

SÍNTESE DE BIODIESEL: COMPARAÇÃO ENTRE AQUECIMENTO INCENTIVADO POR MICRO-ONDAS E RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Júlia Sernagiotto Silveira ¹; Edmilson Renato de Castro ²; Renata Borges do Nascimento ²

¹ Aluna de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT).

Resumo. *O presente estudo visou avaliar o efeito de aplicar micro-ondas como fonte de calor comparando-o ao aquecimento por resistências elétricas na produção do biodiesel. A rota utilizada foi a transesterificação via catálise ácida entre um triglicerídeo e álcool etílico. O controle analítico foi realizado por cromatografia gasosa. Os resultados foram analisados qualitativamente levando-se em conta o rendimento na formação do biodiesel, além de uma estimativa da velocidade de reação. A principal conclusão deste estudo foi que o biodiesel pôde ser produzido com micro-ondas e de forma mais rápida do que com aquecimento por resistências elétricas. Esta conclusão direciona e habilita esta pesquisa continuar a estudar esta reação substituindo o reator de batelada por um reator contínuo irradiado por micro-ondas. O objetivo desta troca de reatores visa melhorar o rendimento e a velocidade de reação na produção do biodiesel além de buscar por um processo sustentável e econômico que possa atender a cadeia produtiva industrial.*

Introdução

O Brasil possui 70 usinas de biodiesel concentradas no Sul e Centro-Oeste do país em função da abundante disponibilidade das principais matérias-primas, soja e sebo. Em 2020, foram consumidos 6,4 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representa um aumento de cerca de 10 % em relação a 2019 (EPE, 2021). O biodiesel é um biocombustível obtido através de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. No Brasil, em 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. E, desde 2007, sua comercialização é feita por meio de leilões públicos organizados pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). No Brasil, a adição do biodiesel ao diesel fóssil tornou-se obrigatória em 2008 e hoje, 2022, é de 13 % de biodiesel (Biodiesel Brasil). A mistura é vantajosa por ter uma diminuição da dependência do Brasil na importação de óleo diesel, combustível fóssil produzido a partir do petróleo, logo amplia o uso de fontes renováveis e reduz a emissão de gases do efeito estufa. Além de ser um ótimo lubrificante para motores com ignição por compressão, ciclo Diesel, inventado pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel em meados do século 19. A produção atual de biodiesel envolve um processo de transesterificação metílica ou etílica.

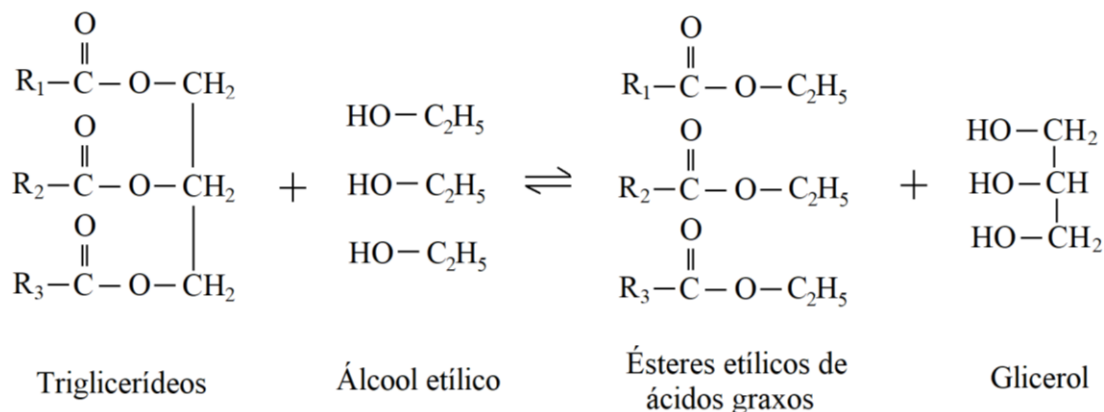
Com este cenário e visando pesquisar alternativas inovadoras a este processo, iniciou-se um estudo da possibilidade de produzir o biodiesel utilizando como matéria prima óleo de fritura em duas formas de aquecimento: por micro-ondas e por resistências elétricas. Porém para atingir esta premissa e obter informações técnicas relevantes entre as duas formas de aquecimento para produção do biodiesel, estudou-se também o uso do óleo vegetal *in natura* como matéria prima para balizar, comparar e compreender a tradicional produção de biodiesel.

Biodiesel

O biodiesel é um éster metílico ou etílico obtido por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de triglicerídeos, ilustrada na Figura 1, como soja e óleo de cozinha com álcool metílico ou etílico, tendo a glicerina como subproduto, por catálise ácida ou básica. O biodiesel é livre de compostos de enxofre e aromáticos, apresenta maiores ponto de fulgor, número de cetano e poder lubrificante. Porém o poder calorífico é menor do que no diesel (Ontagatto, 2013). As principais matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel são o óleo degomado de soja, a gordura animal (sebo bovino e graxa suína), além do óleo de cozinha usado. Como primeira análise, optou-se por

utilizar álcool etílico por não ser tóxico e apresentar menor risco de incêndio e catálise ácida devido a baixa qualidade da matéria prima.

Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeos



Micro-ondas

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes com comprimentos de ondas, no ar, de 1 mm a 1 m e a frequência variando entre 300 MHz a 300 GHz. No espectro eletromagnético, encontram-se próximas às ondas de rádio e para evitar possíveis interferências com essas, as frequências de trabalho dos aparelhos de micro-ondas para uso doméstico e industrial têm-se fixado em 2,45 GHz. O aquecimento por micro-ondas, também chamado de aquecimento dielétrico, possui técnicas de eletro aquecimento, como indução, radiofrequência, resistência direta ou aquecimento por infravermelho, que utilizam partes específicas do espectro eletromagnético. Esses processos se complementam e, em casos específicos, substituem totalmente os sistemas convencionais de aquecimento usados na indústria ou em pesquisas. Isso ocorre porque alguns sistemas convencionais são muito volumosos, não são fáceis de operar, podem poluir o meio ambiente devido a emissões prejudiciais e, acima de tudo, podem ser muito ineficientes. As principais vantagens do uso de micro-ondas para processamento industrial são: rápida transferência de calor transferida diretamente para a amostra, aquecimento volumétrico e seletivo, velocidade de ativação e desativação e ambiente livre de poluição, pois não há produtos de combustão (Metaxas, 1983).

Material e Métodos

Material

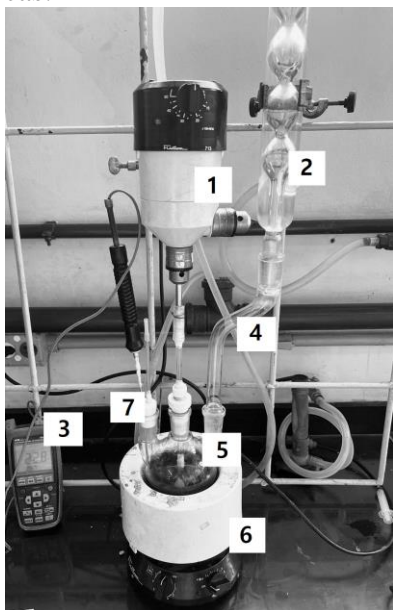
Os reagentes utilizados para esta síntese foram o óleo de soja (densidade = 0,920 g·cm⁻³) e o álcool etílico (densidade = 0,789 g·cm⁻³; ponto de ebulição = 78,37 °C), o catalisador usado foi o ácido p-toluenossulfônico monohidratado (densidade = 0,510 g·cm⁻³; ponto de ebulição = 140,00 °C). As massas em gramas utilizadas na reação estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa dos reagentes e do catalisador utilizado na transesterificação.

Tipo de óleo de soja	Massa (g)		
	Óleo de soja	Álcool etílico	Ácido p-toluenossulfônico
<i>In natura</i>	201	49,06	2,5
Usado em fritura	196	52,96	2,5

O sistema utilizado para produzir o biodiesel com aquecimento por resistências elétricas consiste em uma manta aquecedora para balões de 0,5 L do tipo ninho, conectada a um conjunto de vidrarias específicas de laboratório para reações de transesterificação. O equipamento completo está descrito e apresentado pela Figura 2.

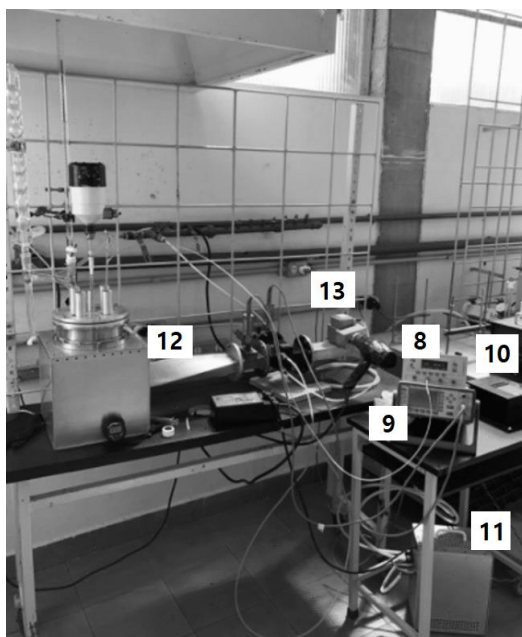
Figura 2 – Equipamento utilizado para a produção do biodiesel - Aquecimento por resistências elétricas.



- 01.** Sistema de agitação mecânica (motor de rotação controlada e variável, haste de vidro e pá de teflon tipo meia lua);
- 02.** Condensador Allihn, tipo bolas para refluxo dos voláteis;
- 03.** Termômetro (ICEL - Modelo RD-880) com termopar tipo J e escala entre 0 °C a 400 °C;
- 04.** Conector Y;
- 05.** Balão de fundo redondo de 0,5 L com cinco bocas 24/40;
- 06.** Manta aquecedora com resistências elétricas, tipo ninho para balões de fundo redondo de 0,5 L (Fisatom - Modelo 52M, 240 W);
- 07.** Coletor de amostras para análise;

O equipamento utilizado para a produção do biodiesel com micro-ondas consiste, em sua maioria, em vidrarias e acessórios utilizados no aquecimento por resistências elétricas, tendo como principal diferença o acoplamento de um termômetro de fibra ótica específico para ambientes no qual as micro-ondas são utilizadas como fonte de calor e a troca da manta aquecedora tipo ninho por um dispositivo metálico utilizado para irradiar micro-ondas ao meio reacional. Este dispositivo consiste em uma cavidade cúbica metálica de 27 L em volume, acoplada a guias de ondas para transportar as micro-ondas geradas pela válvula magnetron na frequência 2,45 GHz, a um sistema para proteger e quantificar as micro-ondas (acoplador direcional, circulador, sensores e medidores de potência Agilent E4419B) e a um dispositivo de controle que possibilita variar a emissão da energia eletromagnética gerada pela válvula magnetron até a sua capacidade máxima (~ 900 W). Por segurança, o monitoramento de possíveis escapes das micro-ondas foi efetuado com o medidor de vazamento Lindgren ETS. O equipamento completo está apresentado pela Figura 3.

Figura 3 – Equipamento utilizado para a produção do biodiesel – Aquecimento por micro-ondas.



- 08.** Controlador de temperatura por fibra ótica - FISO TMI 4.
- 09.** Medidor de potência de micro-ondas - Agilent E4419B.
- 10.** Controlador de potência de micro-ondas.
- 11.** Fonte de alta tensão.
- 12.** Cavidade cúbica de 27 L (guia de ondas, sistema reacional)
- 13.** Gerador de micro-ondas – Válvula magnetron.

Métodos

Para a determinação da massa dos reagentes utilizados na síntese do biodiesel realizou-se as seguintes caracterizações químicas: índice de acidez e índice de saponificação.

O índice de acidez (AV) corresponde à quantidade (em mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 g de amostra, o óleo de soja, por exemplo, possui índice aproximado de 0,2 mg KOH·g⁻¹. Para determinação adotou-se o seguinte procedimento: preparou-se e fatorou-se uma solução de hidróxido de potássio 0,1 mol·L⁻¹, pesou-se 1,0 g da matéria prima em um frasco Erlenmeyer, adicionou-se 50 mL de álcool etílico absoluto, 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína e titulou-se a amostra até a viragem de incolor para rosa, e anotou-se o volume gasto de solução de KOH. O índice de acidez da matéria prima é calculado através da Equação 1. Os testes foram feitos em duplicata para as duas matérias primas, óleo de soja *in natura* e óleo de soja usado em frituras, conforme mostrado na Tabela 2.

$$AV = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{W \cdot MM} \quad (1)$$

V₁ – Volume gasto de KOH na amostra (L);

V₂ – Volume de KOH gasto no branco (L);

M – Concentração molar do KOH, padronizada (mol·L⁻¹);

W – Massa de amostra (g);

MM – Massa molecular do KOH (g·mol⁻¹).

Tabela 2 – Resultado das análises de índice de acidez e saponificação

Matéria prima	Teste	Índice de Acidez (mg KOH·g ⁻¹)	Índice de Saponificação (mg KOH·g ⁻¹)
Óleo de soja <i>in natura</i>	1	0,3066	314,92
	2	0,5898	280,50
Óleo de soja usado fritura	3	0,4694	344,76
	4	1,4208	315,21

O índice de saponificação (SV) é o número de mg de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra e o óleo de soja possui índice aproximado de 247 mg KOH·g⁻¹. Para esta determinação adotou-se o seguinte procedimento: preparou-se e fatorou-se uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol·L⁻¹, pesou-se entre 2,0 e 2,5 g da matéria prima em um frasco Erlenmeyer e adicionou-se 25 mL da solução de hidróxido de potássio. Adaptou-se um condensador de refluxo no Erlenmeyer com agitação magnética e ferveu-se durante 30 minutos. Retirou-se do aquecimento, adicionou-se 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína e titulou-se a amostra até a viragem de rosa para incolor, e anotou-se o volume gasto de solução de ácido clorídrico. O índice de saponificação da matéria prima é calculado através da Equação 2. Os testes foram feitos em duplicata para as duas matérias primas, óleo de soja *in natura* e óleo de soja usado, conforme mostrado na Tabela 2.

$$SV = \frac{(V_1 - V_2) \times 28,05 \times M}{W} \quad (2)$$

V₁ – Volume gasto de KOH na amostra (L);

V₂ – Volume de KOH gasto no branco (L);

M – Concentração do KOH, padronizada (mol·L⁻¹);

W – Massa de amostra (g).

A massa molecular (MM) da matéria prima é calculada através da Equação 3. Para o óleo de soja *in natura* o peso molecular calculado foi 566,27 g·mol⁻¹ e para o óleo de soja usado foi de 511,49 g·mol⁻¹.

$$MM = 56,1 \cdot 1000 \cdot \frac{3}{(SV - AV)} \quad (3)$$

MM – Massa molecular da matéria prima ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$);

SV – Índice de Acidez da matéria prima ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$);

AV – Índice de Saponificação da matéria prima ($\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$).

As análises químicas das amostras coletadas durante a síntese do biodiesel foram feitas por meio da cromatografia gasosa, da marca Shimadzu do modelo 2030, para acompanhar e quantificar os produtos formados durante a síntese. O equipamento utilizado está apresentado pela Figura 4.

Figura 4 – Cromatógrafo a gás Shimadzu 2030



01. Válvula reguladora de pressão para o controle de fluxo gasoso;

02. Gás hélio;

03. Ar sintético;

04. Gás hidrogênio;

05. Coluna polar (Carbowax);

06. Injetor (vaporizador) de amostra.

Na análise cromatográfica a fase móvel utilizada foi o gás hélio em uma coluna polar com fase estacionária em polietilenoglicol. A Tabela 3 apresenta as condições de rampa de temperatura utilizadas e as demais informações necessárias para a aplicação do método analítico por cromatografia gasosa.

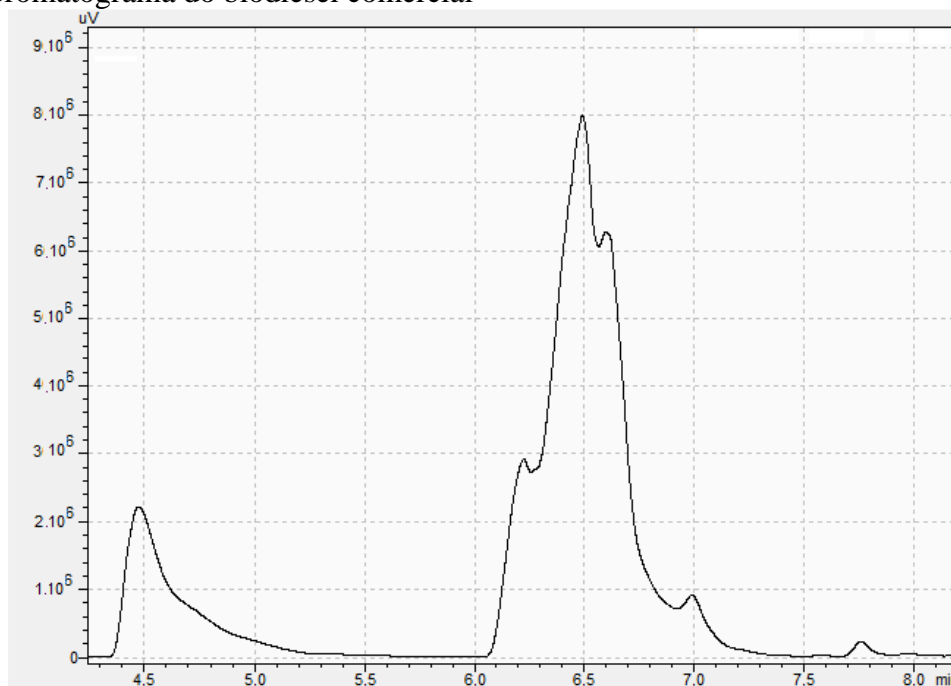
Tabela 3 – Condições nominais de execução do método analítico cromatográfico.

Volume de amostra	0,1 μL
Temperatura do injetor e detector	250 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura inicial	120 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min
Rampa	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 180 $^{\circ}\text{C}$, 3 min 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$, 2 min
Tempo total da corrida	23 min
Split	1:50

Na produção do biodiesel com aquecimento por resistências elétricas e com micro-ondas utilizou-se as massas dos reagentes e do catalisador conforme descritos pela Tabela 1, em triplicata. O balão funcionou como um reator de batelada alimentada e a temperatura da reação foi anotada durante todo o experimento. As amostras coletadas do meio reacional durante o processo (~ 2 mL) eram realizadas a cada 10 minutos e armazenadas em frasco hermeticamente fechado e mantido sob refrigeração para cessar imediatamente a reação. A cada 10 minutos foi anotado os dados de temperatura do meio reacional e para os testes com aquecimento incentivado por micro-ondas, as potências irradiadas e refletidas. Ao final do processo determinou-se a distribuição dos ésteres etílicos entre os tempos de retenção de 4,4 minutos a 8,0 minutos. O procedimento analítico consiste em

separar as amostras coletadas, isto é, 1 mL transferido para um balão volumétrico de 10 mL, avolumada com heptano, e então, analisadas no cromatógrafo a gás seguindo as condições nominais de execução do método analítico apresentado pela Tabela 3. Para efeito de comparação foi analisado um biodiesel comercial produzido pela empresa A. D. N. Comércio de Máquinas e Equipamentos LTDA, em que o cromatograma está ilustrado na Figura 5. Terminado as análises, o biodiesel formado no balão foi transferido para um funil de separação e posteriormente lavado três vezes com 200 mL de água destilada.

Figura 5 – Cromatograma do biodiesel comercial



Para calcular a potência efetiva no teste, foi utilizada a diferença entre as potências de micro-ondas irradiadas menos as potências de micro-ondas refletidas, descrita pela Equação 4.

$$P_{\text{efetiva}}[\text{W}] = P_{\text{irradiada}}[\text{W}] - P_{\text{refletida}}[\text{W}] \quad (4)$$

Resultados e Discussão

As Figuras 6 e 7 apresentam as curvas referentes as áreas dos picos obtidos nos cromatogramas durante o tempo do ensaio, isto é, 60 minutos. Em outras palavras, um aumento da área correspondente ao tempo 4,4 minutos a 8,0 minutos, como apresentado pelo cromatogramas padrão de um biodiesel comercial (Figura 4), indicava a formação do produto biodiesel. Nota-se claramente que as curvas de aquecimento do meio reacional das duas figuras possuem comportamentos semelhantes e isso indica que independe a forma que o calor está disponível, isto é, a mistura reacional absorverá a energia térmica disponível de formas muito semelhantes. Considerando que o biodiesel comercial obteve uma área total no cromatograma de $9,76 \times 10^6$, o biodiesel mais próximo, indicando maiores concentrações foi aquele produzido com óleo de soja *in natura* e aquecimento por micro-ondas.

A Figura 8 apresenta uma comparação entre os tipos de matérias primas usadas neste estudo, isto é, óleo de soja *in natura* e óleo de soja usado em cocção de alimentos. O gráfico mostra o aumento da área do pico correspondente a formação do biodiesel relacionado ao tempo de ensaio. Nota-se que as evoluções das áreas foram similares até os 30 minutos de ensaio, porém, depois deste período, ocorreu uma queda na produção do biodiesel com a matéria prima óleo de fritura. Uma explicação

plausível para este fenômeno se deve ao óleo de fritura não possuir um grau de pureza similar ao óleo *in natura*, especialmente em relação ao teor de ácidos graxos livres.

Figura 6 – Comparação do aquecimento incentivado por micro-ondas e com resistências elétricas com óleo de soja *in natura* no decorrer do tempo de reação;

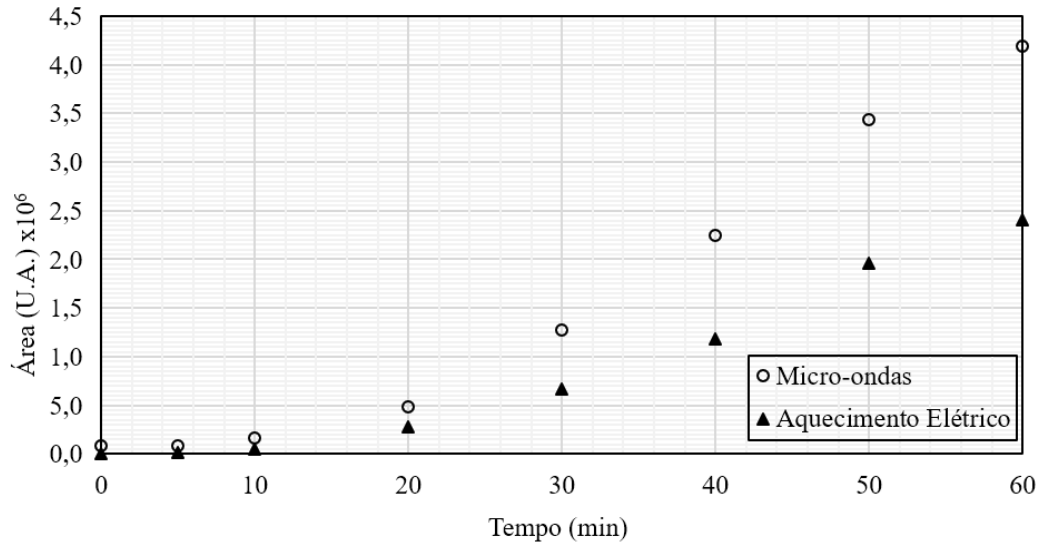


Figura 7 – Comparação do aquecimento incentivado por micro-ondas e com resistências elétricas com óleo de soja usado no decorrer do tempo de reação;

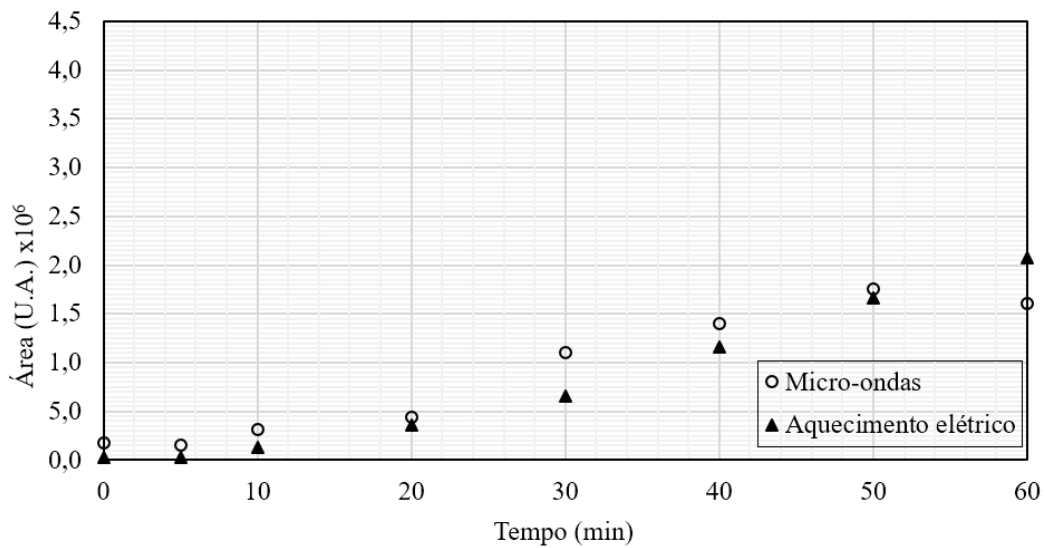
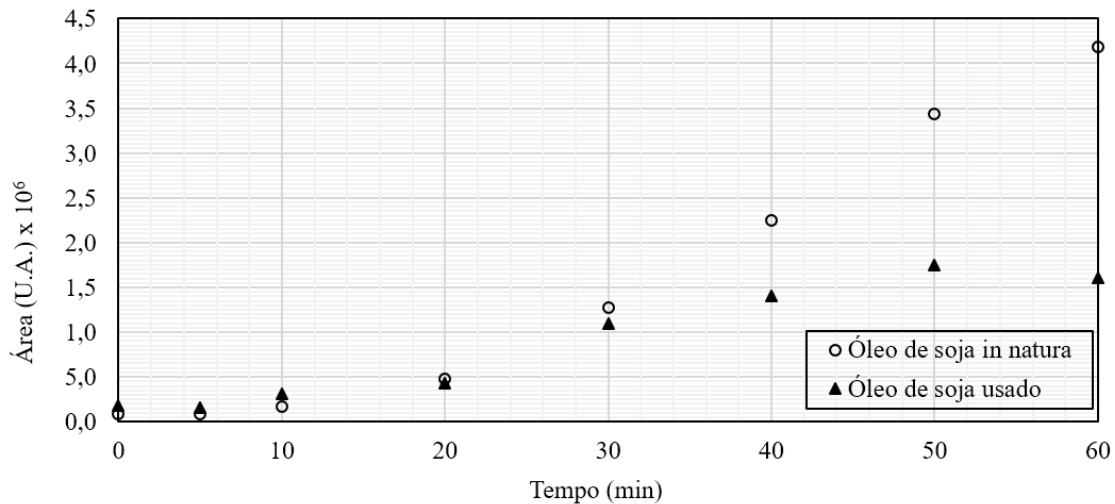
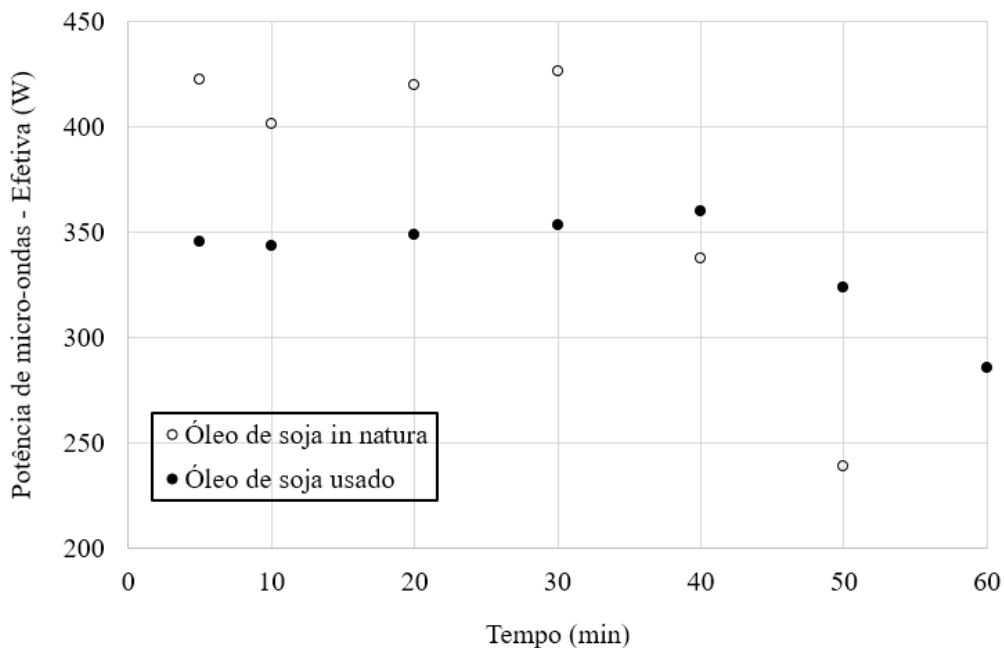


Figura 8 – Comparação da matéria prima no aquecimento incentivado por micro-ondas;



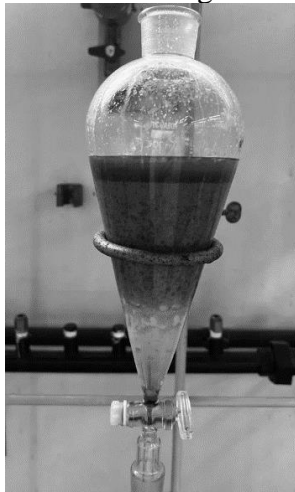
A Figura 9 apresenta o comportamento da potência de micro-ondas efetiva ao longo do tempo, isto é, a sua disponibilidade ao sistema/meio reacional. Nota-se que nas duas rotas de produção do biodiesel, com óleo vegetal *in natura* e óleo vegetal residual de cocção de alimentos, o comportamento da potência efetiva, ou seja, a diferença da potência irradiada pela potência refletiva, tiveram comportamentos similares até 30 minutos, porém com valores de absorção (em watts) diferentes. Os ensaios com óleo *in natura* absorveram uma maior quantidade de energia comparada com os ensaios com óleo de fritura. Isto se deve a mudanças das propriedades dielétricas do meio reacional ao longo do tempo. Estas mudanças caracterizam maiores ou menores absorções energéticas. Após os 30 minutos a potência efetiva da rota com óleo de soja *in natura* teve um decréscimo mais acentuado do que com a rota com óleo de soja usado, representando além das variações das propriedades elétricas já mencionadas, uma forte evidencia do término da reação devido ao consumo do reagente óleo. Um estudo caracterizando a permissividade elétrica do meio reacional ao longo do tempo de ensaio se faz necessário para a compreensão deste fenômeno.

Figura 9 – Comportamento da potência de micro-ondas efetiva (média de ensaios em triplicata) durante o processamento do biodiesel;



Após o término da reação, o biodiesel formado e outras fases foram adicionados em um funil de separação e lavados com água destilada. Após a etapa de lavagem identificou-se três fases presentes no meio reacional, como ilustrado na Figura 10. O biodiesel encontra-se na fase superior, a água na fase inferior, e na fase intermediária uma emulsão. Devido ao atraso na lavagem do produto final, a presença de reagente e catalisador proporcionou o processo de saponificação, influenciando diretamente no rendimento final do processo.

Figura 10 – Funil de separação contendo biodiesel e água destilada.



Conclusão

Produzir biodiesel por transesterificação ácida utilizando micro-ondas como fonte de calor apresentou maiores picos no cromatograma em tempos menores de ensaio, isto é, maiores concentrações de produto biodiesel formado comparado ao aquecimento elétrico. Em outras palavras, utilizar micro-ondas provou ser mais rápido além de alcançar maiores rendimentos em termos de produto final. Destaca-se que o óleo *in natura* apresentou melhores resultados no decorrer da reação. Esta conclusão direciona e habilita esta pesquisa a estudar esta reação em reator contínuo irradiado por micro-ondas com o objetivo de melhorar o rendimento e a velocidade de reação na produção do biodiesel além de buscar por um processo sustentável e econômico que possa atender a cadeia produtiva industrial. Além disso este estudo mostrou que deve-se melhorar o nível de pureza da matéria-prima óleo de fritura, como por exemplo, a diminuição do teor de ácidos graxos livres, pois esta impureza atrapalha o objetivo de alcançar melhores rendimentos do processo, contrariando uma premissa inicial de usar esta matéria prima sem nenhuma etapa de separação de impurezas. Também se faz necessário estudar a viabilidade econômica do processo e desenvolver um novo método analítico de controle, por exemplo, espectroscopia por infravermelho próximo. A utilização desta metodologia instrumental analítica possibilitará a quantificação da formação do biodiesel de forma mais rápida e precisa.

Referências Bibliográficas

- Empresa de Pesquisa Energética, EPE (2021) Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2020
- Metaxas, A.C.; Meredith, R.J. (1983) Industrial Microwave Heating. Peter Peregrinus Ltd., London, United Kingdom.
- Ongaratto, Diogo (2013) Obtenção de Biodiesel por Transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. Site: Biodiesel Brasil. Disponível em: https://www.biodieselbr.com/usinas_brasil