% de Catalisador Químico	66
4.3 – Etapa 3: Utilização de 2% de Catalisador Químico	68
5 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

# 1 INTRODUÇÃO

Com exceção da energia nuclear e da energia proveniente de hidroelétricas, a maior parte da energia consumida no mundo vem dos combustíveis fósseis, ou seja, do petróleo, do carvão mineral e do gás natural, que são recursos limitados. Assim, buscar uma fonte alternativa de energia é de vital importância (MA e HANNA, 1999).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa, por exemplo, o bagaço da cana, os óleos vegetais, a lenha, o carvão vegetal, resíduos agrícolas, lixo urbano, etc. A biomassa, assim como a energia dos ventos, do sol, das marés e das águas, é considerada uma fonte renovável de energia. Dentre as alternativas para substituir os combustíveis fósseis, destacam-se os biocombustíveis líquidos: os álcoois, derivados da cana de açúcar, da beterraba açucareira, do milho ou trigo, em motores do ciclo Otto; e os óleos vegetais, modificados ou não, em motores do ciclo Diesel (PARENTE, 2003).

É interessante ressaltar que, atualmente, a reciclagem de toda essa biomassa está ganhando espaço no cenário nacional, não simplesmente porque os resíduos representam uma “matéria prima” de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Vários projetos de reciclagem têm sido bem sucedidos no Brasil, como a reutilização de papéis, plásticos, metais, entre outros. Assim, o aproveitamento de resíduos gerados na indústria alimentícia pode evitar o encaminhamento destes para aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de novas alternativas empresariais e minimizando o impacto ambiental e acúmulo destes resíduos. Dentre os materiais que representam riscos de poluição ambiental e têm um grande potencial para a produção de biodiesel, estão os óleos vegetais e gorduras animais usados em processos de frituras (COSTA NETO e ROSSI, 2000).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como craqueamento, esterificação ou transesterificação.

O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias primas (Figura 1.1). Estas matérias primas incluem a maioria dos óleos vegetais (por exemplo, os óleos de soja, caroço de algodão, pinhão manso, palma, amendoim, canola, girassol, açafrão, coco, entre outros) e gorduras de origem animal, bem como óleos de descarte (por exemplo, óleos usados em frituras). A escolha da matéria prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos. Dependendo da origem e da qualidade da matéria prima, mudanças no processo de produção podem ser necessárias (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).



Figura 1.1 – Matérias primas para a produção de biodiesel ([www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm](http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm), acessado em julho de 2010).

Levando em conta os aspectos ambientais, o biodiesel apresenta diversas vantagens sobre o diesel de petróleo. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, representado pela figura 1.2, ou seja, a planta que será utilizada como matéria prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO<sub>2</sub> e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão

do motor. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO<sub>2</sub> (D'ARCE, 2005).

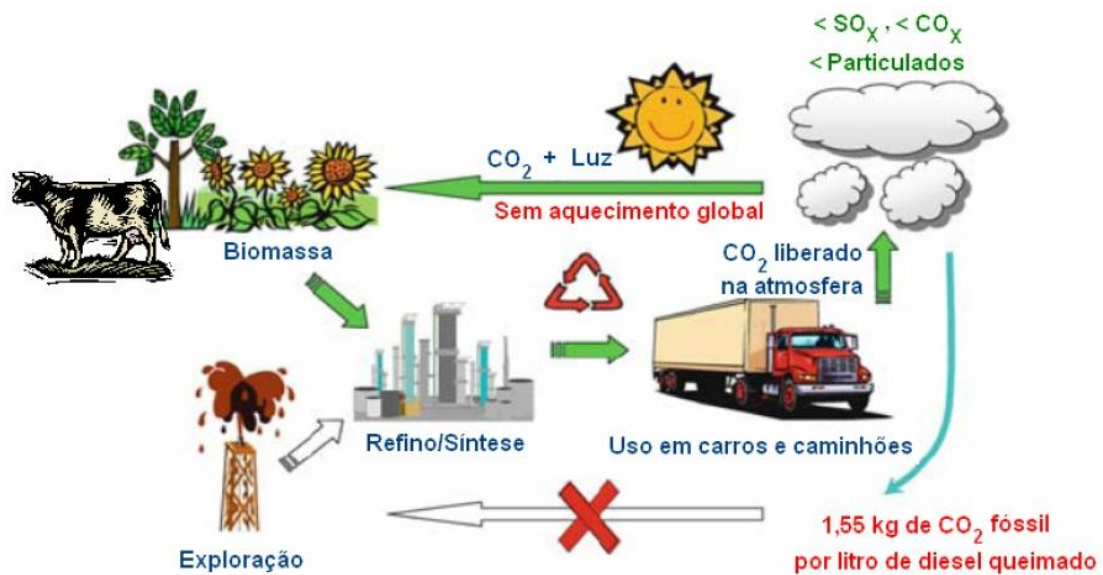


Figura 1.2 – Ciclo do gás carbônico proveniente do diesel de petróleo e do biodiesel (adaptado de ROTHEMBERG, KISS e OMOTA, 2006).

Além disso, o uso do biodiesel, em relação ao uso diesel fóssil, reduz significativamente as emissões de:

- 20% de enxofre;
- 9,8% de anidrido carbônico;
- 14,2% de hidrocarbonetos não queimados;
- 26,8% de material particulado;
- 78 a 100% dos gases causadores do efeito estufa;
- 100% de compostos sulfurados e aromáticos.

Vale lembrar também que os materiais particulados são os principais causadores de problemas respiratórios e os compostos sulfurados são os percussores do câncer e da chuva ácida (D'ARCE, 2005).

Por outro lado, o biodiesel possui algumas desvantagens, como aumento da emissão de óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). Esse fato foi verificado na queima de biodiesel puro e em mistura com o diesel. Uma pequena diminuição na emissão desde gás foi verificada com ajuste da temperatura de combustão (GROBOSKI e MCCORMICK, 1998). Além disso, o custo do biodiesel é superior ao do diesel. O preço do biodiesel está diretamente relacionado ao da matéria prima utilizada e do processo de produção, por isso, a utilização de resíduos gordurosos é economicamente atrativa, já que esta matéria prima residual pode ser obtida por um custo muito baixo através de parcerias com estabelecimentos alimentícios e a própria população. Porém, a qualidade do combustível pode ser ruim, sendo comum a redução dos ácidos graxos livres antes da reação, uso de catalisadores ácidos ou altas pressões e altas temperaturas. O custo de produção pode ser reduzido pela utilização de processos contínuos, porém a utilização de processos contínuos é viável desde que sejam atingidas altas conversões em pouco tempo (MA e HANNA, 1999).

Pelo ponto de vista econômico, o biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes. O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de biocombustíveis, pois pela sua imensa extensão territorial associada às excelentes condições edafo-climáticas, é considerado um paraíso para a produção de biomassa para fins alimentares, químicos e energéticos.

Acredita-se que as regiões mais carentes do Brasil poderão vir a ser grandes produtoras de biodiesel. A demanda mundial por combustíveis de origem renovável será crescente, e o Brasil tem potencial para ser um grande exportador mundial, principalmente no contexto atual de mudanças climáticas.

A produção de biodiesel é estratégica para o Brasil e pode significar uma revolução no campo, gerando emprego, renda e desenvolvimento para todo o país, especialmente para o Norte e Nordeste (HOLANDA, 2004).

## 1.1 OBJETIVOS

Dentro desse contexto, no presente trabalho, foi projetada e montada uma bancada de testes com o objetivo de testar e validar um novo método de obtenção de biodiesel através da aplicação de micro-ondas durante a reação de transesterificação. O método de produção é contínuo, diferentemente dos métodos atuais onde a produção é feita por batelada, e o tempo reacional de produção de biodiesel por este caminho é muito menor quando comparado à metodologia convencional, constituindo-se, portanto, numa nova tecnologia para a produção do biocombustível. Outra diferença em relação aos métodos atuais de produção de biodiesel que se deseja alcançar com este projeto é a diminuição, ou até mesmo a extinção do uso de catalisadores ácidos ou básicos, o que facilita muito o processo de obtenção do biocombustível, já que o manuseio desses ácidos e bases requer uma série de cuidados especiais. Algumas variáveis de processo, tais como, velocidade de fluxo, tempo de exposição da mistura reacional à ação das micro-ondas e quantidade de catalisador adicionado, entre outros, foram testados para se obter parâmetros sobre a influência das ondas eletromagnéticas na catalise da reação de transesterificação.

## **1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Este trabalho foi organizado da seguinte maneira:

O capítulo 1 (Introdução) apresenta uma breve explicação sobre o que é o biodiesel, bem como algumas vantagens e desvantagens em sua utilização. Também indica os principais objetivos do trabalho proposto.

O capítulo 2 (Revisão Bibliográfica) apresenta a história da utilização dos óleos vegetais como combustíveis em motores do ciclo Diesel. Cita as principais motivações de se obter combustíveis de origem renovável e explica detalhadamente as maneiras de se obter o biodiesel. Apresenta também a história da tecnologia das micro-ondas.

O capítulo 3 (Procedimentos Experimentais) mostra como a bancada de testes foi montada, assim como apresenta os motivos que levaram à escolha dos equipamentos e materiais utilizados. Explica também a metodologia utilizada para a obtenção das amostras.

O capítulo 4 (Resultados Obtidos) apresenta os resultados alcançados após a execução dos experimentos.

O capítulo 5 (Discussão dos resultados) esclarece os motivos que levaram aos resultados obtidos e propõe algumas soluções para contornar alguns problemas encontrados.

O capítulo 6 (Conclusões e sugestões para próximos trabalhos) traz as considerações finais sobre o método de produção de biodiesel assistido por micro-ondas e as alternativas que poderiam ser empregadas em trabalhos futuros para se alcançar melhores resultados experimentais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados em 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente quando originária de fontes não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis. O ano de 1973 representou um verdadeiro marco na história energética do Planeta, pois o homem passou a valorizar as energias, posicionando-as em destaque com relação aos bens de sua convivência. No mundo todo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incidiram, basicamente, em dois grupos de ações: a conservação ou economia de energia e usos de fontes alternativas de energia (PARENTE, 2003).

A crescente demanda mundial de derivados de petróleo, os efeitos ambientais de seu uso nas atividades industriais, de geração de energia e de transporte, além da forte expectativa de desabastecimento futuro de petróleo, tem promovido uma verdadeira revolução no desenvolvimento e uso de energias alternativas.

Dentro do segmento de combustíveis automotivos, com os recentes avanços no desenvolvimento e a implementação dos chamados biocombustíveis, sucedâneos aos clássicos combustíveis fósseis, vem se consolidando a substituição crescente de gasolina e de óleo diesel de origem não renovável.

A intensa utilização do petróleo e de seus derivados no transporte rodoviário impacta de diversas formas a sustentabilidade ambiental. A queima de combustíveis fósseis para gerar energia produz gases e outros poluentes que, ao serem emitidos para a atmosfera, contribuem para a degradação da qualidade do ar. Já as emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), subproduto inerente à combustão de compostos que contêm carbono em sua composição, têm sido alvo de crescentes preocupações da comunidade científica internacional. A emissão crescente e contínua de  $\text{CO}_2$ , considerado principal gás do efeito estufa, tem influência direta no fenômeno conhecido como aquecimento global, comprometendo a sustentabilidade ambiental do planeta.



Os esforços no sentido de se intensificar a utilização de combustíveis alternativos seguem a tendência mundial de descarbonização da energia, por meio do uso de fontes com menores teores de carbono e mais ricas em hidrogênio em sua composição química. Dentre os diversos combustíveis alternativos, que mundialmente são objetos de pesquisa, o biodiesel aparece como uma evolução, na tentativa de substituição do óleo diesel mineral por um oriundo da biomassa.

## 2.1 O BIODIESEL

Ao contrário do que se possa pensar, óleos vegetais e gorduras animais já foram investigados como combustíveis para motores do ciclo diesel muito tempo antes da crise energética dos anos 70. A utilização de óleos vegetais como combustível se deu ainda no século XIX, quando Rudolf Diesel (1858-1913) inventou um motor à combustão interna, no qual foram testados petróleo e óleo de amendoim como combustíveis (SHAY, 1993). No entanto, o início da história dos combustíveis derivados de óleos vegetais é muitas vezes apresentada de forma inconsistente, e fatos que não são compatíveis com as idéias e argumentos de Rudolf Diesel são frequentemente encontrados na literatura.

Portanto, é apropriado iniciar esta história com as palavras do próprio Diesel, em seu livro *Die Entstehung des Dieselmotors* (O Surgimento das Máquinas Diesel), em que ele descreve quando a primeira ideia daquilo que viria a se constituir o motor diesel surgiu em sua mente. No primeiro capítulo de seu livro, intitulado “A Ideia”, Diesel afirma: “Quando, durante a conferência sobre termodinâmica na *Polytechnikum* de Munique em 1878, o meu respeitado mestre, Professor Linde, explicou para seus ouvintes que as máquinas a vapor convertem apenas 6-10% do poder calorífico do combustível em trabalho, e quando ele explicou o teorema de Carnot e também sugeriu que, durante uma mudança isotérmica de estado de um gás, todo o calor transferido é convertido em trabalho, eu escrevi na margem do meu livro de anotações: ‘Estude se não seria possível realizar a isoterma na prática!’ Naquele momento, eu desafiei a mim mesmo! Aquilo ainda não era uma invenção, nem mesmo uma ideia que a justificasse. Mas, dali

em diante, o desejo de realizar idealmente o processo de Carnot determinou minha existência. Eu deixei a escola, uni-me ao lado mais prático das coisas e tive que buscar a concretização de meu objetivo vital. Aquele pensamento me acompanhava constantemente.”

A afirmação de Diesel claramente demonstra que ele iniciou o desenvolvimento da máquina diesel através de um ponto de vista termodinâmico. O objetivo residia no desenvolvimento de uma máquina eficiente. A afirmação comumente encontrada hoje em dia de que Diesel desenvolveu “sua” máquina para utilizar óleos vegetais é, portanto, incorreta.

No último capítulo de seu livro intitulado “Combustíveis Líquidos”, Rudolf Diesel mencionou o uso de óleos vegetais: “Para completar, é importante que, nos idos de 1900, óleos vegetais já vinham sendo utilizados em máquinas do ciclo diesel com sucesso. Durante a Exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim. O motor, que havia sido construído para consumir petróleo, operou com óleos vegetais sem qualquer modificação” (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

Com a descoberta de várias reservas petrolíferas, o uso de óleos vegetais puros em motores diesel ficou restrito a situações emergências (MA e HANNA, 1999). Então, tanto os motores quanto o óleo diesel do petróleo foram aprimorados buscando maior eficiência, de forma que atualmente não é mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores.

Em 1973, em função da crise do petróleo, os preços dos barris atingiram valores altíssimos, chegando a aumentar até 400% em cinco meses.

A partir daí, por consequência do aumento do preço do petróleo, surgiu uma nova consciência mundial a respeito da produção e consumo de energia, especialmente daquelas não renováveis, como é o caso dos combustíveis fósseis (PARENTE, 2003).

Hoje em dia, em função do progressivo decréscimo das fontes de petróleo no mundo e visível preocupação em relação à poluição do meio ambiente, cresce o interesse por fontes renováveis de energia. Assim, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel de petróleo em motores de ignição por compressão.

No Brasil, segundo a Lei nº 11.097, aprovada no Congresso Nacional em 13 de janeiro de 2005, biodiesel é: “um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (www.biodiesel.gov.br, 2010).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais virgens, gordura animal (sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal) ou de óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Há dezenas de espécies de oleaginosas no Brasil que podem produzir biodiesel, tais como algodão, mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, dentre outras. O uso de óleos residuais como matéria prima se torna interessante, pois, além de estar disponível em uma quantidade suficiente e a baixo custo, representa um problema ambiental de grandes proporções. Se for possível evitar o descarte desses resíduos nos esgotos, haverá considerável redução da poluição das águas, contribuindo para baixar os custos de tratamento de água no Brasil. Segundo cálculos disponíveis, um litro de óleo jogado nos esgotos tem a capacidade de contaminar um milhão de litros de água. Contudo, a qualidade do biocombustível produzido a partir de óleos residuais pode ser inferior à qualidade do biodiesel produzido com óleos vegetais puros, pelo fato de ocorrer uma diminuição de ácidos graxos livres na composição daqueles. Os óleos vegetais e gorduras animais, depois de usados, tornam-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retira do meio ambiente um poluente, mas também permite a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez. Sabemos que 80% do custo de produção do biodiesel vêm da matéria prima utilizada. As possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- As lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos;
- As indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos;
- Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras;

- Águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, releva um valor da oferta brasileira superior a 30.000 toneladas anuais (PARENTE, 2003).

A tabela 2.1 expõe varias matérias graxas, através das quais o biodiesel pode ser produzido, classificadas em grupos, designados segundo as suas origens ou fontes.

Tabela 2.1 – Grupos, origens e obtenção das matérias primas para a produção de biodiesel (Adaptado PARENTE, 2003).

<b>Grupo</b>	<b>Origens</b>	<b>Obtenção</b>
Óleos e Gorduras de Animais	Matadouros Frigoríficos Curtumes	Extração com Água e Vapor
Óleos e Gorduras Vegetais	Agriculturas Temporárias e Permanentes	Extração Mecânica Extração Solvente Extração Mista
Óleos Residuais de Frituras	Cocções Comerciais e Industriais	Acumulações e Coletas
Matérias Graxas de Esgotos	Águas Residuais das Cidades e de certas Indústrias	Processo em fase de Pesquisa e Desenvolvimento

A figura 2.1 apresenta o fluxograma em blocos, para os diversos elos das cadeias produtivas do biodiesel, considerando os grupos ou fontes de matérias primas, em conformidade com a tabela anteriormente apresentada. Os métodos convencionais de produção utilizam catalisadores químicos e outros insumos na etapa de transesterificação dos ácidos graxos. A nossa proposta é retirar, ou diminuir consideravelmente, a adição desses catalisadores no processo de obtenção do biodiesel.

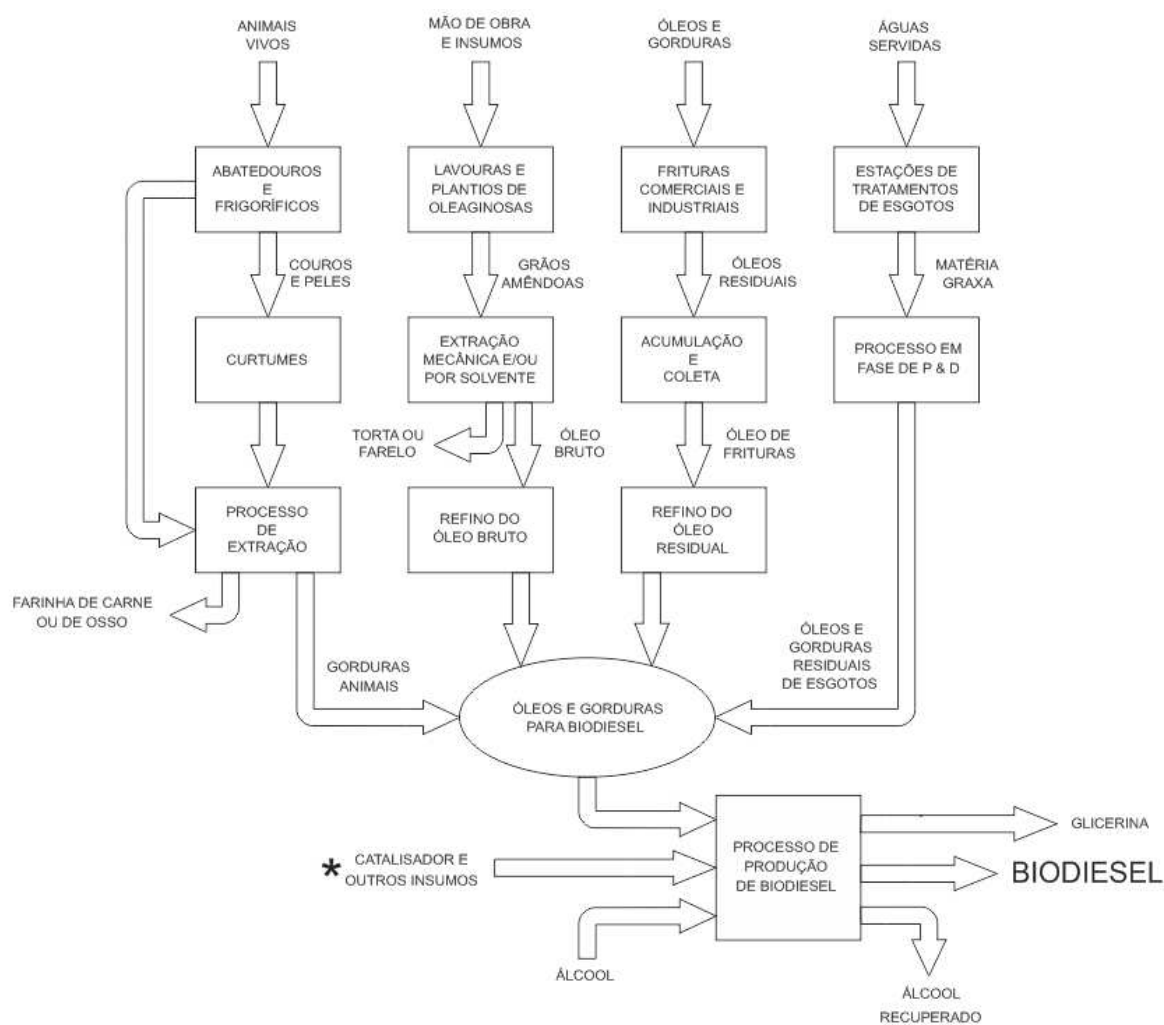


Figura 2.1 – Fluxograma das Cadeias Produtivas de Biodiesel (Adaptado PARENTE, 2003).

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas ao diesel do petróleo. No caso de misturas a concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume. Assim, B2, B5 e B20 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com concentração de 2%, 5% e 20% de biodiesel adicionado ao óleo diesel (MA e HANNA, 1999).

A Lei nº 11.097/05 introduz o biodiesel na matriz energética. Complementa o marco regulatório do novo segmento um conjunto de decretos, normas e portarias, estabelecendo prazo para cumprimento da adição de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel mineral, de acordo com a figura 2.2.

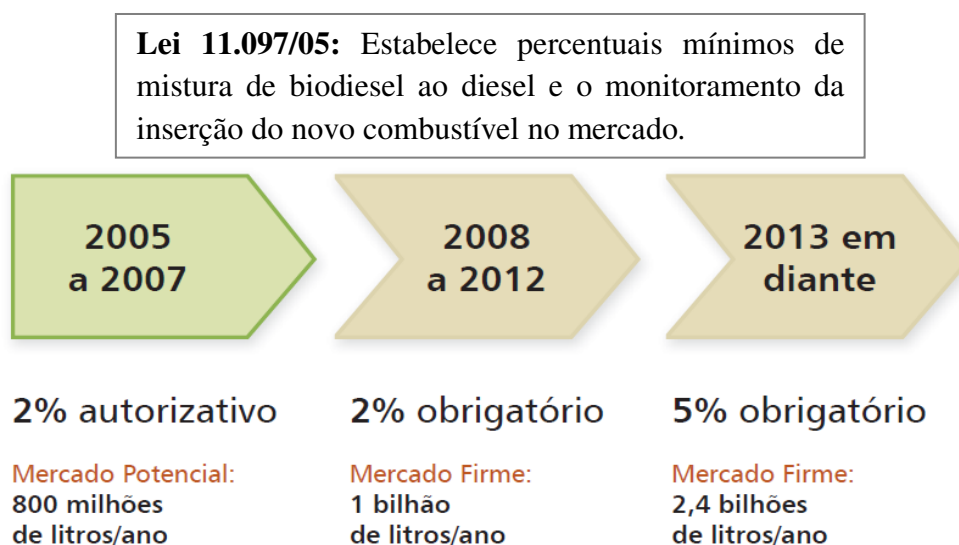


Figura 2.2 – Cronograma de evolução do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (SEBRAE, 2007).

Essas misturas estão aprovadas para uso no território brasileiro e devem ser produzidas segundo as especificações técnicas definidas pela ANP. No entanto, essa lei, que foi aprovada em 2005, estimava que a demanda de biodiesel para atender aos 2% de mistura deveria ser de 800 milhões de litros por ano, enquanto que a capacidade de produção instalada em 2007 já era superior a 2 bilhões de litros por ano. Ou seja, houve um excesso da capacidade de produção e para elevar a demanda, o governo antecipou o cronograma de elevação em 5% da mistura de biodiesel no diesel para o ano de 2010.

Estudos realizados mostram que a utilização do B20 proporciona uma redução de 26,8% na emissão de material particulado, de 72,8% de monóxido de carbono e de 73,2% de hidrocarbonetos. Portanto, o biodiesel é um combustível alternativo ambientalmente correto (LEE, FOGLIA e CHANG, 2002).

O biodiesel apresenta uma série de vantagens: é biodegradável e atóxico, além de possuir capacidade de minimizar emissões, exceto dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Porém, verificou-se que é possível diminuir a emissão desses óxidos de nitrogênio ajustando-se a temperatura de combustão dos motores (GROBOSKI e MCCORMICK, 1998). O aquecimento global, provocado pelo efeito estufa, vem causando graves alterações em nosso ecossistema. O CO<sub>2</sub>, principal causador desse fenômeno, é liberado na atmosfera com a combustão tanto do óleo diesel de petróleo, quanto na combustão do biodiesel, porém, como este provém de fontes renováveis de energia, é possível estabelecer o ciclo fechado do carbono, o que não acontece com o combustível fóssil.

Os biocombustíveis apresentam-se como uma possível forma de minimizar os atuais efeitos malefícios provocados pelo petróleo e seus derivados, reduzindo significativamente a emissão dos gases do aquecimento global (MA e HANNA, 1999).

Outro aspecto relevante do biodiesel é que ele apresenta um alto ponto de fulgor (*Flash Point*), que permite o transporte, manuseio e estoque de maneira mais segura; por outro lado, esse alto ponto de fulgor dificulta a vaporização do biodiesel na câmara de combustão do motor.

O biodiesel tem um excelente poder lubrificante, o que não ocorre no diesel mineral com baixo teor de enxofre, que tem lubricidade muito reduzida. Adicionando biodiesel em pequenas quantidades ao diesel de origem fóssil, a lubricidade do combustível é restabelecida.

Além das vantagens ambientais, o biodiesel pode gerar empregos, fortalecer o setor industrial (principalmente nas regiões norte e nordeste), incentivar a agricultura familiar e melhorar a geração e distribuição da renda, contribuindo para a melhoria das condições de vida e para um equilíbrio do êxodo rural (HOLANDA, 2004).

O biodiesel é visto pelo governo brasileiro como uma opção ambientalmente correta para a economia de divisas e a geração de renda. Fatores como clima favorável, grande extensão de solo agricultável, vocação para o agro-negócio e preço do petróleo elevado se somam para tornar esta alternativa também economicamente competitiva.

Assim como para a cana de açúcar, principal matéria prima para a produção do etanol, a produção de oleaginosas exige novas áreas de terra, sem que se promova uma competição com a agricultura de alimentos. Essa hipótese é inviável, tanto para a totalidade dos países desenvolvidos, como para a maioria dos demais países. O Brasil, com mais de 90 milhões de hectares de terras, que podem ser incorporados ao processo produtivo de maneira sustentável, desponta como o país com maiores oportunidades em relação à agricultura de energia. Nos próximos anos, apenas na região dos Cerrados, mais de 20 milhões de hectares podem ser disponibilizados para o plantio de grãos, pela integração lavoura-pecuária.

O potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, além de cana de açúcar, é possível cultivar mamona, amendoim, gergelim, babaçu, entre outras oleaginosas. Somente para mamona, existe uma área de mais de 4,5 milhões de hectares aptas ao seu cultivo.

No Norte, o dendê se destaca como a grande opção, pois existe mais de 50 milhões de hectares de áreas desmatadas, grande parte disso com aptidão para o seu plantio. A soja, o girassol, o algodão e a canola despontam como as principais alternativas para o Centro Oeste, o Sudeste e o Sul do Brasil.



Cada oleaginosa, dependendo da região na qual é cultivada e segundo as condições de clima e de solo, apresenta características específicas na produtividade por hectare e na percentagem de óleo obtida da amêndoa ou grão. A produtividade obtida também está diretamente associada às tecnologias de cultivo, à qualidade de semente e às tecnologias de processamento praticadas. A tabela 2.2 mostra a relação das espécies, produtividade e rendimento de acordo com as regiões produtoras.

Tabela 2.2 – Características de algumas culturas oleaginosas com potencial de uso energético (SEBRAE, 2007).

<b>Espécie</b>	<b>Produtividade (t/ha)</b>	<b>Porcentagem de óleo</b>	<b>Ciclo de vida</b>	<b>Regiões Produtoras</b>	<b>Tipo de cultura</b>	<b>Rendimento (kg/ha)</b>
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mec	100 a 200
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mec	600 a 800
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	IMO	3.000 a 6.000
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	Mec	500 a 900
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	Anual	Nordeste	IMO	500 a 900
Pinhão Manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	IMO	1.000 a 6.000
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	Mec	200 a 400

Mec – Mecanizada

IMO – Intensiva Mão de Obra

Com a finalidade de ilustrar a distribuição das oleaginosas no território brasileiro, a figura 2.3 permite a visualização das regiões brasileiras segundo as principais matérias primas considerando-se as condições edafoclimáticas do zoneamento agroecológico.



Figura 2.3 – Potencialidade brasileira para produção (SEBRAE, 2007).

O Brasil é considerado um país que possui uma matriz energética das mais limpas do mundo. Em 2009, segundo a Resenha Energética Brasileira divulgada em março de 2010 pelo Ministério de Minas e Energia, aproximadamente 47,2% da energia fornecida pelo país foi de origem renovável, como mostrado na Figura 2.4, que ilustra a estrutura da Oferta Interna de Energia (OIE) de 2009. Observam-se à direita do gráfico, as vantagens comparativas de 47,2% de fontes renováveis na matriz energética brasileira, contra apenas 7,2% nos países da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico (OECD) e de 12,7% na média mundial.

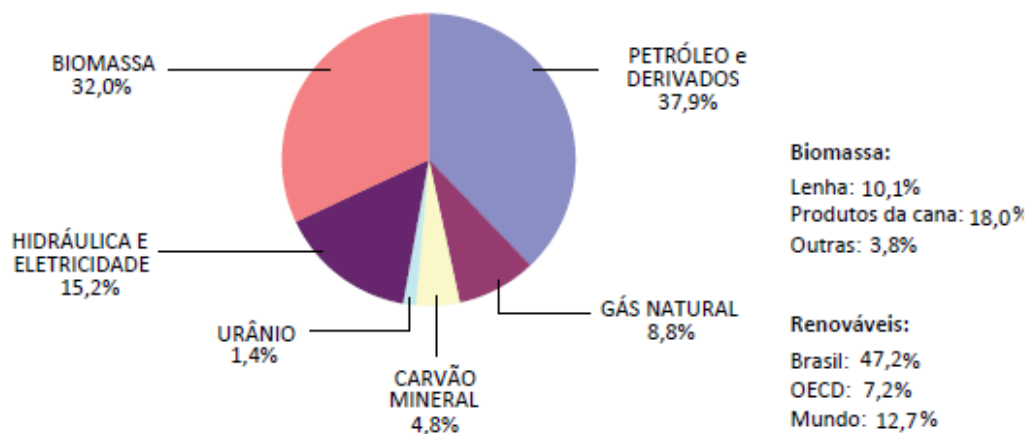


Figura 2.4 – Oferta Interna de Energia no Brasil em 2009 (Resenha Energética Brasileira, 2010).

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira trará vantagens ambientais, sociais e econômicas. Não se pode deixar de mencionar, também, o impacto favorável sobre a imagem do país no exterior, na medida em que projetos brasileiros sejam beneficiados com um número crescente de financiamentos no âmbito do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A atenção ao meio ambiente é uma das formas mais eficazes de projetar o nome de um país no cenário internacional.

Estima-se que, embora mantenham sua posição de liderança entre as fontes de energia, o petróleo e seus derivados representarão cerca de 28% da matriz energética brasileira em 2030, perdendo perto de 10 pontos percentuais em relação à 2005. A Figura 2.5 apresenta a estrutura do consumo de derivados do petróleo em 2005 e no ano de 2030 (MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL 2030, 2007)

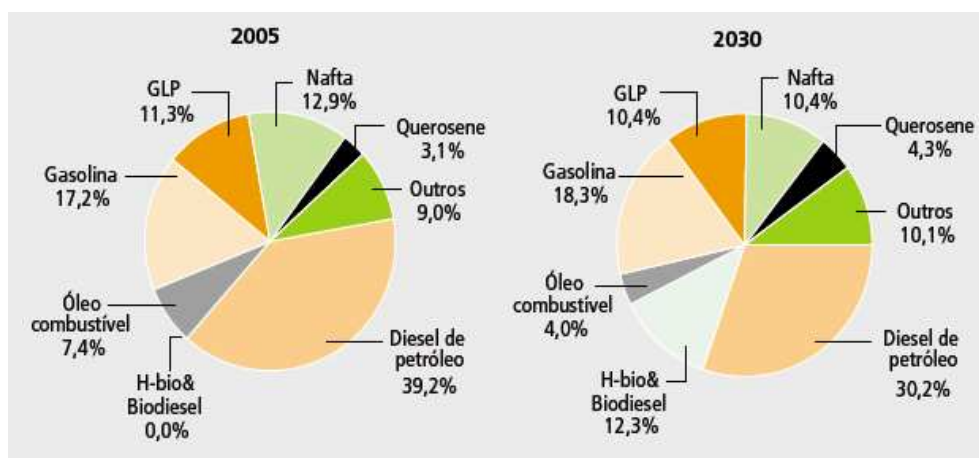


Figura 2.5 – Estrutura do consumo de derivados do petróleo (MATRIZ ENERGÉTICA NACIONAL 2030, 2007).

Vale à pena ressaltar que, em 2005, o consumo de biodiesel não representava nem um ponto percentual na matriz energética brasileira. Estima-se que, com o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias de produção de biodiesel, este passe a representar cerca de 12% de toda energia consumida no Brasil em 2030.

## **2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Alguns métodos têm sido investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e, assim, permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais, como a formação de incrustações e depósitos, como o uso de misturas binárias com o diesel de origem fóssil, pirólise (craqueamento) e a transesterificação. A transesterificação é de longe o método mais comum para a obtenção de biodiesel, isto é, ésteres alquílicos de óleos e gorduras.

### **2.2.1 TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA E TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA**

Um reator realiza a reação química do óleo vegetal ou gordura animal com o etanol (rota etílica) ou com o metanol (rota metílica) na presença de um catalisador básico ou ácido. A utilização de ambos os álcoois possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra a tabela 2.3.

Tabela 2.3: Descrição das vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol no processo de transesterificação (adaptado de <http://www.tecbio.com.br/etanolMetanol.htm>).

<b>USO DO METANOL</b>	
<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro.</li> <li>• É mais reativo.</li> <li>• Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol.</li> <li>• Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metilica é cerca de 20% do consumo na rota etilica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.</li> <li>• Os equipamentos de processo da planta com rota metilica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etilica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil.</li> <li>• É bastante tóxico.</li> <li>• Maior risco de incêndios (mais volátil). Chama invisível.</li> <li>• Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria prima para extração de drogas.</li> <li>• Apesar ser ociosa, a capacidade atual de produção de metanol brasileira só garantiria o estágio inicial de um programa de âmbito nacional</li> </ul>
<b>USO DO ETANOL</b>	
<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção alcooleira no Brasil já consolidada.</li> <li>• Produz Biodiesel com uma maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao Biodiesel metílico.</li> <li>• Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável.</li> <li>• Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural.</li> <li>• Gera ainda mais economia de divisas.</li> <li>• Não é tão tóxico como o metanol.</li> <li>• Menor risco de incêndios.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.</li> <li>• Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.</li> <li>• Os equipamentos de processo da planta com rota metilica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etilica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.</li> <li>• Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico</li> </ul>

## 2.2.2 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores. Quando ela ocorre entre óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos) e alcoóis é produzida uma mistura de monoésteres alquílicos (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006). A reação de transesterificação pode ocorrer pela simples mistura dos reagentes, entretanto, a presença de um catalisador, em geral um ácido ou uma base forte, acelera consideravelmente a transformação dos ésteres. Com o objetivo de conseguir um rendimento elevado de monoésteres alquílicos, o álcool tem que ser usado em excesso (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2004). O esquema geral da reação de transesterificação se encontra reproduzido na figura 2.6.

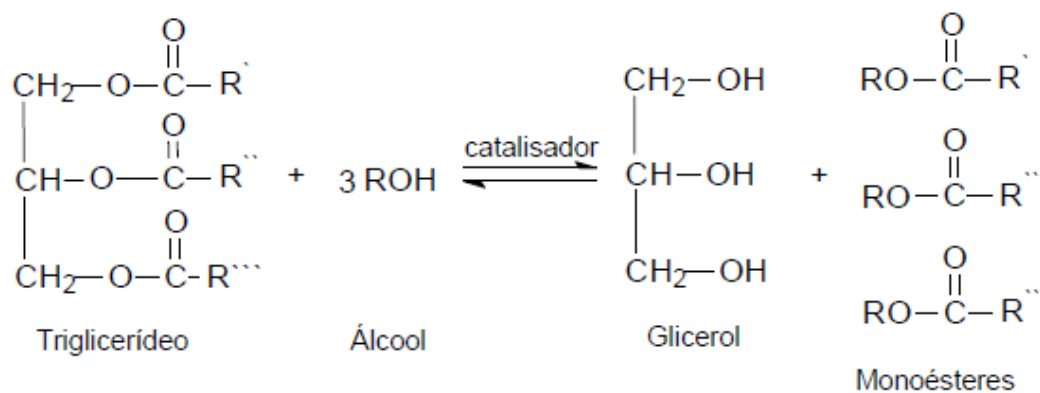


Figura 2.6 – Reação de transesterificação. R', R'' e R''' são cadeias de ácidos graxos.

Na transesterificação dos óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo um mistura de ésteres alquílicos dos ácidos graxos e de glicerol. O processo total é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que di- e monoglicerídeos são formados como intermediários mostrados na Figura 2.7.

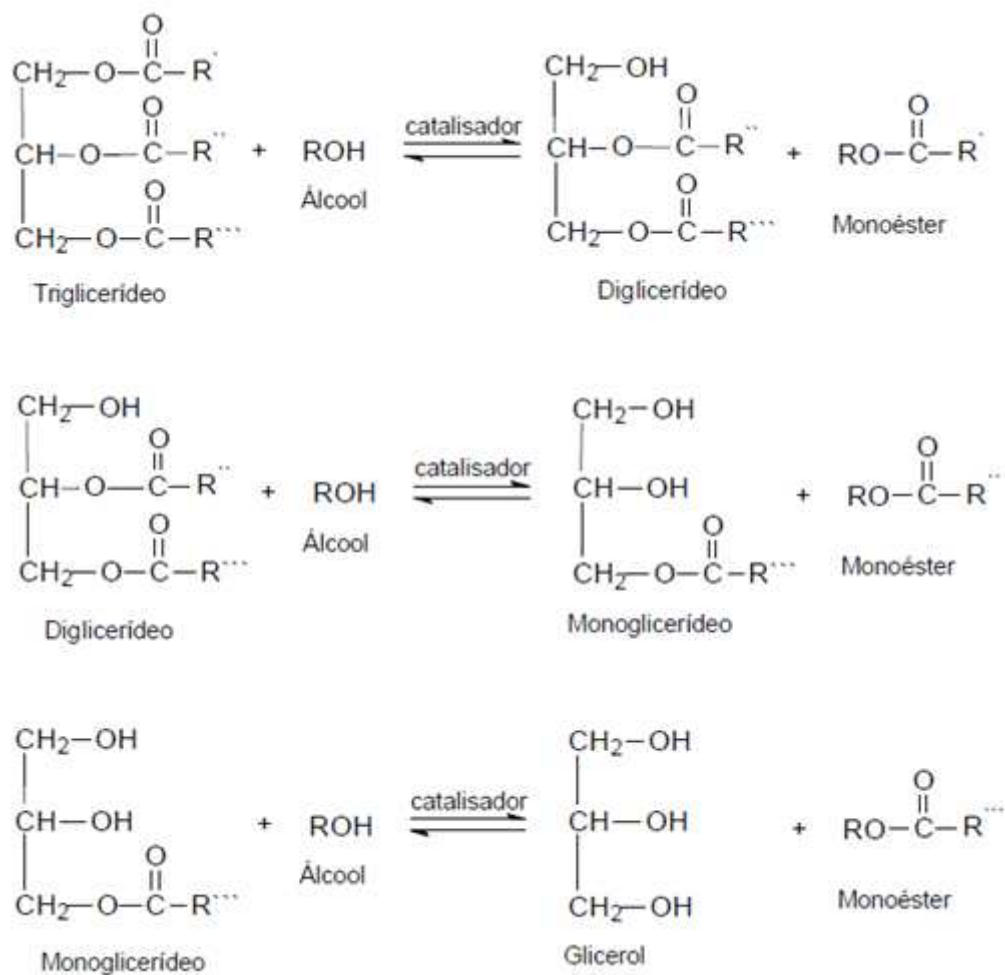


Figura 2.7 – Transesterificação de triglicerídeos. Sequência de três reações consecutivas e reversíveis.

Em princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção de ésteres alquílicos de óleos vegetais, isto é, biodiesel, a reação reversa não ocorra ou ocorra de forma consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases.



A Figura 2.8 mostra qualitativamente a relação entre conversão e tempo de reação para um processo em que di- e monoacilgliceróis estão representados como intermediários de reação. Aspectos quantitativos desta figura, como a concentração final dos vários tipos de glicerídeos e a concentração máxima que di- e monoacilgliceróis podem atingir durante o processo, podem variar consideravelmente de reação para reação, dependendo das condições em que ela é realizada.

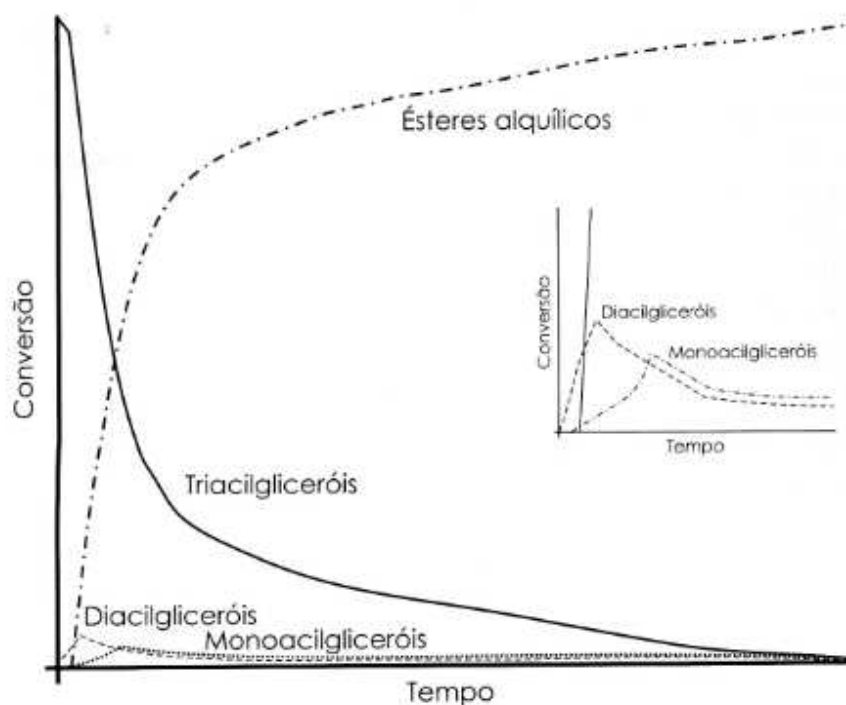


Figura 2.8 – Gráfico qualitativo de conversão em uma reação progressiva de transesterificação.

A reação estequiométrica requer 1 mol de um triglicerídeo e 3 mols de álcool. Entretanto, um excesso do álcool é usado para aumentar os rendimentos dos ésteres alquílicos e permitir sua separação da fase do glicerol formado (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

### 2.2.3 CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Catalisadores são espécies químicas que alteram a velocidade das reações químicas para atingir o equilíbrio, provendo um caminho molecular diferente para a reação. Normalmente os catalisadores são referidos como aquelas substâncias que aumentam a velocidade de reação, embora, eles possam tanto acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto em particular. Um catalisador afeta apenas a velocidade de uma reação; ele não afeta o equilíbrio (FOGLER, 2002).

Geralmente, a transesterificação pode ser realizada por catálise ácida ou básica. No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos proporcionam processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos. A maior parte dos trabalhos aponta para vantagens no processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento, além de apresentar menos problemas de corrosão dos equipamentos. Contudo, se o óleo possuir um alto teor de ácidos graxos livres (AGL) ou uma grande quantidade de água, o uso de catalisadores ácidos é desejável, já que nessas condições há formação de sabões, o que implica no consumo das matérias primas e formação de emulsões que dificultam o processo de purificação do biodiesel (CANAKCI e GERPEN, 2001).

O mecanismo da transesterificação, catalisada por base, dos óleos vegetais é mostrado na figura 2.9. A reação da base com o álcool (1) produz um alcóxido e um catalisador protonado. O ataque do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (2), dos quais o alquil éster e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados (3). Após desprotonar o catalisador (4), este está agora pronto para reagir com uma molécula de álcool, iniciando novamente o ciclo catalítico. Di- e monoglicerídeos são convertidos pelos mesmos mecanismos formando uma mistura de alquil ésteres e glicerol (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2004).

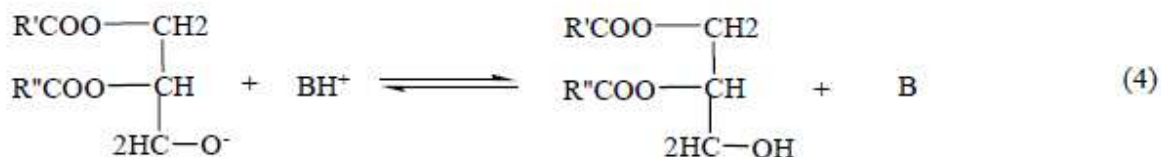
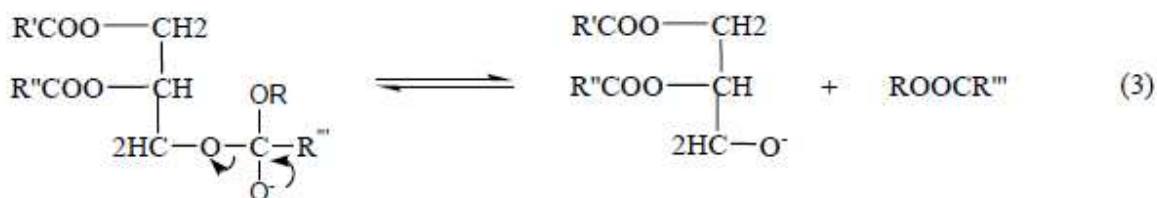
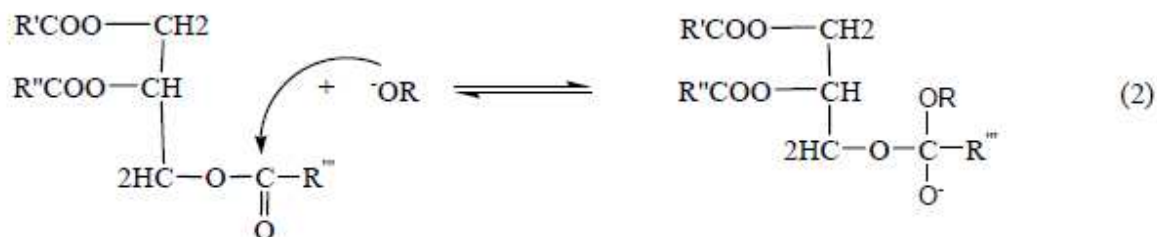
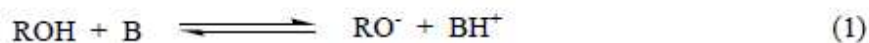


Figura 2.9 – Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisado por uma base (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2004).

A Figura 2.10 mostra a reação de formação de um alcóxido a partir de um hidróxido com um álcool. Essa reação entre o álcool e a base tem o inconveniente de formar uma molécula de água para cada molécula de alcóxido formado.

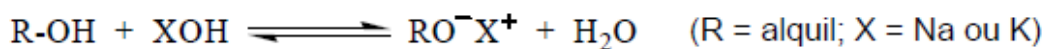
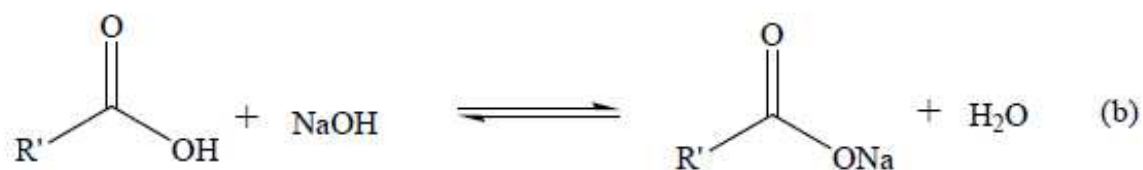
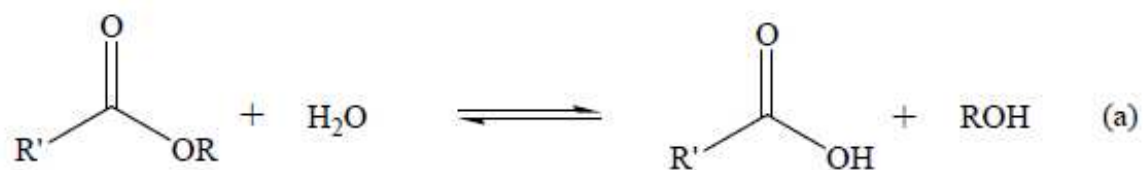


Figura 2.10 – Reação de uma base com um mono álcool (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

A presença de água dá origem a hidrólise de alguns ésteres produzidos, representada pela equação (a), com a conseqüente formação de sabão, representada pela equação (b), da figura 2.11.



R' = cadeia carbônica do ácido graxo  
R = grupo alquil do álcool

Figura 2.11 – (a) Reação de hidrólise de ésteres de ácidos graxos; (b) Reação de saponificação de ácidos graxos (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2004).

O mecanismo de transesterificação de triglicerídeos catalisada por ácido está esquematicamente representado na Figura 2.12, a partir da reação de transesterificação de um monoéster. Este mesmo mecanismo pode ser estendido para di- e monoglicerídeos. A protonação do grupo carbonila do éster, leva a formação de um carbocátion (II) que, depois do ataque nucleofílico do álcool, produz o tetraedro intermediário (III), que elimina glicerol para formar um novo éster (IV) e regenerar o próton ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

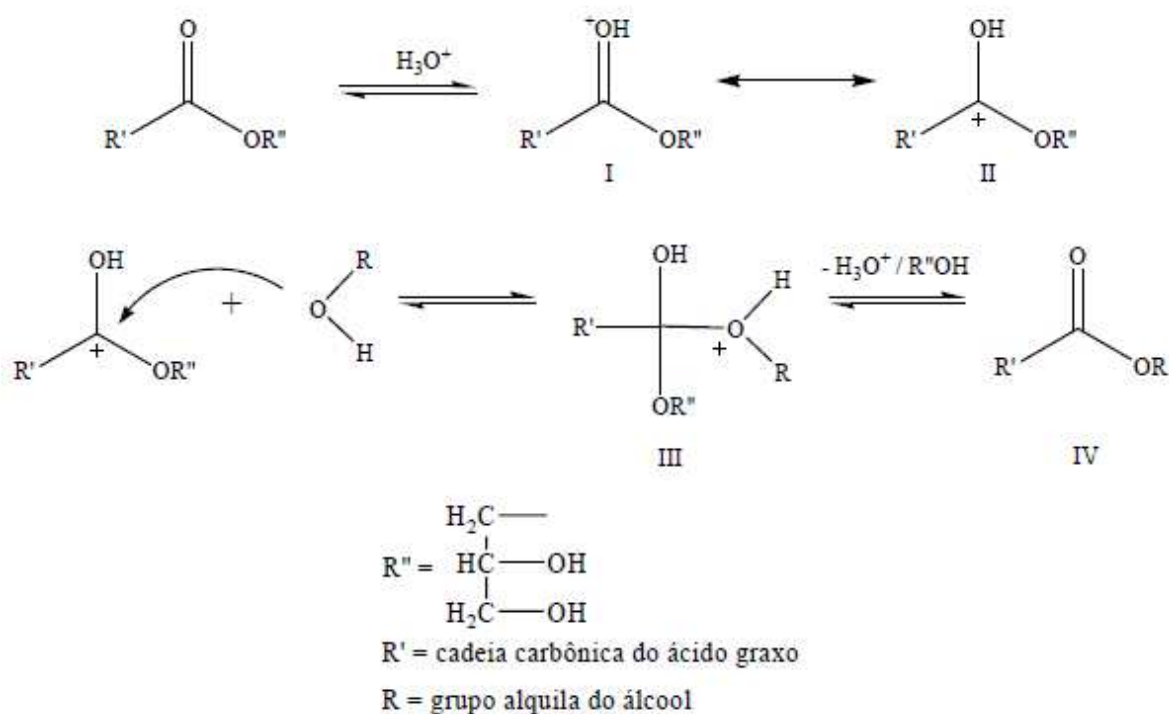


Figura 2.12 – Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais catalisado por um ácido (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2004).

## 2.2.4 MÉTODO CONVENCIONAL DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A maioria dos trabalhos sobre a produção de biodiesel apontam para o método de produção por batelada, onde o montante de óleo usado como matéria prima é depositado de uma só vez em um tanque, onde ele será previamente aquecido. O álcool escolhido como reagente geralmente é o metanol, por razões relacionadas ao processo, como a ausência de água, possuir uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Quando o etanol é utilizado, ele precisa estar isento de água, assim como o óleo utilizado, pois caso contrário a separação da glicerina será dificultada.

Com relação aos catalisadores utilizados no método convencional, estes podem ser ácidos ou básicos. Nos processos de catálise ácida, são preferencialmente usados os ácidos sulfônico ou sulfúrico. O rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento.

O processo de produção por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida, conduzindo a rendimentos muito elevados em um tempo de aproximadamente 30 minutos. A temperatura de processo utilizada quando se usa catalisadores básicos é de cerca de 65°C. Quando o catalisador escolhido é o básico, ele é dissolvido em metanol antes de ser adicionado ao óleo (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

Assim que o processo de transesterificação se completa, a mistura é transferida para um separador em forma de funil para que seja possível separar os ésteres da glicerina.

### 2.2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O BIODIESEL

Durante o processo de transesterificação, gliceróis intermediários como mono- e diacilgliceróis são formados, sendo que uma pequena quantidade destes pode permanecer retida no produto final (ésteres metílicos ou quaisquer outros alquil-ésteres). Além destes gliceróis parcialmente reagidos, triacilgliceróis não reagidos bem como glicerol, ácidos graxos livres, álcool e catalisador residuais podem contaminar o produto final. Os contaminantes podem levar a problemas operacionais severos quando o biodiesel é utilizado em motores, incluindo a formação de depósitos, entupimento de filtro e deterioração do combustível. Portanto, especificações como aquelas da Europa (EN 14214; EN 14213 ao se utilizar biodiesel como óleo para geração de calor) e dos Estados Unidos (ASTM D6751) limitam a quantidade de contaminantes perdida no biodiesel. Atualmente no Brasil, a especificação para o biodiesel produzido e comercializado no país deve obedecer a resolução da ANP nº 7, de 19/03/2008. Sob estas especificações, restrições são alocadas para contaminantes individuais através da inclusão de itens, como glicerina livre e glicerina total para limitar o teor de glicerol e acilgliceróis, ponto de fulgor para limitar o álcool residual, acidez para limitar o teor de AGL, e o teor de cinzas para limitar o catalisador residual.

A determinação da qualidade do combustível é, portanto, um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel. A manutenção da oferta de um combustível de alta qualidade, que não apresente problemas operacionais, é um pré-requisito para a aceitação do biodiesel no mercado.

Para atender as exigências das especificações, não é necessário a quantificação de componentes individuais do biodiesel, mas a quantificação de diferentes *classes de compostos* é fundamental. Por exemplo, para a determinação de mono-, di- ou triacilgliceróis (de acordo com as especificações europeias), não é necessário saber que ácido(s) graxo(s) está(ão) ligado(s) à molécula de glicerol. Para a determinação de glicerol total, não importa o tipo de acilglicerol (mono-, di- e tri-) ou de onde se origina o glicerol livre, desde que os limites estabelecidos para espécies individuais de acilgliceróis e de glicerol livre sejam observados. A quantificação

cromatográfica de acilgliceróis como classes de compostos orgânicos é um resultado da forma como o método foi estabelecido.

Virtualmente, todos os métodos utilizados para análise de biodiesel são adequados (se necessário, com as devidas modificações) para todos os tipos de matérias primas empregadas no processo. Por outro lado, um método analítico ideal deve quantificar de maneira confiável e pouco dispendiosa todos os contaminantes, mesmo que em nível de traços, sem apresentar dificuldades experimentais e em questão de segundos, ou ainda mais rapidamente quando empregados para monitoramento remoto de reação. Nenhum método atual atinge a rigidez destes objetivos. Portanto, é necessário selecionar um ou mais métodos para analisar o biodiesel ou monitorar a reação de transesterificação.

Geralmente para a caracterização de biodiesel são utilizadas as cromatografias de fase gasosa (CG) e/ou líquida de alta eficiência (CLAE).

Até o momento, a CG tem sido o método mais utilizado para a análise de biodiesel porque apresenta precisão geralmente alta para a quantificação de componentes minoritários. Porém, a precisão de análises por CG pode ser influenciada por fatores como a deriva da linha de base e a superposição de sinais.

Uma vantagem atribuída à CLAE, em comparação aos métodos de CG, está relacionada ao fato de que procedimentos de derivatização demorados e dispendiosos não são geralmente necessários, o que pode reduzir o tempo de análise. No entanto, a aplicação de CLAE à análise de biodiesel não é tão comum como o emprego de métodos de CG.

Além da CG e da CLAE, outros métodos que podem auxiliar na caracterização do biodiesel ou para o monitoramento da reação de transesterificação são a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e/ou a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

Existem outros métodos que podem ser empregados para o auxílio na caracterização do biodiesel como, por exemplo, a viscosimetria e métodos enzimáticos.

Na viscosimetria a diferença de viscosidade entre os triacilgliceróis presentes em óleos vegetais e os ésteres metílicos correspondentes, resultantes de transesterificação, corresponde a



aproximadamente uma ordem de magnitude. Esta diferença de viscosidade forma a base de um método analítico, que é utilizado para determinar a conversão de óleos vegetais em ésteres metílicos.

O método enzimático foi criado para analisar o glicerol residual no biodiesel, visando determinar a extensão da reação de transesterificação. Este método tinha o objetivo original de ser um método simples para a determinação de glicerol, mas houve preocupação quanto à sua reprodutibilidade e complexidade. Porém, recentemente um método enzimático para a determinação de glicerol livre e glicerol total foi disponibilizado comercialmente (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

### **2.3 TECNOLOGIA DAS MICRO-ONDAS**

Durante o período da Segunda Guerra Mundial, a engenharia de micro-ondas foi quase um sinônimo de engenharia de RADAR (Radio Detection And Ranging). Isto se deve ao grande estímulo dado ao desenvolvimento de sistemas de micro-ondas pela necessidade de radares de alta resolução capazes de detectar e localizar aviões e navios inimigos. Ainda hoje os radares, em suas mais variadas formas, como radar de rastreamento de mísseis, radar para controle de tiro, radar meteorológico, radar de orientação de míssil, radar de controle de tráfego aéreo, etc., constituem uma das maiores aplicações das frequências de micro-ondas (COLLIN, 1979). Embora a maioria dos trabalhos iniciais envolvendo micro-ondas foram para fins militares, muitas pesquisas usando essa tecnologia foram desenvolvidas apenas após o término da guerra. Uma delas foi o aquecimento por micro-ondas, incluindo sistemas de processamento industrial de micro-ondas, bem como fornos de micro-ondas domésticos e comerciais (DECAREU e PETERSON, 1986).

### 2.3.1 CARACTERÍSTICAS DAS MICRO-ONDAS

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 (Figura 2.13). As bandas de frequências utilizadas para aplicações em eletrotermia são restritas, a fim de se evitar interferências nas bandas de frequências utilizadas em telecomunicações. As frequências mais usadas são de  $915 \pm 25$  MHz e de  $2.450 \pm 50$  MHz, correspondendo aos comprimentos de ondas de 328 mm e 122,5 mm no vácuo, respectivamente (SENISE, 1985). As micro-ondas podem ser transmitidas através de tubos metálicos ocos e podem ser focalizadas em feixes por meio de antenas de alto ganho. Da mesma forma que os raios de luz são desviados quando passam do ar para a água, as micro-ondas também podem mudar de direção quando viajam de um material dielétrico para outro semelhante. As micro-ondas se propagam da mesma maneira que as ondas de luz; elas são refletidas por objetos metálicos, absorvidas por alguns materiais dielétricos e passam sem absorção significativa através de outros materiais. Por exemplo, água, carbono e alimentos com alto teor de água são bons absorvedores de micro-ondas; vidro, cerâmica e a maioria dos materiais termoplásticos permitem que as micro-ondas passem com pouca ou nenhuma absorção (DECAREU e PETERSON, 1986).

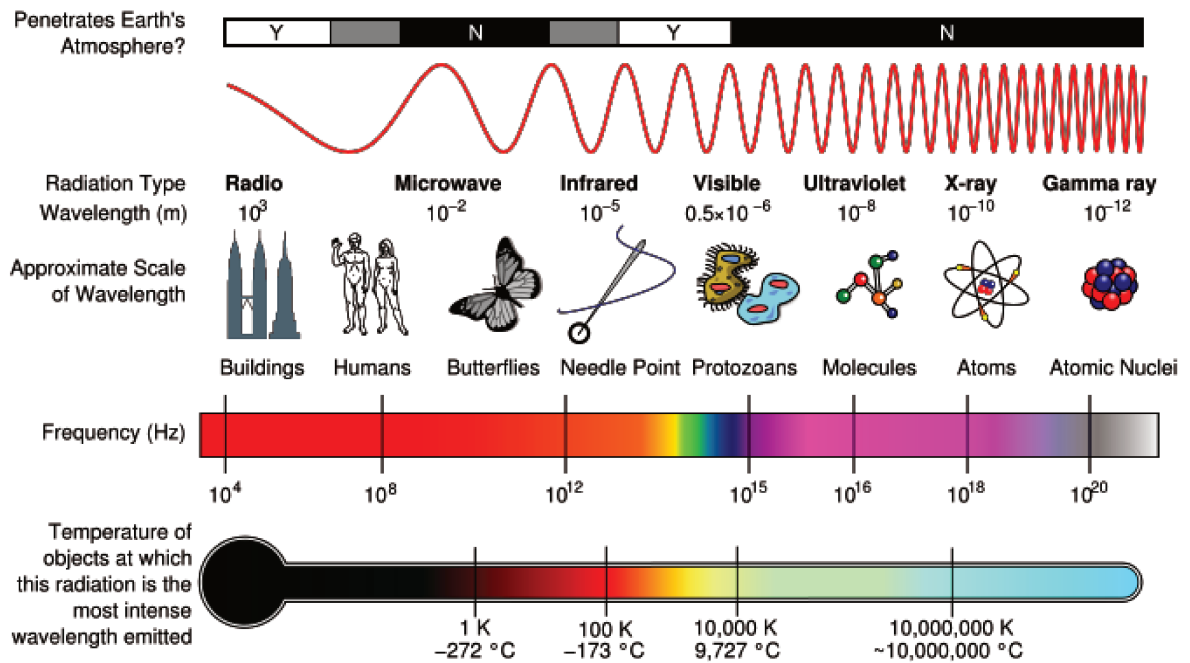


Figura 2.13 – Diagrama ilustrando o espectro magnético desde as ondas de rádio até os raios gama ([http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_eletromagn%C3%A9tico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico)).

Ondas eletromagnéticas são oscilações de campos elétricos e magnéticos associados que se propagam no espaço, regidas pelas equações de Maxwell, com velocidade no vácuo  $c = 3 \times 10^8$  m/s. Denominam-se:

- Comprimento de onda ( $\lambda$ ): a distância de um ponto de uma onda ao ponto correspondente da onda seguinte, por exemplo, de máximo positivo a máximo positivo;
- Frequência de emissão (f): o número de ondas ou ciclos por segundos (1/s ou Hz);

Conclui-se que o comprimento de onda  $\lambda$  correspondente à distância percorrida de  $3 \times 10^8$  m dividida pelo número de ondas  $f$ , conforme a equação 2.1.

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

• Geração de micro-ondas: a partir de um tubo oscilador, usualmente do tipo Magnetron (Figura 2.14), alimentado por um circuito eletrônico, capaz de converter a energia elétrica de frequência industrial (60 Hz) em energia eletromagnética de micro-ondas (por exemplo, 2.450 MHz);

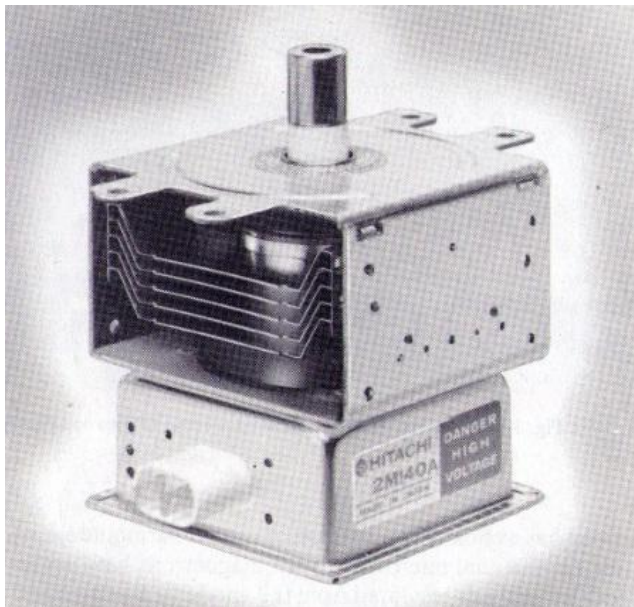


Figura 2.14 – Magnetron típico utilizado em fornos de micro-ondas (DECAREAU e PETERSON, 1986).

- Transmissão (guia de onda): o campo eletromagnético se propaga sob a forma de onda eletromagnética no interior de um guia de onda metálico. As seções podem ser retangulares ou circulares com dimensões dependentes do comprimento de onda. As ondas são refletidas nas paredes metálicas do guia, apresentando uma distribuição de campos elétricos de maior intensidade no centro deste e campo elétrico zero nas paredes. Os acoplamentos executados mediante atenuadores e tocos, permitem a transferência mais eficiente da energia de micro-ondas para o aplicador.

- Aplicação de micro-ondas: o aplicador, normalmente denominado cavidade, é um volume limitado por paredes metálicas no interior do qual se processa a interação entre o material dielétrico e a energia de micro-ondas. O campo elétrico dentro de uma cavidade apresenta inúmeras reflexões nas suas paredes metálicas, de maneira que proporciona uma propagação de múltiplos modos na distribuição do campo eletromagnético no seu interior. Essa característica é uma das principais vilãs do aquecimento por micro-ondas, já que as reflexões múltiplas promovem o fenômeno de interferência e apresentam como resultado regiões de maiores e de menores intensidades de campo eletromagnético no espaço. Isto ocorre devido ao fenômeno de onda estacionária, onde uma onda refletida aparece e se superpõe a uma onda incidente. A relação entre as intensidades máxima e mínima de campo elétrico é denominada razão de onda estacionária (ROE). A onda refletida nos pontos em que chega em fase com a onda incidente, soma-se à mesma e aumenta o valor do campo elétrico; chegando defasada subtrai-se e diminui o campo elétrico. Isso resulta em uma distribuição não uniforme de campo elétrico dentro de um aplicador e conseqüentemente em um aquecimento não uniforme.

Uma parte deste aquecimento não uniforme é devida à cavidade, causado pelos valores altos e baixos do campo elétrico, que são intrínsecos à sua estrutura geométrica. Porém, a geometria do material dielétrico e suas propriedades dielétricas, também afetam a uniformidade do aquecimento. A figura 2.15 ilustra o diagrama genérico de aquecimento por micro-ondas para sistemas contínuos e sistemas estáticos.

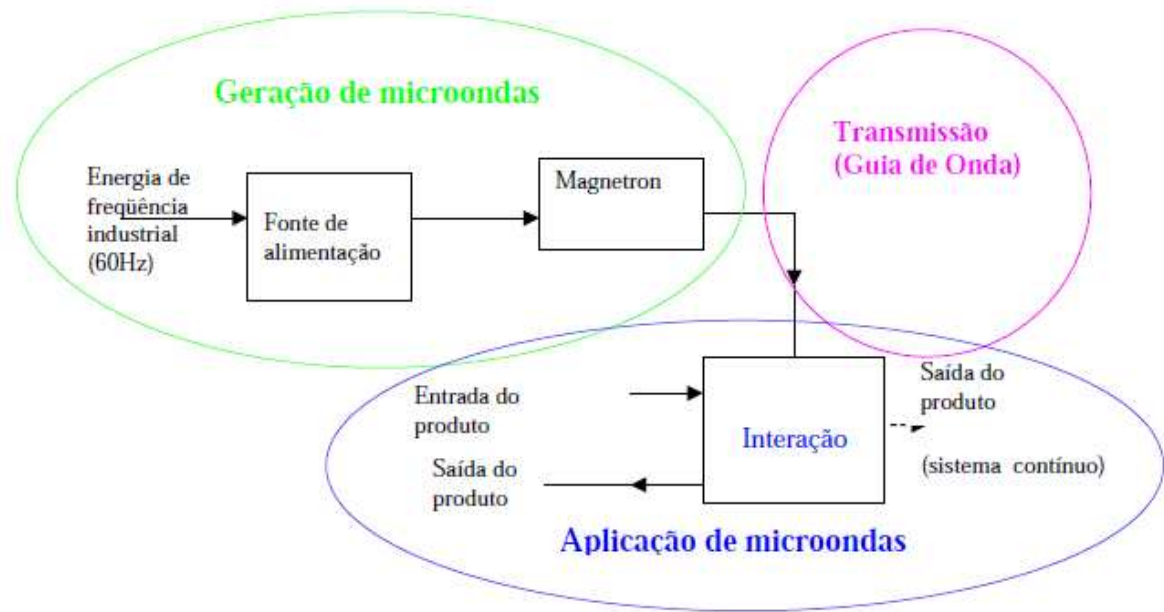


Figura 2.15 – Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por micro-ondas.

A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. Esta propriedade resulta em tempos de processamento mais curtos, maior rendimento do produto final e usualmente em uma qualidade superior no produto comparado ao obtido com técnicas convencionais de processamento (DECAREU e PETERSON, 1986).

A principal meta em pesquisas sobre propriedades elétricas dos materiais é determinar os mecanismos de interação entre os produtos e a energia eletromagnética de micro-ondas. Essas propriedades determinam a quantidade de energia acoplada em um produto, sua distribuição dentro do produto e, por consequência, o tempo e a frequência de micro-ondas necessárias para o aquecimento em processos de transferência de energia por radiação (MUDGET, 1996).

### 2.3.2 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS MATERIAIS

Todos os materiais dielétricos têm em comum a capacidade de armazenar energia elétrica. Existem vários mecanismos em escala molecular e atômica para a conversão de energia de micro-ondas em energia térmica (BUFFLER, 1992). Nos mecanismos de aquecimento de materiais biológicos por micro-ondas, a migração iônica e a rotação dipolar são as mais importantes (SCHIFFMAN, 1987). No primeiro mecanismo, os componentes ionizados colidem aleatoriamente com moléculas não ionizadas quando submetidos a um campo elétrico. A energia elétrica destes íons é convertida em calor durante as colisões. Já no mecanismo de aquecimento pela rotação dipolar (Figura 2.16), as moléculas polares, como a água e outras moléculas que podem se tornar “dipolos induzidos” devido às tensões causadas pelo campo, são influenciadas pela rápida mudança de polaridade deste campo.

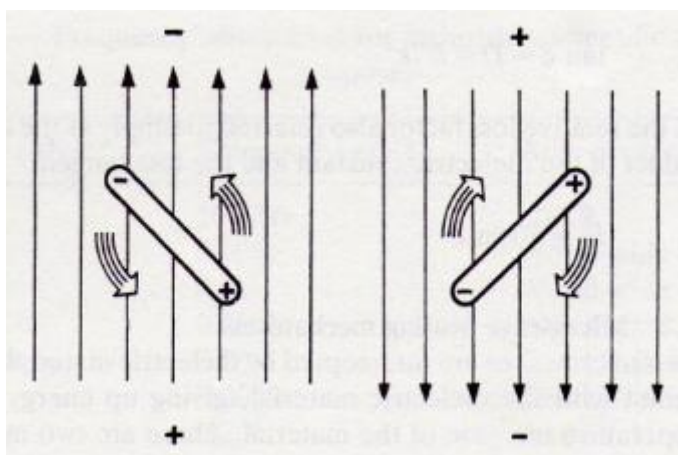


Figura 2.16 – Rotação de dipolo devido à mudança de campo magnético (DECAREU e PETERSON, 1986).

Os mecanismos de deslocamento de cargas ou polarização são diferentes devido ao tipo de dielétrico, a temperatura do dielétrico e a frequência do campo elétrico. Os parâmetros que caracterizam os materiais dielétricos são:

- Permissividade relativa  $\epsilon'$ : avalia a capacidade de um material armazenar energia elétrica, de maneira reversível;
- Fator de perda relativa  $\epsilon''$ : parâmetro dado pelas propriedades elétricas de dissipação de energia elétrica sob a forma de calor do material, desta forma, de maneira irreversível;
- Tangente de perdas: é o coeficiente dos dois valores, como mostra a equação 2.2.

$$\tan \alpha = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.2)$$

Seu valor indica a capacidade do material de ser penetrado por um campo elétrico e de dissipar essa energia na forma de calor, ou seja, determinar a extensão da reflexão e transmissão de energia dentro do mesmo.

As aplicações de aquecimento e por micro-ondas na indústria, na sua maioria, são relativas à água. A água líquida apresenta em comparação aos dielétricos frequentes, os valores mais elevados de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ . Desta forma, pode-se dizer que os materiais com água são mais “fáceis de aquecer” por micro-ondas.



A absorção volumétrica máxima de potência e a elevação da temperatura durante o aquecimento por micro-ondas são geralmente descritas pelas equações 2.3 e 2.4, respectivamente (GOLDBLITH, 1967):

$$P_v = 2\pi \cdot f \cdot \epsilon_0 \cdot E^2 \cdot \epsilon'' \quad (2.3)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_v}{\rho} \cdot C_p \quad (2.4)$$

onde:

$P_v$  = potência por unidade de volume ( $W/m^3$ );

$f$  = frequência (Hz);

$E$  = campo elétrico local (V/m);

$\epsilon_0$  = permissividade dielétrica do vácuo (ou do ar) =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  (F/m);

$\epsilon''$  = fator de perda dielétrica relativa;

$\rho$  = densidade ( $kg/m^3$ );

$C_p$  = calor específico (J/kg.K);

$T$  = temperatura (K);

$t$  = tempo (s).

Essas equações descrevem os efeitos do aquecimento volumétrico com precisão. Entretanto, a potência absorvida não é fácil de ser determinada devido ao desconhecimento do campo elétrico local e da evolução do fator de perdas com o tempo. A absorção da potência e a intensidade do campo no interior dos materiais variam com a profundidade de penetração. Essas condições variam também com a temperatura durante o aquecimento por radiação. Deste modo, o fator de perda dielétrica relativa  $\epsilon''$  varia com o tempo e de uma região à outra (GOLDBLITH, 1967).

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo, encontra-se a descrição dos materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento deste estudo. Para que fosse possível a execução dos ensaios da influência da energia das micro-ondas na reação de transesterificação de óleos vegetais, foi montada uma bancada de testes (Figura 3.1), utilizando tanto equipamentos vendidos comercialmente, como equipamentos que foram fabricados na empresa Quadex Technology. Os ensaios consistiram em fazer com que a mistura reacional que estava dentro do agitador (1) fosse bombeada com uma velocidade de fluxo controlada e constante (2) através de uma serpentina (3) que foi submetida à ação das micro-ondas. Essa serpentina foi acomodada dentro da cavidade de um forno micro-ondas sem prato giratório (4). O produto obtido foi recolhido em um reservatório (5). Observou-se se haveria a típica separação de fases, que acontece quando a reação de transesterificação ocorre. Caso houvesse a separação de fases, a amostra seria levada para análise.

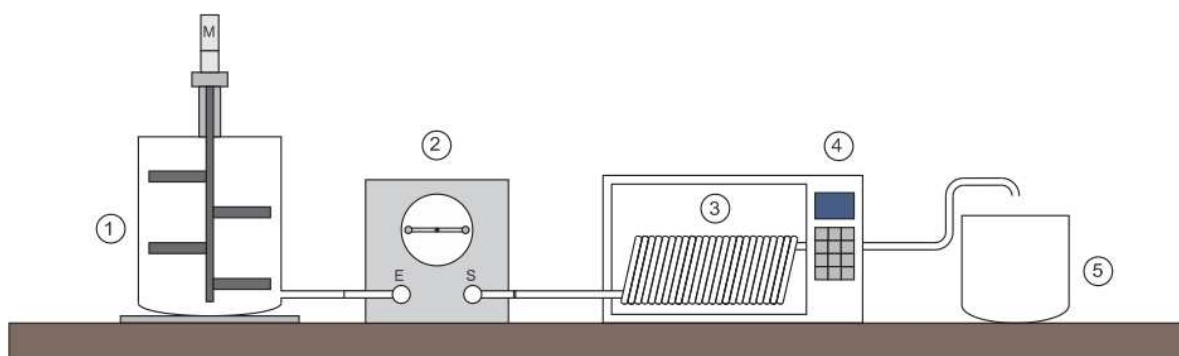


Figura 3.1 – Representação esquemática da bancada de testes utilizada para a verificação da influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel

### **3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS**

Para a montagem da bancada de testes e análise dos produtos obtidos foram necessários os seguintes equipamentos:

#### **3.1.1 AGITADOR DA MISTURA REACIONAL**

O agitador tem a função de manter a mistura reacional homogênea, para que a estequiometria da reação de transesterificação não seja prejudicada. Sem o agitador, porções de óleo vegetal ou de álcool puros poderiam ser bombeadas e passar pelo reator sem ter as condições apropriadas para reagirem e o produto final seria afetado.

A estrutura do agitador foi construída a partir de chapas e tubos de aço, que após serem cortados, usinados e soldados, foram submetidos ao processo de zincagem (Figura 3.2), para lhe conferir maior resistência à corrosão, já que foram utilizados alguns produtos corrosivos, como o metilato de sódio, por exemplo. O material da haste e das pás do agitador foi o aço inoxidável e um motorreductor 12 volts, com rotação nominal de 350 RPM foi acoplado ao conjunto para completar o equipamento. A rotação do motor foi controlada através de um circuito eletrônico controlador de velocidade para motores AC/DC. Neste circuito há dois potenciômetros, um para ajuste fino e outro para ajuste grosso, para que seja possível o controle da velocidade de rotação das pás.

O braço onde o motor está instalado é telescópico para facilitar o manuseio do reservatório, sem que seja necessária a remoção das pás do misturador. No reservatório (Figura 3.3), foi instalada uma válvula para facilitar a conexão entre este e a bomba peristáltica.

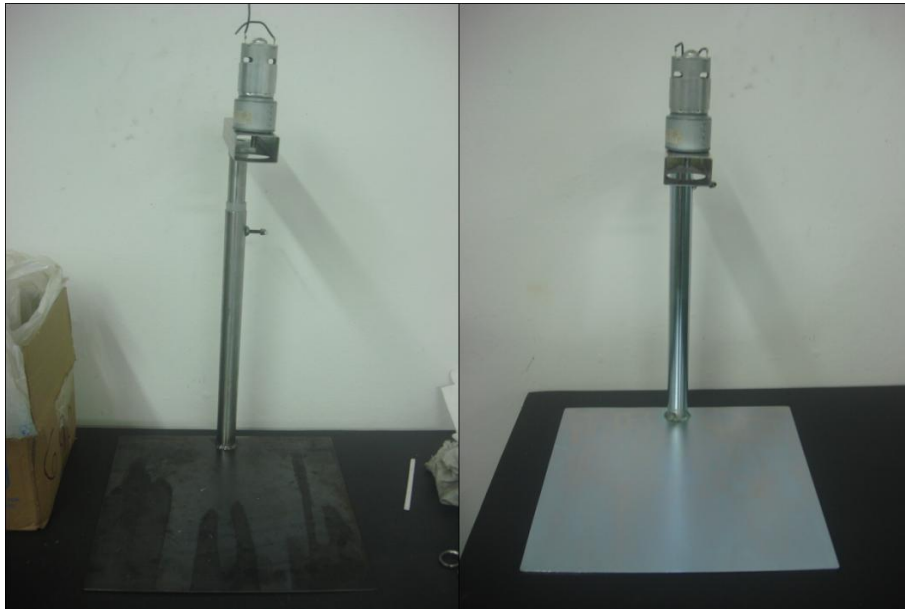


Figura 3.2 – Estrutura do agitador antes e após o processo de zincagem.

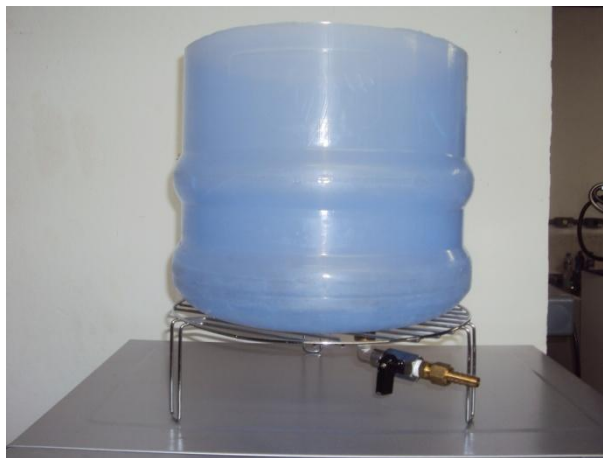


Figura 3.3 – Reservatório da mistura reacional.

A figura 3.4 mostra o agitador pronto para o uso.

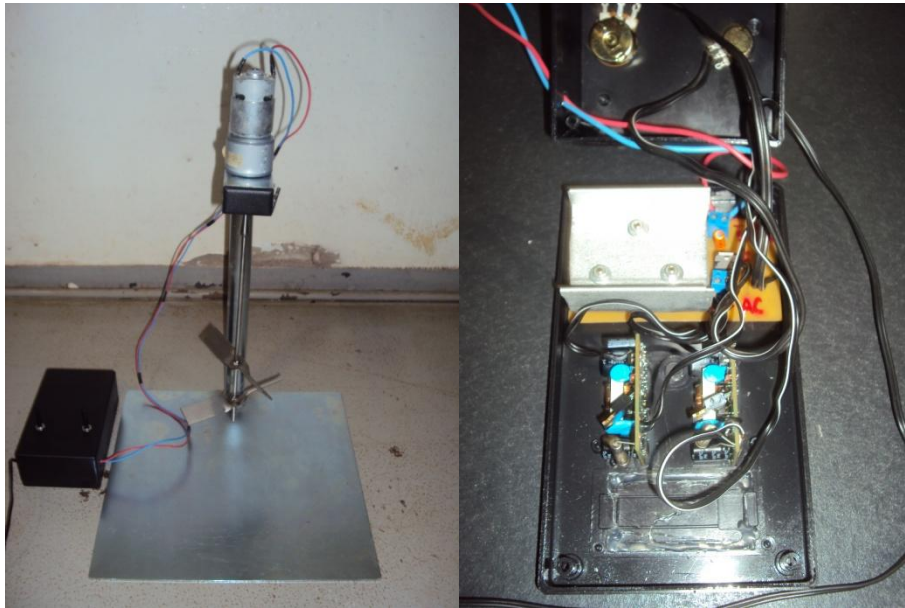


Figura 3.4 – Agitador da mistura reacional e o controlador de velocidade para motores AC/DC, fabricados na empresa Quadex Techonology.

### **3.1.2 BOMBA PERISTÁLTICA**

O princípio de funcionamento da bomba peristáltica assemelha-se ao do sistema digestivo humano, igualmente denominado de sistema peristáltico. No movimento peristáltico do aparelho digestivo humano, músculos fazem com que o alimento seja deslocado dentro do tubo digestivo através de contração e relaxamento consecutivos.

No caso da bomba peristáltica, um elemento tubular maleável e fixo é pressionado por roletes dispostos em volta de um rotor de movimento circular. Os roletes em movimento

pressionam e fecham o elemento tubular, provocando assim o vácuo necessário para deslocar o fluido. Depois da passagem do rolete, o tubo retorna ao seu diâmetro original devido à memória mecânica do material com o qual o elemento tubular é fabricado.

O bombeamento através do sistema peristáltico não provoca o mínimo dano ao fluido e é efetuado sem qualquer contaminação, pois o fluido não entra em contato com nenhuma parte da bomba a não ser o interior do elemento tubular.

O funcionamento da bomba peristáltica é exemplificado na figura 3.5. Na parte inferior da bomba ocorre a aspiração do produto. O rolete, pressionando a mangueira contra o cabeçote, cria um vácuo na parte de aspiração, puxando o produto a ser dosado para dentro da bomba.

Na parte superior da bomba ocorre a pressurização e injeção do produto. Com os roletes “empurrando” o produto que se encontra no cartucho, movimentam o conteúdo da mangueira de injeção.

Um fator decisivo do sistema peristáltico é que a bomba consegue movimentar o ar que eventualmente se encontra dentro do cartucho ou das mangueiras de aspiração/injeção. Quando a bomba é instalada, pode ocorrer a entrada de ar na linha de aspiração. Não é necessário sangrar o sistema, pois a própria bomba peristáltica pode expulsar este ar e encher a linha com produto líquido.

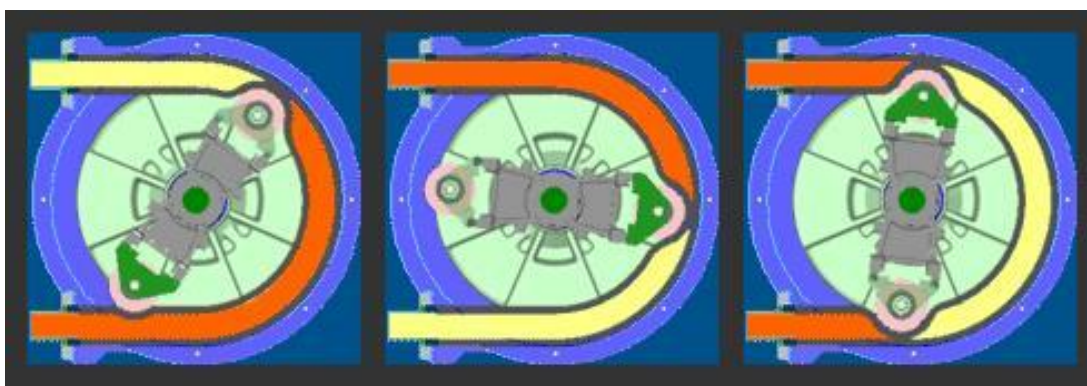


Figura 3.5 – Sistema de bombeamento utilizado em bombas peristálticas.

O cabeçote da bomba dosadora (Figura 3.6) foi obtido a partir de um tarugo de alumínio e para a construção do braço porta-roletes (Figura 3.7) foram utilizados diversos outros materiais, como nylon para a fabricação dos roletes, rolamentos, chapas e pinos de aço para a construção da parte estrutural e anéis elásticos para fixação dos eixos. As dimensões do cabeçote e do braço porta-roletes foram definidas levando em consideração os diâmetros interno e externo da mangueira utilizada.

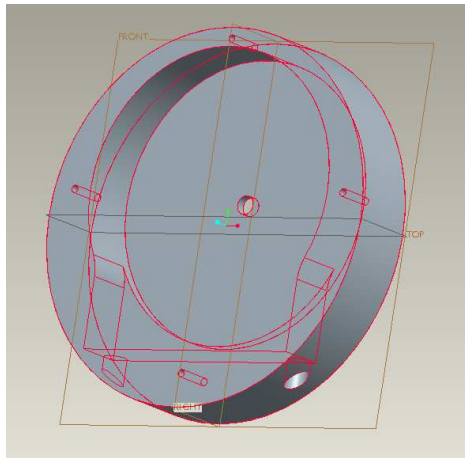


Figura 3.6 – Cabeçote da bomba dosadora projetado no software Pro-Engineer.

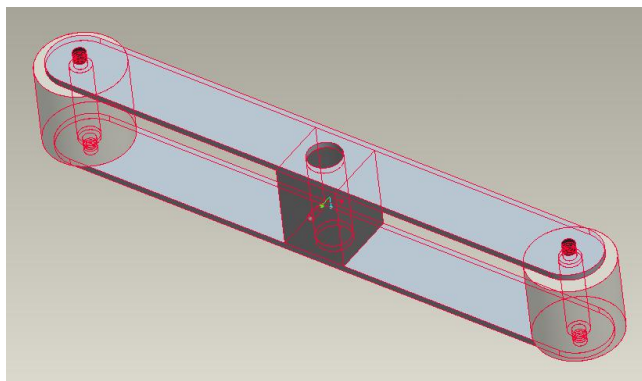


Figura 3.7 – Braço porta-roletes.



O elemento tubular escolhido para a bomba peristáltica foi uma mangueira de silicone com diâmetros interno e externo de 5/16'' e 1/2'', respectivamente. A figura 3.8 mostra os primeiros testes realizados com as principais partes da bomba.

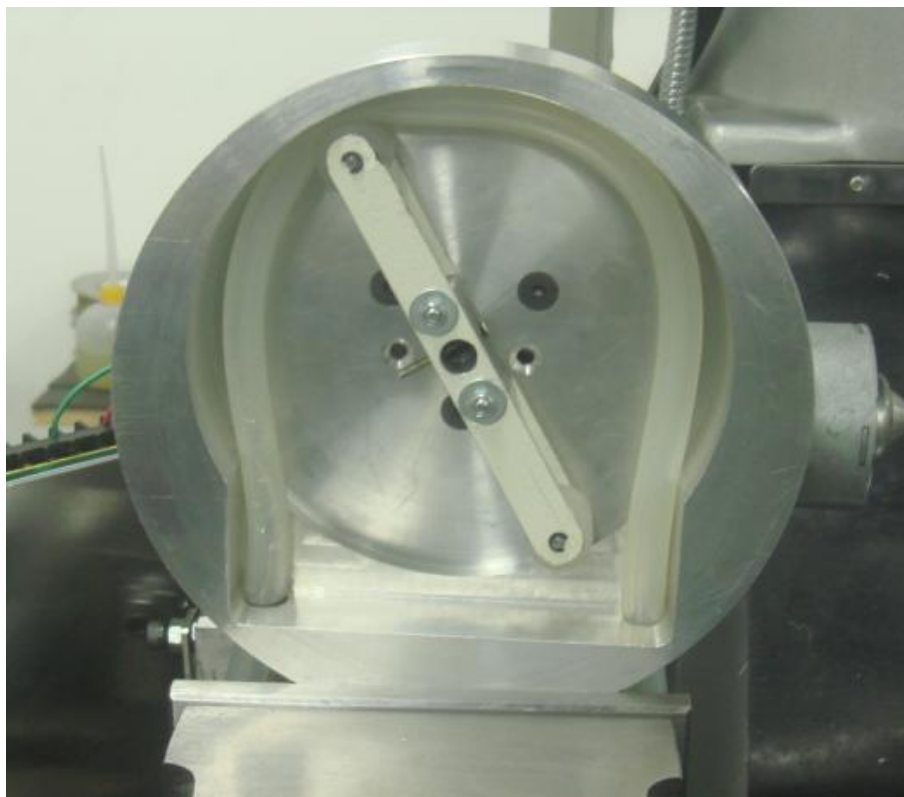


Figura 3.8 – Primeira montagem dos componentes da bomba peristáltica.

Para fornecer movimento ao braço porta-roletes foi utilizado um motorreductor elétrico Bosch 24 volts, com 46 watts de potência nominal. Este tipo de motor é indicado para uso em limpadores de para-brisas automobilísticos. As especificações do motor encontram-se na figura 3.9. Uma fonte transformadora de voltagem foi necessária para ligar o motorreductor na rede elétrica convencional de 110 volts.

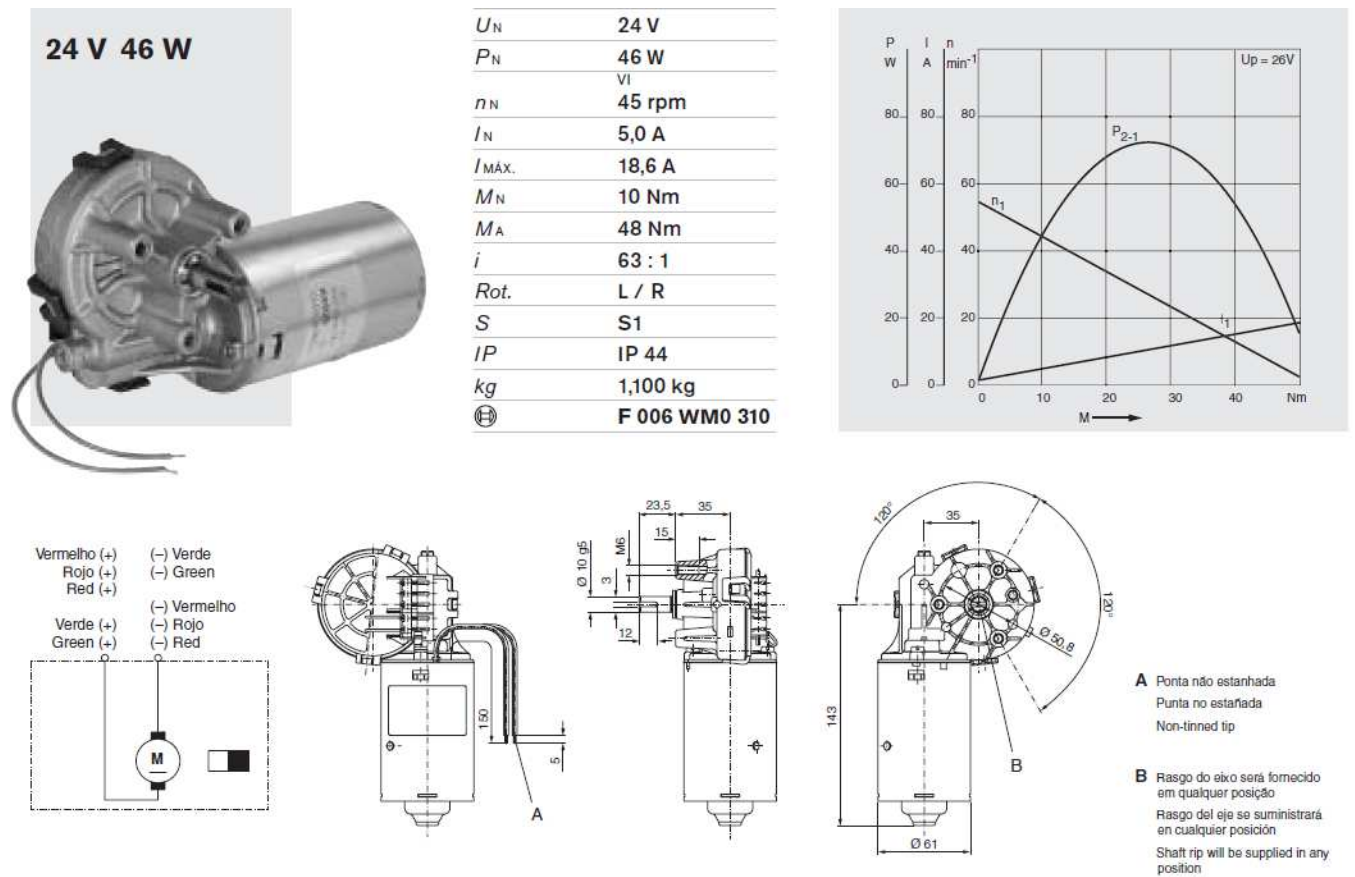


Figura 3.9 – Especificações do motor Bosch utilizado na bomba peristáltica fabricada na Quadex Technology.

Para controlar a rotação do motor, foi construído um circuito eletrônico (Figura 3.10) com dois potenciômetros, um para ajuste fino e outro para ajuste grosso, semelhante ao usado no agitador. Dessa maneira, tornou-se possível o controle do fluxo da mistura reacional bombeada através da serpentina.

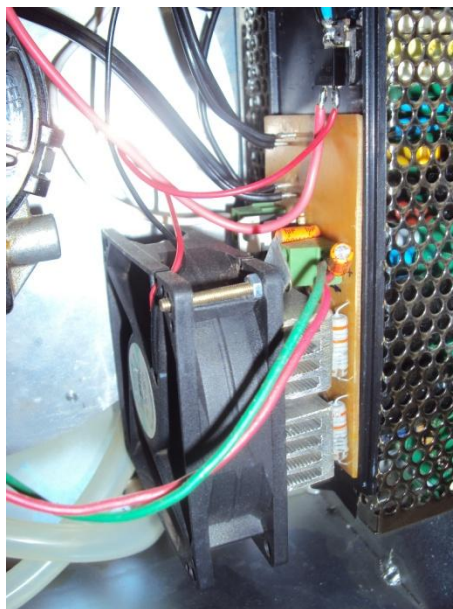


Figura 3.10 – Circuito eletrônico controlador de velocidade para motores AC/DC.

Uma carcaça foi construída a partir de chapas de aço para fixar os componentes da bomba peristáltica e tornar o seu manuseio mais fácil. Após as chapas de serem cortadas, usinadas e soldadas, a carcaça também foi submetida ao processo de zincagem (Figura 3.11), assim como o agitador. Duas válvulas, uma para a entrada e outra para a saída do fluido, foram instaladas na carcaça para facilitar a conexão com os outros elementos da bancada de testes. A figura 3.12 ilustra a bomba peristáltica utilizada na bancada de testes.



Figura 3.11 – Carcaça da bomba peristáltica após o processo de zincagem.

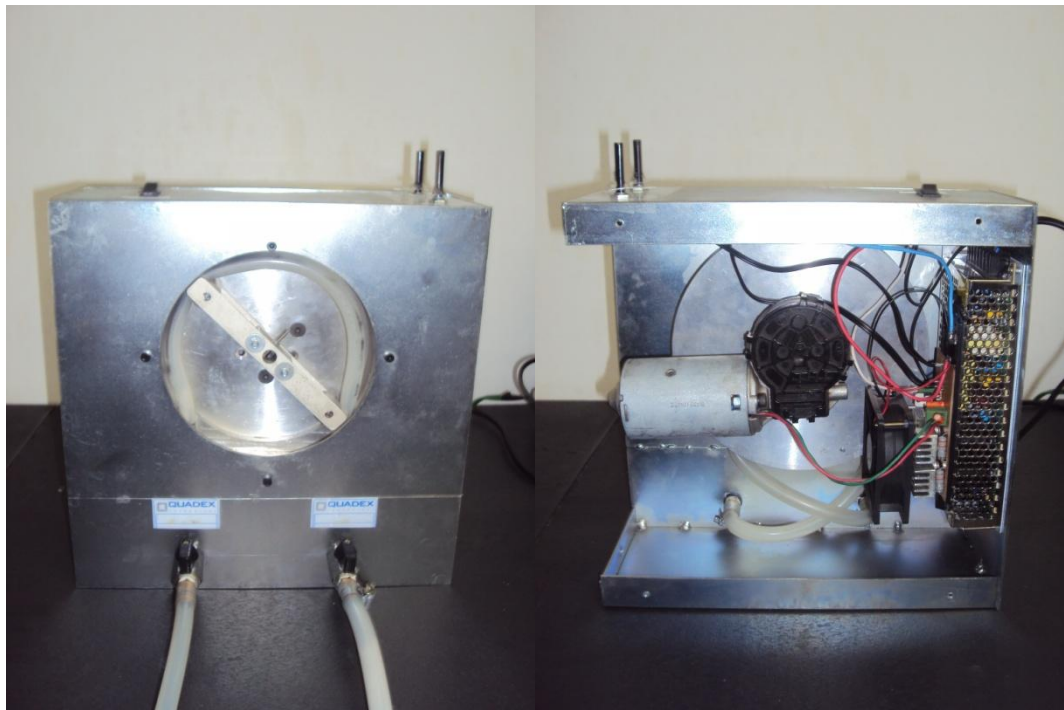


Figura 3.12 – Bomba peristáltica fabricada na empresa Quadex Techonology.

De acordo com as dimensões da bomba, podemos calcular o volume máximo de fluido bombeado de acordo com a rotação do motor (Figura 3.13). A cada meia rotação, 11 ml são bombeados, de acordo com a figura 3.12. Assim, como a rotação nominal do motor é 45 RPM, a vazão máxima da bomba, sem contra pressão é de 1 L/min.

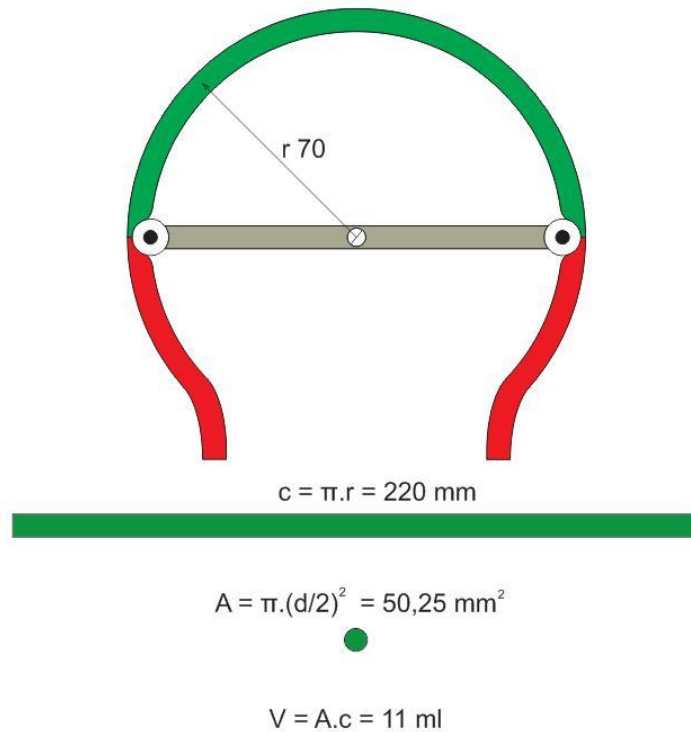


Figura 3.13 – Volume bombeado a cada meia rotação do braço porta roletes.

### 3.1.3 – SERPENTINA DE POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

Os fluoroplásticos oferecem características únicas de desempenho. Suas resinas são resistentes em ambientes químicos agressivos. A maioria é totalmente insolúvel em solventes orgânicos comuns e não são afetados por substâncias químicas, tais como, ácidos e bases concentrados e a alta temperatura. Mecanicamente, os fluoroplásticos são úteis a temperaturas entre -200 a 260°C. Apresentam excelentes propriedades de isolamento elétrico, baixa constante dielétrica, bom fator de potência e alta resistividade superficial e volumétrica. Além disso, os fluoroplásticos têm baixo coeficiente de atrito, especialmente as resinas perfluoradas, dando-lhes qualidades autolubrificante e de não aderência. Os diversos fluoroplásticos passam em teste de inflamabilidade rigorosos, até mesmo em seções finas. Assim, estas resinas são difíceis de entrar em ignição, resistindo também à propagação da chama ao fogo (WIEBECK e HARADA, 2005).

O PTFE, material utilizado na serpentina, é um polímero completamente fluorado, fabricado a partir da polimerização por radical livre de tetrafluoretileno. Apresenta uma estrutura molecular linear de unidades repetitiva de  $-CF_2-CF_2-$ , apresentada na figura 3.14. O PTFE é um polímero cristalino com temperatura de fusão cristalina de 327°C e densidade entre 2,13 a 2,19 g/cm<sup>3</sup>. Apresenta uma resistência excepcional a substâncias químicas. Sua constante dielétrica e fator de perda são baixos e estáveis para uma grande variedade de temperaturas e frequências. Tem propriedades mecânicas úteis em temperaturas criogênicas até -260°C. Sua resistência ao impacto é alta, mas sua resistência à tração, resistência ao uso e resistência à fluência são baixas em comparação a outros plásticos de engenharia. Às vezes são adicionados fibras de vidro, bronze, carbono e grafite para melhorar suas propriedades mecânicas específicas. Seu coeficiente de atrito é mais baixo do que quase todos os outros plásticos. Apresenta um alto índice de oxigênio e é retardante de chama.

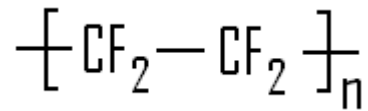


Figura 3.14 – Cadeia química do PTFE.

O PTFE foi escolhido para o material da serpentina devido a sua baixa constante dielétrica, pois como vimos anteriormente, a absorção ou não das micro-ondas por um material depende do valor de sua constante dielétrica. O fato de o PTFE absorver pouca ou nenhuma radiação é importante para o experimento, pois maximiza a absorção das micro-ondas pela mistura reacional que está fluindo no interior da serpentina.

Foi construída uma serpentina de PTFE (Figura 3.15) com diâmetro interno de 4 mm e 17 m de comprimento.



Figura 3.15 – Serpentina de PTFE.

### 3.1.4 – FORNO MICRO-ONDAS

Foi comprado um forno micro-ondas convencional ( $P_s = 800W$ ) sem prato giratório, pois como a serpentina deve permanecer parada dentro da cavidade do aparelho, o sistema utilizado para a distribuição das ondas eletromagnéticas nesses fornos é mais indicado para se obter uma absorção mais efetiva, garantindo assim que a maior parte das micro-ondas estejam interagindo com a mistura reacional que flui dentro da serpentina.

Esse sistema distribui as micro-ondas em todas as direções. Nos fornos convencionais as micro-ondas atingem apenas um ponto do alimento, e o uso do prato giratório é necessário para que todos os pontos sejam aquecidos ou cozidos uniformemente. Para comprovar que esse sistema realmente distribui as micro-ondas em todas as direções, colocamos um papel termo sensível molhado no interior do aparelho e o ligamos por 1 minuto. A mancha preta no papel confirma que as micro-ondas são distribuídas uniformemente no interior da cavidade do forno, como mostra a figura 3.16.



Figura 3.16 – Cavidade do forno micro-ondas sem prato giratório e a distribuição das micro-ondas no interior da cavidade.



Para montar um sistema contínuo, onde a mistura reacional entre na cavidade do forno, passe pela serpentina interagindo com as micro-ondas e o produto seja recolhido, foi necessário fazer dois furos na lateral esquerda da carcaça do equipamento. Conexões em latão (Figura 3.17) foram utilizadas para interligar a bomba peristáltica à serpentina alojada dentro do forno micro-ondas e a serpentina à parte de captação do produto obtido.



Figura 3.17 – Conexões de latão utilizadas para tornar o sistema de entrada e saída da mistura reacional contínuo no interior da cavidade do forno micro-ondas.

A figura 3.18 mostra a maneira como a serpentina foi conectada às conexões e acomodada dentro da cavidade do forno micro-ondas



Figura 3.18 – Serpentina alojada dentro da cavidade do forno micro-ondas.

Logo na saída da cavidade do forno micro-ondas, foi instalado um termopar (Figura 3.19) para que a temperatura de saída da mistura reacional fosse registrada.

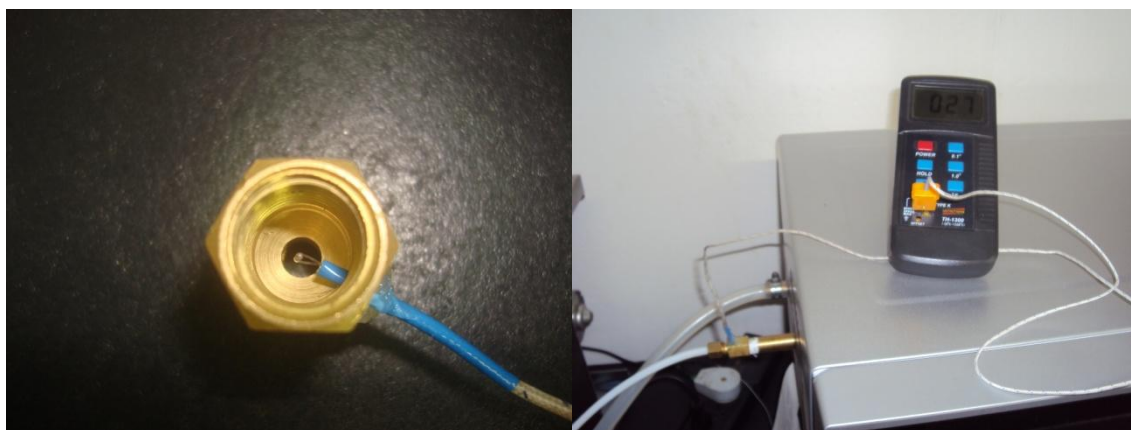


Figura 3.19 – Termopar utilizado para registrar a temperatura de saída do produto obtido.

### 3.1.5 – BANCADA DE TESTES

Como foi citado anteriormente, a construção dessa bancada de testes (Figura 3.20) visa analisar a influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel. Os testes consistiram em fazer com que a mistura reacional fosse exposta à ação das micro-ondas por tempos diferentes controlando a velocidade de fluxo da mistura reacional através da variação da rotação do motor da bomba. Outra variável de processo analisada foi a adição de diferentes quantidades de catalisador na mistura reacional.



Figura 3.20 – Bancada de testes utilizada na verificação da influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel.

### 3.1.6 – MATÉRIA PRIMA

Para a verificação da influência das micro-ondas no processo de obtenção de biodiesel, foi utilizado como matéria prima base o óleo de girassol vendido comercialmente. O girassol é uma cultura que apresenta características desejáveis sob o ponto de vista agrônomo, como ciclo curto, elevada qualidade e bom rendimento em óleo, que fazem dela uma boa opção aos produtores brasileiros. Na tabela 3.1 está a o perfil de composição em ácidos graxos do óleo de girassol. O peso molecular calculado a partir dos ácidos graxos é de aproximadamente 760 g/mol.

Tabela 3.1 – Perfil de ácidos graxos do óleo de girassol (<http://www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/castroalimentosexenergia.pdf>).

<b>ÁCIDOS GRAXOS</b>	<b>TEOR PERCENTUAL (g/100g)</b>
Mirístico (C14:0)	0,1
Palmítico (C16:0)	5,8 – 6,6
Palmitoléico (C16:1)	0,1
Esteárico (C18:0)	3,8 – 5,2
Oléico (C18:1)	16,0 – 23,8
Linoléico (C18:2)	64,6 – 71,5
Linolênico (C18:3)	0,1 – 0,4
Arquídico (C20:0)	0,2 – 0,4
Gadoléico (C20:1)	0,1 – 0,3
Behêmico (C22:0)	0,6 – 0,8
Erúcico (C22:1)	-
Lignocérico (C24:0)	0,1
<b>Ácidos graxos saturados</b>	<b>11,6</b>
<b>Ácidos graxos monoinsaturados</b>	<b>23,1</b>
<b>Ácidos graxos polinsaturados</b>	<b>65,3</b>

### 3.1.7 – PRODUTOS QUÍMICOS

O álcool (Figura 3.21) utilizado como reagente na produção de biodiesel foi o álcool etílico anidro (etanol 99,8% P.A.). Foi escolhido o uso do etanol devido às várias vantagens já descritas anteriormente, sobretudo por se tratar de um produto de origem vegetal e não tóxico. O peso molecular do álcool etílico anidro é de 46 g/mol.



Figura 3.21 – Álcool Etílico Anidro 99,8%.

Neste experimento, o catalisador escolhido foi o metilato de sódio em pó (Figura 3.22). Os catalisadores mais difundidos são o hidróxido de sódio, metilato de sódio, hidróxido de potássio e o metilato de potássio. O metilato de sódio em pó é um versátil intermediário de reação usado em uma grande variedade de sínteses orgânicas. O metilato de sódio pode ser obtido pela reação do sódio elementar com o álcool metílico; ou pela reação do cloreto de sódio e metanol em processo eletrolítico. Este processo é muito bem aceito por diminuir os riscos de manuseio do sódio metálico, porém, a pureza e os custos com energia elétrica são fatores limitantes deste processo.

O metilato de sódio era previamente dissolvido em etanol anidro antes de ser adicionado à mistura reacional.



Figura 3.22 – Metilato de Sódio em pó usado como catalisador no processo de obtenção de biodiesel.

### 3.2 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS

O objetivo deste trabalho é analisar a influência das micro-ondas durante a reação de transesterificação em um processo contínuo de produção. Essa influência foi estudada variando-se o tempo que a mistura reacional permanecia dentro da cavidade do forno micro-ondas através do controle de fluxo dentro das serpentinas. A tabela 3.2 mostra os parâmetros pré-estabelecidos para a realização dos testes.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.

<b>Quant. Catalisador</b>	<b>Velocidade de fluxo</b>	<b>Tempo de exposição</b>	<b>Vazão necessária</b>	<b>Rotação da bomba</b>
0	17 m/min	60 seg	213,6 ml/min	10,7 rpm
0	11,34 m/min	90 seg	142,4 ml/min	7,12 rpm
0	8,5 m/min	120 seg	106,8 ml/min	5,34 rpm
0	6,8 m/min	150 seg	85,5 ml/min	4,28 rpm
8 g/mol óleo	34 m/min	30 seg	427,2 ml/min	21,4 rpm
8 g/mol óleo	17 m/min	60 seg	213,6 ml/min	10,7 rpm
8 g/mol óleo	11,34 m/min	90 seg	142,4 ml/min	7,12 rpm
8 g/mol óleo	8,5 m/min	120 seg	106,8 ml/min	5,34 rpm
8 g/mol óleo	6,8 m/min	150 seg	85,5 ml/min	4,28 rpm
16 g/mol óleo	34 m/min	30 seg	427,2 ml/min	21,4 rpm
16 g/mol óleo	17 m/min	60 seg	213,6 ml/min	10,7 rpm
16 g/mol óleo	11,34 m/min	90 seg	142,4 ml/min	7,12 rpm
16 g/mol óleo	8,5 m/min	120 seg	106,8 ml/min	5,34 rpm
16 g/mol óleo	6,8 m/min	150 seg	85,5 ml/min	4,28 rpm

Como o objetivo deste trabalho é reduzir o tempo da reação de transesterificação através da aplicação de micro-ondas, estipulou-se em 30 segundos o tempo mínimo de permanência da mistura reacional sob a ação das ondas eletromagnéticas e em 2 minutos e 30 segundos o tempo máximo.

Outra variável de processo adotada foi a adição de diferentes concentrações do metilato de sódio em pó como catalisador, variando de 0% até 2% em peso em relação a cada mol de óleo de girassol utilizado.

Primeiramente testou-se o método contínuo de produção de biodiesel sem a adição de catalisador (etapa 1), apenas adicionando 2.280 gramas de óleo de girassol e 828 gramas de álcool etílico anidro ao reservatório (proporção 1:6). Teoricamente, utilizando-se apenas 414 gramas de álcool etílico anidro, a estequiometria da reação de transesterificação estaria exata, porém a literatura recomenda que se utilize etanol em excesso para garantir uma taxa de conversão mais eficiente. Ligou-se o agitador em uma rotação onde a mistura reacional conseguisse se tornar homogênea, porém sem que fossem geradas bolhas de ar que pudessem ser bombeadas para dentro do reator. Acionou-se a bomba peristáltica para que toda a tubulação, inclusive a serpentina, fosse preenchida pela solução homogênea contendo álcool e óleo de girassol. A bomba peristáltica foi regulada na rotação exata para que a mistura permanecesse 60 segundos sob a ação das micro-ondas. Assim que a mistura reacional começou a ser recolhida no recipiente de coleta, o forno micro-ondas foi ligado na potência máxima. Descartou-se o produto obtido nos primeiros 90 segundos, ou seja, aproximadamente 350 ml de produto, para garantir que o que fosse recolhido a partir daquele momento tivesse sofrido a ação das micro-ondas por pelo menos 60 segundos. Foram recolhidos 200 ml de produto em um frasco com tampa. Esse processo foi repetido para os tempos de exposição de 90 e 120 segundos, regulando-se a rotação da bomba peristáltica. Sempre se descartava uma parte do produto quando a rotação da bomba era alterada para garantir que o tempo efetivo de exposição às micro-ondas seria o estabelecido. Os produtos obtidos com os tempos de ação das micro-ondas de 90 e 120 segundos sobre a mistura reacional também foram coletados em frascos com tampas. Não foi possível coletar o produto para o tempo de exposição estipulado em 150 segundos. As causas serão discutidas no próximo capítulo.



Após serem coletados os produtos do experimento sem catalisador, iniciou-se a etapa 2, onde foi adicionado 8 gramas do catalisador metilato de sódio em pó para cada mol de óleo de girassol utilizado (1% em peso aproximadamente). Dissolveu-se 24 gramas de metilato de sódio em 200 gramas de álcool etílico anidro. Essa reação é exotérmica e deve ser procedida com bastante cautela. Adicionou-se 2280 gramas de óleo de girassol e 628 gramas de álcool etílico anidro ao reservatório. O agitador foi ligado na mesma rotação do experimento sem catalisador, com o mesmo propósito de promover uma mistura homogênea, mas sem a formação de bolhas. Logo depois foi adicionado o restante do álcool etílico anidro com o catalisador dissolvido, mantendo a proporção em moles de 1:6. A partir desse ponto, o procedimento foi análogo ao procedimento descrito anteriormente, no processo de obtenção de biodiesel sem a adição de catalisador (etapa 1). Coletou-se o produto obtido com os seguintes tempos de exposição da mistura reacional: 30, 60, 90 e 120 segundos. Nessa etapa, como houve a adição de catalisador, tentou-se diminuir o tempo de exposição inicial da mistura em relação à etapa 1 em 30 segundos, para verificar se haveria uma compensação entre a diminuição do tempo de ação das micro-ondas e a introdução de catalisador. Aqui também não foi possível coletar o produto para o tempo de exposição estipulado em 150 segundos, assim como na etapa anterior.

A etapa 3 consistiu em dobrar a quantidade de catalisador utilizada na produção de biodiesel (2% em peso aproximadamente). Dissolveu-se 48 gramas de metilato de sódio em 400 gramas de álcool etílico anidro. Os procedimentos foram os mesmos descritos anteriormente para a etapa 2. Coletou-se o produto obtido com os seguintes tempos de exposição da mistura reacional: 30, 60, 90 e 120 segundos. Da mesma maneira que não foi possível coletar o produto para o tempo de exposição estipulado em 150 segundos nas etapas anteriores, nesta etapa não foi possível sua coleta.

## **4 RESULTADOS OBTIDOS**

### **4.1 – ETAPA 1: SEM CATALISADOR QUÍMICO**

Os produtos obtidos da etapa 1, onde não foi utilizado o metilato de sódio como catalisador, mostraram um aspecto visual semelhante em todas as amostras obtidas. Independentemente do tempo de exposição, nenhuma amostra apresentou a típica separação de fases após o período de decantação. Como não havia um catalisador químico presente, o tempo de exposição da mistura reacional à ação das micro-ondas não foi suficiente para ativar a reação de transesterificação.

Como mencionado anteriormente, a amostra cujo tempo de exposição chegaria a 150 segundos não pode ser coletada, devido ao fato de que após 120 segundos sob a influência das micro-ondas, o álcool etílico anidro começou a entrar em ebulição dentro do reator, provocando um aumento na pressão interna da serpentina e, conseqüentemente, uma vazão descontrolada na saída do reator. Esse fato tornou a coleta das amostras com um tempo de exposição maior do que 120 segundos inviável, por motivos de segurança.

Após o período de decantação, foi observado que o etanol anidro e o óleo de girassol se separaram, ficando o álcool etílico na parte superior e o óleo de girassol na parte inferior do recipiente. Por não terem apresentado vestígios de que a reação de transesterificação ocorreu, nenhuma amostra da etapa 1 foi levada para análise.

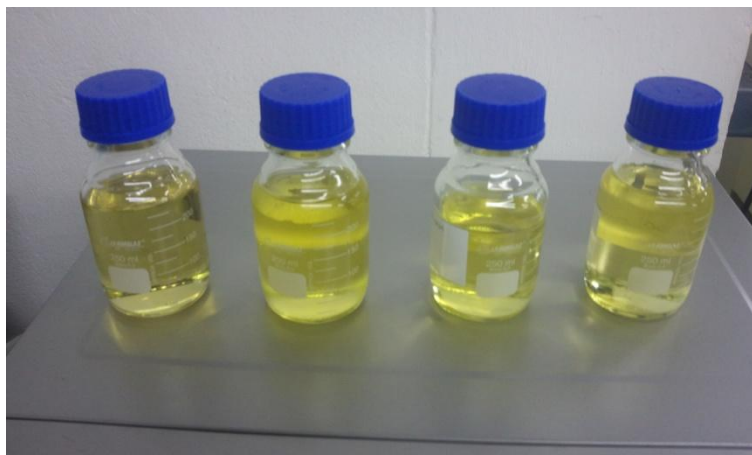


Figura 4.1 – Amostras obtidas na etapa 1, realizada sem o catalisador metilato de sódio.

É possível que a reação de transesterificação neste caso começasse a ocorrer se a mistura reacional permanecesse mais tempo sob a ação das micro-ondas, mas mudanças na configuração do reator e mudanças no reservatório do agitador deveriam ser executadas. Tais mudanças serão sugeridas no próximo capítulo.

#### **4.2 – ETAPA 2: UTILIZAÇÃO DE 1% DE CATALISADOR QUÍMICO**

Nesta etapa, algumas mudanças começaram a ocorrer em relação à etapa anterior. Com a utilização de 1% de metilato de sódio em peso como catalisador químico, notou-se uma mudança na coloração da mistura reacional assim que o mesmo foi adicionado no reservatório do agitador. As amostras obtidas tinham um aspecto visual semelhante, porém se diferenciavam através dos diferentes níveis onde ocorria a separação de fases. O tempo de decantação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo este muito inferior ao tempo de decantação nos métodos

convencionais, que se aproxima de 12 horas. Mesmo tendo apresentado alguns sinais de que a reação de transesterificação começou a ocorrer, as amostras contendo 1% de catalisador não foram submetidas à análise.

Da mesma maneira que não foi possível coletar amostras com tempo de exposição superior aos 120 segundos na etapa 1, nesta etapa também ocorreu o mesmo problema com a temperatura de ebulição do álcool etílico.

As mudanças na configuração do reator e no reservatório do agitador que serão propostas otimizariam muito a reação de transesterificação neste caso.



Figura 4.2 – Separação de fases em diferentes níveis. Amostras expostas às micro-ondas por 120 e 60 segundos.

### **4.3 – ETAPA 3: UTILIZAÇÃO DE 2% DE CATALISADOR QUÍMICO**

Na etapa 3, assim como na etapa 2, notou-se uma mudança na coloração da mistura reacional logo que o metilato de sódio dissolvido em etanol anidro foi adicionado ao reservatório do agitador. Neste caso, foi notória a separação de fases após o período de decantação das amostras. O produto obtido permaneceu em repouso por aproximadamente 10 minutos em um funil de separação. Mais uma vez, o tempo de decantação se mostrou muito inferior quando comparado ao tempo de decantação quando o biodiesel é produzido pelos métodos convencionais.

O mesmo problema ocorrido anteriormente com relação à temperatura de ebulição do álcool etílico voltou novamente a acontecer nesta etapa. Contudo, as amostras obtidas apresentaram um ótimo resultado visual, apresentando os sinais típicos de uma reação de transesterificação bem sucedida. Formaram-se três fases: uma fase mais pesada, formada por impurezas; uma fase intermediária esbranquiçada, formada provavelmente por glicerol; e uma fase mais leve, formada provavelmente por ésteres etílicos. A fase mais leve obtida nesta etapa apresenta uma coloração mais escura quando comparada ao óleo de girassol puro e também quando comparada com as fases mais leves das amostras obtidas nas etapas 1 e 2. Essa diferença na coloração é mais um indicativo de que a reação de transesterificação ocorreu, mesmo que de forma pouco eficiente.



Figura 4.3 – Típica separação de fases que ocorre após a reação de transesterificação de óleos vegetais. Amostra obtida utilizando-se 2% de catalisador em peso e tempo de exposição de 120 segundos.



Figura 4.4 – Comparação entre a coloração do óleo de girassol e das fases mais leves das amostras das etapas 1, 2 e 3.

Após separar as fases da amostra no funil de separação, determinou-se a massa e o volume da fase mais leve submetendo-a ao processo de lavagem com uma solução de HCl 0,1 N. Em seguida, os ésteres etílicos foram lavados com água. Então, os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de secagem, obtendo-se assim o biodiesel puro.

O biodiesel obtido foi analisado por cromatografia gasosa (CG), para se verificar a conversão em ésteres etílicos. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). Foi utilizado o equipamento VARIAN CP – 3800 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de split de 80:1 e volume de amostra de 1µL. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF – 1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. A programação de temperatura foi: temperatura inicial de 50°C (1 min); aquecimento de 50°C até 180°C, a uma taxa de 15°C/min; aquecimento de 180°C até 230°C, a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230°C até 340°C, a uma taxa de 30°C/min. O cromatógrafo estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250°C. Foi usado o trioctanoato de glicerila (tricaprilina) como padrão interno, e o gás Hidrogênio de alta pureza (99,95%) como gás de arraste.

O teor de ésteres do biodiesel foi determinado utilizando normalização com fatores, calculados com os padrões específicos dos ésteres, objetivando verificar a conversão em ésteres etílicos, cujos resultados encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Percentual de conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.

<b>ÉSTERES</b>	<b>PERCENTUAL</b>
Estereato + Oleato	14,7
Linoleato	77,2
Palmitato	2,6
Linolenato	0,7
Outros	2,6
<b>Total</b>	<b>97,8</b>

A conversão de 97,8% do óleo de girassol para biodiesel confirma a eficiência da conversão dos ácidos graxos em ésteres pelo procedimento adotado. Considera-se que a cromatografia é uma técnica bastante eficiente para avaliar se a conversão foi completa e, consequentemente, se houve a produção de biodiesel.



## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Durante a execução dos experimentos, em todas as etapas, notou-se que uma grande quantidade de álcool etílico anidro estava sendo perdida por evaporação. Mesmo usando etanol em excesso, esse fato pode ter influenciado significativamente o resultado das amostras obtidas. Como o reservatório do agitador permaneceu aberto e sob agitação constante, o álcool evaporou rapidamente. Foi possível sentir um forte odor etílico durante a fase experimental. Uma possível solução para esse problema seria a construção de um reservatório fechado com um condensador acoplado, para que o álcool evaporado pudesse ser recuperado e introduzido novamente na mistura reacional.

Como foi dito anteriormente, o tempo máximo de exposição das amostras à ação das micro-ondas não ultrapassou 120 segundos, devido ao aumento da temperatura da mistura reacional dentro do reator, fato que provocou a ebulição do álcool dentro da serpentina, trazendo diversos riscos operacionais. Uma alternativa para contornar esse problema seria refrigerar a mistura reacional assim que ela atingisse a temperatura de 75°C e depois fazê-la circular novamente por outra serpentina alojada em outra cavidade ou até na mesma cavidade. Para fazê-la circular em outra cavidade seria necessário outro forno micro-ondas e para fazê-la circular na mesma cavidade seria necessário um forno micro-ondas com uma capacidade volumétrica maior. Porém, um forno micro-ondas com capacidade maior teria a desvantagem de manter a mesma potência para um volume maior de mistura reacional. Esse fato não ocorreria se fosse utilizado um forno micro-ondas em série. Para refrigerar a mistura reacional, uma saída seria acoplar uma serpentina na saída do primeiro reator e submergi-la em gelo ou água gelada, até que a temperatura chegue próxima de 40°C, para então fazê-la circular novamente no próximo reator.

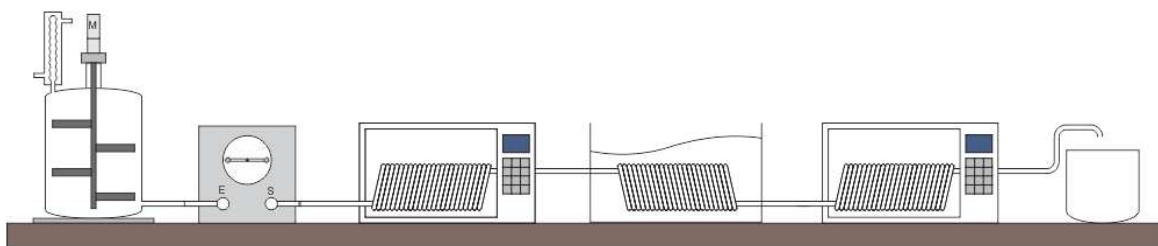


Figura 5.1 - Representação esquemática das modificações propostas para a bancada de testes.

A ideia de colocar dois ou mais fornos micro-ondas em série parece ser onerosa, porém se for construído um protótipo em escala maior, para uma maior produção de biodiesel por hora, várias cavidades podem ser agrupadas em série, intercaladas com trocadores de calor para promover o resfriamento da mistura reacional. No caso da bancada de testes, cada magnetron seria controlado por um circuito eletrônico independente, mas no caso do protótipo, todos os magnetrons envolvidos podem ser controlados por apenas um comando.

A partir da análise por CG de uma das amostras obtidas na etapa 3, notou-se que o processo de produção de biodiesel através do uso das micro-ondas é muito mais rápido e eficiente quando comparado aos métodos convencionais por batelada, que leva em torno de 120 minutos. Outro ponto de destaque foi a velocidade de separação das fases utilizando-se este método de produção.

Uma análise mais aprofundada nas proporções entre matéria prima, reagente e catalisador resultaria em um produto de qualidade muito boa, processado em um tempo muito inferior ao tempo de produção pelo método tradicional.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise das amostras obtidas foi possível verificar que as micro-ondas aceleram o processo de produção de biodiesel, porém não foi possível retirar totalmente o catalisador para que a reação de transesterificação ocorresse. Se forem utilizadas as proporções corretas de óleo vegetal, reagente e catalisador, o método de produção contínuo assistido por micro-ondas se torna viável, otimizando muito o tempo da reação de transesterificação.

Foi notório que a interação entre as micro-ondas e a mistura reacional acelerou muito a reação de transesterificação, já que a máxima temperatura alcançada foi de aproximadamente 75°C no interior do reator. Nos métodos convencionais, onde se usa catalisadores básicos, a temperatura de processo é de cerca de 65°C, o que descarta a hipótese de que apenas a temperatura atingida no interior do reator foi a responsável por diminuir significativamente o tempo de conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.

Verificou-se que o tempo gasto para que ocorresse a decantação total das amostras também foi bastante inferior ao tempo de decantação quando o biodiesel é produzido pelo método convencional.

Neste trabalho não foi possível converter os ácidos graxos em ésteres etílicos sem a adição de catalisador, devido ao fato de que a mistura reacional não pode ser submetida por mais de 2 minutos à ação das micro-ondas. Entretanto, o objetivo geral da pesquisa foi alcançado de forma satisfatória, pois foi possível catalisar a reação de transesterificação do óleo de girassol utilizando a energia das micro-ondas.

As sugestões para os trabalhos futuros são:

- Construção de um reservatório fechado equipado com um condensador de serpentina;
- Construção de um trocador de calor para ser instalado na saída do primeiro reator;
- Acoplamento de segundo reator após o trocador de calor;

- Realizar testes com diferentes concentrações de catalisador por tempos superiores a 120 segundos de exposição da mistura reacional à ação das micro-ondas;

- Análise das amostras obtidas por outros métodos analíticos, como espectroscopia de ressonância magnética nuclear e/ou espectroscopia na região do infravermelho para complementar os dados de conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUFFLER, C.R. Introduction to microwaves. **Microwave cooking and processing: Engineering fundamentals for the food scientist.** New Yor: Van Nostrand Reinhold, 1992. Chap. 1, p. 1-13.

CANAKCI, M.; GERPEN, J.V. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 44, p. 1429-1436, 2001.

COLLIN, R.E. **Engenharia de Micro-ondas.** Rio de Janeiro. Editora Guanabara Dois S.A, 1979. 546p.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Revista Química Nova**, n.23, ano 4, p. 531, 2000.

D'ARCE, M.A.B.R. Matérias primas oleaginosas e biodiesel. **ESALQ/USP**, Setor de açúcar álcool, 2005.

DECAREAU R.V.; PETERSON R.A. **Microwave processing and engineering.** Wernheim; London: VCH: E. Horwood, 1986. 224p.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 2002, 3ª ed. 892p.

GOLDBLITH, S.A. Basic principles of microwave and recente developments. **Adv. Food Res.** **15**, 1967. p. 277-301.

GROBOSKI, M.S.; MCCORMICK, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in diesel engines. **Program Energy Combustion**, sci. 24, p. 125-164, 1998.

HOLANDA, A. Biodiesel e Inclusão Social. **Brasília: Câmara dos Deputados**, 2004.

[http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_eletromagn%C3%A9tico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_eletromagn%C3%A9tico), acessado em 13/06/2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. São Paulo. Editora Blücher, 2006, 1ª ed. 340p.

LEE, K.; FOGLIA, T.A.; CHANG, K. Production of alkyl estes as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. **Journal of American Oil Chemists' Society**. V. 79, p. 191-195, 2002.

MA, F.R.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, n. 1, p. 1-15, 1999.

Matriz Energética Nacional 2030. **Ministério de Minas e Energia**, 2007, 254p.

MUDGET, R.E. Electrical properties of foods. In: RAO, M.A. (Ed.). **Engineering properties of food**. New York, 1996. p. 389-456.

Resenha Energética Brasileira. Exercício de 2009. **Ministério de Minas e Energia**, 2010, 25p.

ROTHERBERG, G.; KISS, A.A.; OMOTA, F. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. **Topics in catalysis**, v. 40, n. 1-4, p. 141-149, 2006.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza. Tecbio, 2003. 66p.

SCHIFFMAN, R.F. Microwave and dielectric drying. In: MUJUNDAR, A.S. **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker, 1987. P. 327-356.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 2004.

Sebrae. **Cartilha Biodiesel**. Brasília. Supernova Design, 2007. 61p.

SENISE, J.T. A utilização de rádio frequência e micro-ondas na eletrônica industrial. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 8, n. 1, p. 51-61, 1985.

SHAY, E.G. Diesel fuel from biomass and wastes. **Biomass Bioenergy**, v. 4, p. 227-242, 1993.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo. Artliber Editora, 2005. 349p.

[www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br), acessado em 07/04/2010.

[www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm](http://www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.htm), acessado 10/03/2010.

<http://www.iea.usp.br/iea/online/midiateca/castroalimentosxenergia.pdf>, acessado em 15/10/2010.

<http://www.tecbio.com.br/etanolMetanol.htm>, acessado em 15/08/2008.