

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA TECNOLOGIA PARA
A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO ÁCIDO COM
INDUÇÃO POR MICRO-ONDAS**

VANIOMAR RODRIGUES

PROF. DR. EVANDRO LUIZ DALL`OGLIO
Orientador

Cuiabá, MT, julho de 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVA METODOLOGIA
PARA A PRODUÇÃO DE BODIESEL EM MEIO ÁCIDO
COM INDUÇÃO POR MICRO-ONDAS**

VANIOMAR RODRIGUES

*Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Física Ambiental da Universidade
Federal de Mato Grosso, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Física e
Ambiental.*

**PROF. DR. EVANDRO LUIZ DALL`OGLIO
ORIENTADOR**

Cuiabá, MT, julho de 2008.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que colaboraram na elaboração desse trabalho, principalmente ao grupo de pesquisa do laboratório central analítica. Aos meus colegas, Leonardo, Fabilene, Pedrão, Carlos, Deibnasser, Pillar, Alana, Laíze e Letícia.

Agradeço a minha família, especialmente a minha mãe, que sempre esteve ao meu lado nos momentos difíceis e que sempre me incentivou a continuar meus estudos.

Agradeço em especial ao professor Evandro Luiz Dall Oglio, pela ajuda e paciência, não só nessa dissertação de mestrado, mas sim em todos os anos que trabalhamos juntos no laboratório.

Agradeço ao professor Paulo Teixeira de Sousa Junior, pelos anos de trabalho no laboratório e pela participação na banca e ajuda nas correções.

Agradeço a Professora Wilma de Araújo Gonzalez, pela participação na banca e pelas correções e opiniões a essa dissertação.

A CAPES, pelo financiamento da bolsa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Problemática.....	01
1.2 Justificativa.....	02
1.3 Objetivo Geral.....	03
1.3.1 Objetivos Específicos.....	04
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1 ÓLEOS E GORDURAS.....	06
2.1.1 Definição de Óleos e Gorduras.....	06
2.1.2 Composição e Estruturas dos Óleos e Gorduras.....	06
2.1.2.1 Glicerídeos.....	07
2.1.2.2 Não-Glicerídeos.....	07
2.1.3 Comportamento dos Óleos e Gorduras em Frituras.....	08
2.1.4 Regulamentação que Controla a Qualidade de Óleos e Gorduras Utilizados no Processo de Fritura de Imersão.....	11
2.1.5 A Poluição Causada por Óleos e Gorduras Residuais	12
2.1.6 Possíveis Utilizações do Óleo Usado.....	13
2.1.6.1 Indústria de Sabões.....	13
2.1.6.2 Produção de Biodiesel.....	15
2.2 BIODIESEL.....	14
2.2.1 Biodiesel no Mundo.....	16
2.2.1.1 História do Biodiesel no Mundo.....	16
2.2.1.2 Produção de Biodiesel na Europa.....	17
2.2.1.3 Produção de Biodiesel nos Estados Unidos.....	19
2.2.1.4 Problemas do Biodiesel no Mundo.....	20
2.2.2 Biodiesel no Brasil.....	20

2.2.2.1 Biodiesel em Mato Grosso.....	26
2.2.3 Reação de Transesterificação.....	28
2.2.3.1 Catálise Básica.....	29
2.2.3.2 Catálise Ácida.....	32
2.3 MICRO-ONDAS.....	33
2.3.1 As Ondas Eletromagnéticas.....	35
2.3.1.1 Propagação Guiada	35
2.3.2 Os Componentes em Micro-ondas.....	37
2.3.2.1 Os Geradores.....	38
2.3.2.2 Os Aplicadores de Micro-ondas.....	39
2.3.3 Os Aparelhos e as Técnicas de Medidas em Micro-ondas.....	41
2.3.3.1 Medidas da Permissividade.....	42
2.3.4 A Interação Onda – Matéria.....	43
2.3.4.1 A Térmica das Micro-ondas.....	44
2.3.4.2 Polarização Dielétrica.....	45
2.3.4.3 Polarização Dipolar.....	46
2.3.4.4 Perdas por Condução Elétrica e Polarização Maxwell–Wagner.....	48
2.3.4.5 Condução Iônica.....	48
2.3.4.6 Polarização Interfacial - O Efeito Maxwell-Wagner....	50
2.3.4.7 A Potência Dissipada	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
...3.1 Materiais.....	53
...3.2 Equipamentos.....	53
...3.3 Reagentes.....	53
...3.4 Metodologias.....	54
...3.4.1 Sistema de Coleta de OGR.....	54
3.4.2 Tratamento e Destinação dos OGR.....	55
3.4.3 Controle de Qualidade dos OGR e do Biodiesel.....	56
3.4.4 Monitoramento das Reações por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹ H).....	56
3.4.5 Produção de Biodiesel com Catálise Básica (Usina).....	57

3.4.6 Produção de Biodiesel em Laboratório Utilizando Catálise Básica.....	58
3.4.6.1 Transesterificação Metílica em uma Etapa Reacional.....	58
3.4.7 Produção de Biodiesel em Laboratório Utilizando Catálise Ácida Induzida Por Micro-ondas.....	59
3.4.7.1 Reator Monomodo.....	59
3.4.7.2 Reação nos reatores de 5L e 100L Batelada.....	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 O Sistema de Coleta de Óleos e Gorduras Residuais.....	62
4.2 Tratamento dos OGR	62
4.3 Qualidade do Óleo Residual Coletado.....	62
4.4 Produção de Biodiesel em Laboratório com Catálise Básica.....	67
4.5 Produção de Biodiesel na Indústria Via Catálise Básica.....	70
.....4.5.1 Monitoramento das reações por RMN de ^1H	70
4.6 Produção de Biodiesel Via Catálise Ácida Induzida por Micro-ondas.....	73
4.6.1 Desenvolvimento dos reatores Monomodo, 5L e 100L.....	74
4.6.2 Reações de Transesterificação/Esterificação com os reatores desenvolvidos.....	79
4.6.2.1 Experimentos com OGR realizados no reator Monomodo.....	80
4.6.2.2 Experimentos realizados no protótipo de 5L.....	82
4.6.2.3 Experimentos no reator de 100L.....	86
5 CONCLUSÃO.....	92
6 REFERÊNCIAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de Esterificação e Hidrólise.....	07
Figura 2: Tipos de rancidez em óleos ou gorduras utilizados em frituras	10
Figura 3: Saponificação dos triglicerídeos.....	14
Figura 4: Saponificação de ácidos Graxos Livres.....	14
Figura 5: Evolução de Vendas e Postos com Biodiesel na Alemanha.....	19
Figura 6: Tributação Federal Sobre o Biodiesel.....	24
Figura 7: Tributação Estadual Sobre o Biodiesel e Diesel.....	24
Figura 8: Mecanismo Geral da Reação de Transesterificação.....	28
Figura 9: Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Base.....	30
Figura 10: Fluxograma da Produção de Biodiesel por Via Alcalina.....	31
Figura 11: Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Base.....	33
Figura 12: O Espectro Eletromagnético.....	34
Figura 13: Ilustração da Propagação Entre dois Planos Condutores.....	36
Figura 14: Representação das Linhas de Campos e de Correntes dos Modos de Propagação Te_{10} e Te_{11} em Guias Retangulares.....	37
Figura 15: O Magnetron.....	38
Figura 16: Cavidade Monomodo.	39
Figura 17: Transição Magnetron – Guia de Onda.....	40
Figura 18: Guia de Onda e Suas Conexões no Sistema.....	41
Figura 19: Técnicas de Medida da Permissividade de Acordo com as Faixas de Freqüência.....	42
Figura 20: Variação de ϵ' e ϵ'' com a Freqüência da Água.....	47
Figura 21: Ilustrações de Alguns Efeitos Responsáveis pelos Fenômenos de Condução Elétrica. (A) Elétrons Livres, (B) Migração Intersticial e © Buracos de Cátions.....	49
Figura 22: Ilustração da Condução Iônica e da Orientação Dipolar em uma Solução Iônica, devido a um Campo Elétrico Oscilante.....	50
Figura 23: As Variações de ϵ'' em Função da Freqüência, para uma Solução Salina em Diferentes Concentrações.....	50
Figura 24: Sistema de tratamento de OGR coletados.....	56

Figura 25: Fluxograma de produção de Biodiesel na usina.....	58
Figura 26: Fluxograma de produção de Biodiesel com micro-ondas no Reator de 5L.	60
Figura 27: Fluxograma de produção de biodiesel no reator de 100L.....	60
Figura 28: OGR Coletados em Estabelecimentos Alimentícios em Cuiabá.....	64
Figura 29: Comparação nos valores de acidez no sistema de descarte Do estabelecimento 1 e 2.....	65
Figura 30: Comparação no valor de acidez no sistema de descarte 1, 3 e 4.....	66
Figura 31: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de triglicerídeo, 29°C em CDCl_3	71
Figura 32: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de biodiesel etílico, 29°C em CDCl_3	71
Figura 33: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de biodiesel metílico, 29°C em CDCl_3	71
Figura 34: Monitoramento dos hidrogênios H_2 do éster metílico e os hidrogênios H_1 do triglicerídeo.....	72
Figura 35: Região do Espectro de RMN de ^1H que é acompanhada na conversão do triglicerídeo em biodiesel metílico.....	72
Figura 36: Monitoramento dos hidrogênios H_3 do éster metílico e os hidrogênios H_1 do triglicerídeo.....	73
Figura 37: Região do Espectro de RMN de ^1H que é acompanhada na conversão do triglicerídeo em biodiesel etílico.....	73
Figura 38: Cavidade Monomodo.....	74
Figura 39: Reator de 5 L com Sistema de Refluxo e Agitação com os Guias de Ondas na Parte Inferior.....	75
Figura 40: Reator de 5L - 1ª Configuração.....	76
Figura 41: Reator 5L - Configuração Atual.....	76
Figura 42: Reator de 100L - 1ª Configuração.....	76
Figura 43: Reator de 100L - 2ª Configuração.....	76
Figura 44: Reator de 100L - Configuração Atual.....	75
Figura 45: Sistema Monomagnetron Industrial.....	79
Figura 46: Relação da Conversão com o Volume de Metanol nas Reações de Transesterificação Catalisada por Ácido Induzida por Micro-ondas no Reator Monomodo.....	81

Figura 47: Relação da Conversão com o Tempo de Reação nas Reações de Transesterificação Catalisada por Ácido Induzida por Micro-ondas no Reator Monomodo.....	81
Figura 48: Experimentos Realizados no Reator de 5L em Etapas Reacionais.....	81
Figura 49: Experimentos Variando o Volume de Etanol em uma Etapa Reacional no Reator de 5L.....	83
Figura 50: Experimentos realizados no reator de 5L variando-se O tempo de reação, (%) de ácido, volume de etanol e tipo de Óleo em várias etapas.....	86
Figura 51: Experimentos Variando-se a Concentração de Ácido em uma Etapa Reacional no Reator de 100L.....	87
Figura 52: Experimentos Variando-se o Tempo de Reação no Reator de 100L.....	88
Figura 53: Experimentos Relacionando % de Ácido e Conversão no Reator Monomodo com OGR.....	90
Figura 54: Relação da Permissividade Dielétrica e Conversão no Início da Reação de Transesterificação no Reator Monomodo.....	90
Figura 55: Relação da Permissividade Dielétrica e Conversão no Final da Reação de Transesterificação no Reator Monomodo.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção de Biodiesel em Países da União Européia de 2002 à 2006.....	18
Tabela 2: Produção de Biodiesel - B100 por Estados - 2005-2007 (m ³).	25
Tabela 3: Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel no Brasil até 08/05/2008.....	26
Tabela 4: Produção de Biodiesel em Mato Grosso – 2005 à 2008 (m ³)..	27
Tabela 5: Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel em Mato Grosso.....	28
Tabela 6: OGR Coletados em Agosto de 2007, Volume e Acidez.....	63
Tabela 7: OGR Coletados em Setembro de 2007, Volume e Acidez.....	63
Tabela 8: OGR Coletados em Outubro de 2007. Volume e Acidez.....	63
Tabela 9: OGR Coletados em Novembro e Dezembro de 2007.....	64
Tabela 10: Compostos Polares.....	67
Tabela 11: Resultados obtidos das reações de transesterificação Alcalina com OGR.....	69
Tabela 12: Aferição calorimétrica do Magnetron no Reator Monomodo.....	77
Tabela 13: Aferição Calorimétrica dos Magnetrons no Reator de 5L.....	77
Tabela 14: Aferição Calorimétrica dos Magnetrons no Reator de 100L com 10Kg de Água.....	77
Tabela 15: Aferição Calorimétrica dos Magnetrons no Reator de 100L com 40 Kg de Água.....	77
Tabela 16: Aferição Calorimétrica dos Magnetrons no Reator de 100L com 50 Kg de Água.....	77
Tabela 17: Aferição Calorimétrica dos Magnetrons no Reator de 100L com 90 Kg de água.....	77
Tabela 18: Experimentos com OGR, Variando-se Volume de Metanol e Tempos de Reação.....	80
Tabela 19: Experimentos Realizados em Etapas, Variando-se Volume de Etanol, % de Ácido e Tempos de Reação.....	82

Tabela 20: Experimentos Realizados em uma Etapa, Variando-se Volume de Etanol, % de Ácido, Tempo de Reação e Tipo de Óleo.....	85
Tabela 21: Experimentos com Variação na Concentração de Ácido Sulfúrico, Volume de Etanol, Tempo de Reação e Tipo de Óleo ou Gordura.....	87
Tabela 22: Permissividade Dielétrica da Solução com Diferentes % de Ácido no Início e Final da Reação.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS

- ANP** = Agência Nacional do Petróleo
- AOCS** = American Oil Chemistry Society
- ASTM** = American Society for Testing and Materials
- B100** = Biodiesel Puro
- B2** = Mistura de 2% de Biodiesel e 98% de Diesel
- B20** = Mistura de 20% de Biodiesel e 98% de Diesel
- B5** = Mistura de 5% de Biodiesel e 95% de Diesel
- CEI** = Comissão Executiva Interministerial
- CETEC** = Centro Tecnológico de Minas Gerais
- CI** = Comitê Interministerial
- CNNPA** = Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
- CNPE** = Conselho Nacional de Políticas Energéticas
- COFINS** = Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
- CP** = Compostos Polares Totais
- DAG** = Diglicerídeos
- EBB** = Conselho Europeu de Biodiesel
- GC** = Glicerina Combinada
- GD** = Grupo Diretor
- GHz** = Giga Hertz
- GL** = Glicerina Livre
- GT** = Glicerina Total
- H₂SO₄** = Ácido sulfúrico
- Hz** = Hertz
- IDH** = Índice de Desenvolvimento Humano
- IPI** = Imposto Sobre Produtos Industrializados
- ISO** = International Organization For Standardization
- KOH** = Hidróxido de Potássio
- MAG** = Monoglicerídeos
- MHz** = Mega Hertz
- MME** = Ministério de Minas e Energia

NTA = Normas Técnicas de Alimentos

OGR = Óleos e Gorduras Residuais

PIS/PASEP = Programa de Integração Social/Programa de Formação do Patrimônio do Servidor

PNPB = Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PROÁLCOOL = Programa Nacional do Alcool

PRO-ÓLEO = Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

TAG = Triacilglicerídeos

RESUMO

RODRIGUES, Vaniomar. **DESENVOLVIMENTO DE NOVA TECNOLOGIA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO ÁCIDO COM INDUÇÃO POR MICROONDAS**. Cuiabá: UFMT, 2008. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental), Universidade Federal de Mato Grosso, 2008.

Nesse trabalho avaliou-se a qualidade e a quantidade de óleos e gorduras residuais (OGR) produzidos em estabelecimentos alimentícios em Cuiabá. Durante 5 meses de coleta foram analisados semanalmente a acidez livre e volume coletado, estimando-se assim a quantidade produzida de OGR. No controle de qualidade foram analisados os parâmetros de acidez livre e compostos polares totais. Após as análises de acidez uma pequena parte dos OGR foi utilizada para produção de biodiesel com catálise alcalina e ácida em bancada. O restante foi encaminhado para transformação em uma indústria em biodiesel. No laboratório foram realizados diversos experimentos com catálise alcalina, cujos rendimentos variaram de 80 a 98% (v/v), e conversões superiores a 99%. Também foi desenvolvida uma nova metodologia para produção de biodiesel com catálise ácida utilizando radiação de microondas (2,45 GHz). Foram confeccionados reatores em aço inox 304 em escala de bancada, com capacidade de 5L e de 100L. Várias configurações foram testadas, buscando otimizar o aproveitamento energético das ondas eletromagnéticas na cavidade reacional, evitar vazamentos de radiação, reagentes e finalmente melhorar a taxa de conversão dos reagentes em biodiesel. Após definidas as melhores configurações de cada reator, foram realizados experimentos utilizando OGR e óleos novos, etanol, metanol e ácido sulfúrico em diversas proporções. Os resultados apresentaram conversão entre 50 e 99% atribuída a variações na concentração de ácido, tempo reacional e proporção álcool/OGR.

Palavras-Chave: Biodiesel, Microondas, Óleos e Gorduras Residuais.

ABSTRACT

In this work was evaluated the quality and quantity of waste cooking oil and fat (CFR) produced by food establishments in Cuiabá. During the 5 months off collecting material the quality off free acid and the volume from the collected waste cooking oil and fat (CFR) was checked weekly and whit that data the CFR was estimated. Regarding the quality control, were analysed the free acid parameters and total polar compounds. After of the acidity analyses a small portion of CFR was used for biodiesel production using basic catalyse and acid on bench. The rest of it was sent to industry for biodiesel transformation. In the lab were carried out several experiments with basic catalyse, whose yield had a variation from 80 to 98% (v/v) and the conversion was over 99%. Also was developed a new methodology for biodiesel production with acid catalyse using microwave radiation (2,45 GHz). The reactors were produced in stainless steel 304.of bench, of 5L and 100L. Furthermore, different configuration were tested; aiming to optimize the energy from magnetic waves in the reaction cavities, to avoid radiation and reagents leak and finally improve the conversion rate of reagents in biodiesel. After of defined the best configuration for each reactor, were carried out experiments using CFR and new oil, ethanol, methanol and sulphur acid in different quantity. The results showed conversion between 50 and 99% attributed to variations in the acid concentration, reaction time and alcohol/CFR proportion.

Key-Words: Biodiesel, microwave, Waste cooking oil.

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA

Na atualidade a degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas atingiu níveis alarmantes, principalmente pelo crescimento desordenado da população e a falta de investimentos no tratamento e destino adequado de resíduos urbanos, agrícolas e industriais.

Entre esses resíduos estão os óleos e gorduras usados que recaem no tipo de resíduos que é proveniente das mais diversas origens, como domésticas, industriais entre outras. Esta questão tem sido colocada em lugar de importância em termos nacionais e internacionais, uma vez que caracteriza problemas ambientais associados às práticas inadequadas de descarte. Grande parte desse resíduo é descartado nos sistemas de esgotos, provocando impactos negativos sobre a fauna e a flora.

Atualmente com a introdução do biodiesel na matriz energética nacional e com a alta do preço de óleos e gorduras novos (refinados ou não), os OGR tornaram-se atrativos para muitas empresas de biodiesel.

Um grande problema na utilização desses OGR para produção de biodiesel esta na qualidade da matéria prima. Primeiro porque a maioria das indústrias de produção de biodiesel no Brasil não estão preparadas para trabalhar com esses resíduos, e segundo no Brasil não há regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte de óleos e gorduras em processos alimentícios. A falta de legislação e fiscalização faz com que ocorra um excesso de uso desses óleos e gorduras, que além de dificultar a reação de produção de biodiesel esses óleos e gorduras, podem comprometer a qualidade

do alimento que esta sendo utilizado. Também, a tecnologia utilizada industrialmente para a produção de biodiesel não é adequada para realizar conversões de matérias primas com alto teor de acidez como são os OGR.

Neste trabalho foi abordada a coleta e caracterização de OGR, sua utilização como insumo na produção de biodiesel, via catálise básica convencional e ácida induzida por microondas, uma tecnologia inovadora na Produção de biodiesel. Então, a revisão bibliográfica, contempla: i) óleos e gorduras, definição, impactos ambientais, comportamento em frituras, controle de qualidade e possíveis utilizações de óleos usados; ii) Biodiesel, um histórico no mundo, Brasil e Mato Grosso, legislação, tributação e métodos de produção; iii) Microondas, abordagem de todos os aspectos teóricos e práticos necessários para o uso de microondas em processos químicos.

1.2 JUSTIFICATIVAS

Diante da necessidade de reciclar esses resíduos e da crescente escassez do petróleo, os óleos vegetais refinados ou não e gorduras residuais de frigoríficos e indústrias afins vem contribuir como um combustível alternativo de excelente qualidade. Os óleos e gorduras tornam-se muito semelhantes ao Diesel em termos de viscosidade e de poder calorífico ao sofrer uma transformação química, a transesterificação, convertendo-se em Biodiesel. O Biodiesel, quando adicionado ao Diesel melhora sua lubricidade, dispensando aditivos mais poluentes. Por conter oxigênio em sua cadeia química tem melhor queima com conseqüente diminuição na produção de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos.

A utilização do Biodiesel tem apresentado um potencial promissor no mundo visando a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e também como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo Diesel e outros derivados de petróleo. Comparado ao óleo Diesel, o Biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de CO₂, considerando-se a reabsorção pelas plantas, reduz em 90% as emissões de fumaça e

praticamente elimina as emissões de dióxido de enxofre. Além disso, pode haver a geração de emprego em áreas geográficas menos atraentes para outras atividades econômicas, contribuindo para a inclusão social.

A introdução do Biodiesel além de reduzir a dependência das importações de petróleo, também aumentará a participação de fontes limpas e renováveis na matriz energética brasileira. A energia é considerada questão estratégica de uma nação e a necessidade de atendimento a algumas regiões do país de forma descentralizada, principalmente onde há exclusão energética e o maior índice de desenvolvimento humano (IDH), portanto a energia deve ser considerada um insumo social, pois trará melhorias para a qualidade de vida.

O processo industrial mais utilizado para a produção de biodiesel é o de transesterificação, via catálise básica, geralmente usando metanol e hidróxido de sódio como catalisador. É um processo que garante altos rendimentos e tempos reacionais relativamente curtos, desde que a matéria prima tenha baixo teor de ácidos graxos livre. Se esta possuir índice de acidez (mg KOH/g de óleo) superior a 1, e for usada rota alcalina, poderá ocorrer a formação de sabão.

Uma rota utilizada para se trabalhar com matérias primas de baixa qualidade é a catalisada por ácido, apesar de conseguir altos rendimentos, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/ óleo, e de ser lenta demandando longos tempos de reações.

Portanto, devido à dificuldade de se trabalhar com matérias-primas de baixa qualidade (altos teores de acidez livre) foi proposta uma metodologia para produção de biodiesel via transesterificação e/ou esterificação de óleos e gorduras em meio ácido sob radiação de microondas.

A catálise ácida sob radiação de microondas se mostra uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, pois além de diminuir o tempo reacional, pode-se trabalhar com matérias-primas que possuem altos teores de acidez livre, sem a inconveniente reação de saponificação como acontece na catálise básica.

1.3 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta dissertação vinculada ao programa de Pós-Graduação em Física e Meio Ambiente é desenvolver uma metodologia para a produção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (biodiesel) a partir de matérias-primas caracterizadas como óleos ou gorduras residuais (OGR), oriundas de bares e restaurantes comerciais, caracterizadas como passivo ambiental pelo descarte inadequado.

1.3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estimar o volume de OGR produzidos em Cuiabá pelo setor alimentício e analisar a qualidade;
- Produzir biodiesel em rota alcalina utilizando NaOH e KOH com diferentes OGR;
- Desenvolver equipamentos e uma nova metodologia para produção de biodiesel via catálise ácida induzida por radiação eletromagnética na faixa das microondas (2,45 GHz).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

2.1.1 Definição de Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre “glicerol” e “ácido graxo” chamados triglicerídeos.^{1,2}

A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% do peso molecular dos seus triacilgliceróis. A resolução nº 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura. As gorduras animais, como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm quantidades de grupos acila saturados maiores do que insaturados. Obviamente, o mesmo ocorre com as gorduras de coco, babaçu e cacau, que são gorduras comestíveis de origem vegetal. O termo gordura, contudo é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem maior significância.¹

2.1.2 Composição e Estruturas dos Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são triglicerídeos e suas propriedades físico-químicas dependem da sua composição em ácidos graxos³. Os óleos e gorduras apresentam como componentes, substâncias que podem ser reunidas em duas grandes categorias: GLICERÍDEOS e NÃO-GLICERÍDEOS.¹

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras são constituídos, geralmente, por ácidos carboxílicos que contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturadas ou insaturados.^{2,4}

2.1.2.1 Glicerídeos

São definidos como produtos da reação de uma molécula de glicerol (glicerina) com até 3 moléculas de ácidos graxo, de acordo com a Figura 1. A reação no sentido direto (\rightarrow) é chamada “reação de esterificação”. Os glicerídeos são ésteres de glicerol. No sentido inverso a reação é dita “reação de hidrólise”. Assim, os ácidos graxos podem ser obtidos pela hidrólise dos glicerídeos.¹

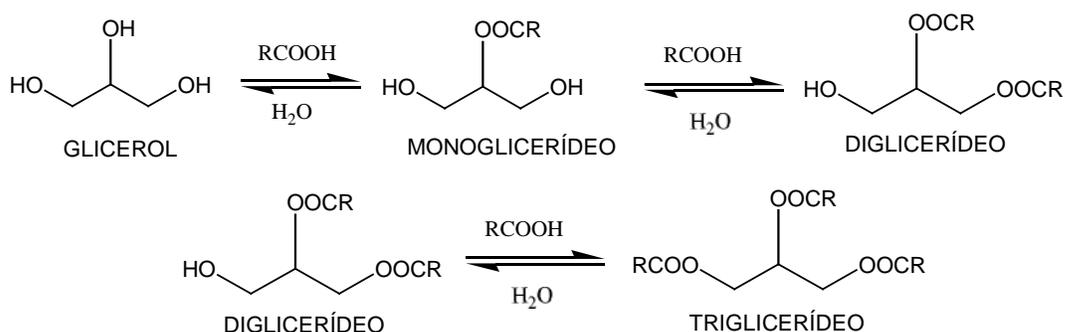


FIGURA 1: Reação de Esterificação e Hidrólise.

2.1.2.2 Não-Glicerídeos

Em todos os óleos e gorduras, encontramos pequenas quantidades de componentes não-glicerídeos; os óleos vegetais brutos contêm menos de 5% e os óleos refinados, menos de 2%. No refino, alguns desses componentes são removidos completamente, outros parcialmente (Quais?). Aqueles que não são removidos do óleo refinado, ainda que presente em traços, podem afetar as características das gorduras devido a alguma propriedade peculiar, como por exemplo, apresentar ação pró ou antioxidante, ser fortemente odorífero, ter sabor acentuado, ser altamente colorido. São usualmente reunidos em 6 grupos:

Grupo 1: Não-Glicerídeos de principal ocorrência nos óleos brutos – Os principais representantes são os fostatídeos. São definidos estruturalmente pela presença de um poliálcool.

Grupo 2: Não-Glicerídeos de menor importância para as características dos óleos e gorduras – São incolores, inodoros, insípidos e relativamente inertes do

ponto de vista químico, esses componentes, não emprestam nenhuma propriedade organoléptica importante aos óleos. Os esteróis, as ceras e os hidrocarbonetos incolores são os não-glicerídeos mais salientes deste grupo. Os esteróis são álcoois cristalinos de elevado ponto de fusão e de estrutura bastante complexa. As ceras são álcoois monohidroxílicos de longa cadeia hidrocarbonada, também chamados álcoois graxos que ocorrem nos óleos e gorduras quase sempre esterificados com ácidos graxos. Os hidrocarbonetos incolores – são hidrocarbonetos de cadeia longa saturada e insaturada. Entre o de maior ocorrência esta o esqualeno.

Grupo 3: Não-Glicerídeos que afetam a aparência das gorduras – são substâncias que imprimem coloração aos óleos e gorduras, destacam-se os carotenóides e a clorofila.

Grupo 4: Não-Glicerídeos que afetam a estabilidade dos óleos e gorduras
Entre os mais difundidos estão os tocoferóis, que constituem a vitamina E.

Grupo 5: Não-Glicerídeos que afetam o sabor e o odor de óleos e gorduras
São poucos os componentes responsáveis pelo odor destacando-se as lactonas e metilcetonas.

Grupo 6: Não-Glicerídeos de importância nutricional – vitaminas lipossolúveis como A,D,E e K.

Óleos e gorduras têm um papel fundamental na alimentação humana. Além de fornecerem calorías, agem como veículo para as vitaminas lipossolúveis, como A, D, E e K. Também são fontes de ácidos graxos essenciais como o linoleico, linolênico e araquidônico e contribuem para a palatabilidade dos alimentos^{3,5,6}.

2.1.3 Comportamento dos Óleos e Gorduras em Frituras

Há alguns anos, aumentou o interesse sobre os efeitos fisiológicos que os óleos e gorduras aquecidos a elevadas temperaturas, principalmente na presença de ar, exerciam sobre organismo humano^{1,7}.

No processo de fritura o alimento é submerso em óleo quente que age como meio de transferência de calor. Esta forma de aquecimento é mais eficiente que o cozimento por ar quente, em fornos e mais rápido que o cozimento em água já que as temperaturas alcançadas pelo óleo em processo de fritura são superiores às alcançadas pela água em ebulição^{1,7}.

A fritura por imersão total é um método altamente eficiente pela sua rapidez. As características principais desse processo são: a alta temperatura e a rápida transferência de calor. A aceitação dos alimentos processados por fritura é universal e apreciada por diferentes grupos populacionais.⁸

Considerando ainda que parte do óleo utilizado para transferência de calor é absorvido pelo alimento e torna-se parte da dieta, exige-se a utilização de um meio de fritura de boa qualidade e a manutenção desta qualidade por períodos os mais longos possíveis.¹

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação. Com o decorrer das reações, as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais se modificam e pode-se chegar a níveis em que não se consegue mais produzir alimentos de qualidade.^{9, 10}

Quando o alimento é submerso no óleo quente em presença de ar, o óleo é exposto a três agentes que causam mudanças em sua estrutura: água proveniente do próprio alimento, que leva a alterações hidrolíticas, oxigênio que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície levando alterações oxidativas e, finalmente, a temperatura em que o processo ocorre, resultando em alterações térmicas.¹

As principais formas de deterioração são a hidrólise, oxidação e polimerização. A hidrólise envolve a quebra de ligações éster no glicerídeo com formação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol. A hidrólise ocorre devido à presença de água e é mais rápida quando se submete à fritura alimentos com altos teores desta. Os produtos da hidrólise são bastante voláteis e quimicamente mais reativos.^{1,7}

Oxidação é um processo degradativo que ocorre quando o oxigênio atmosférico ou aquele que está dissolvido no óleo reage com ácidos graxos insaturados presentes. As reações químicas envolvidas no processo de oxidação de óleos e gorduras são muito complexas e geram, em seus estágios mais avançados, produtos organolépticamente inaceitáveis (odores e sabores estranhos). Além do processo ser catalisado por metais como cobre e ferro, a alta temperatura favorece as modificações das características químicas, físico-químicas e organolépticas do óleo.

Devido a esse processo pode ocorrer a polimerização, que ocorre quando duas ou mais moléculas de ácidos graxos combinam-se devido às alterações do processo de oxidação e às altas temperaturas. Os polímeros resultantes promovem aumento na viscosidade do óleo. A polimerização pode também resultar na formação de compostos cíclicos. Monômeros cíclicos podem ocorrer independentemente da polimerização e são nutricionalmente indesejáveis já que estes compostos podem ser absorvidos pelo organismo juntamente com os ácidos e são prontamente assimilados pelo sistema digestivos e linfáticos.¹ Na figura 2 demonstra-se o processo de rancidez hidrolítica e oxidativa de um triglicerídeo.

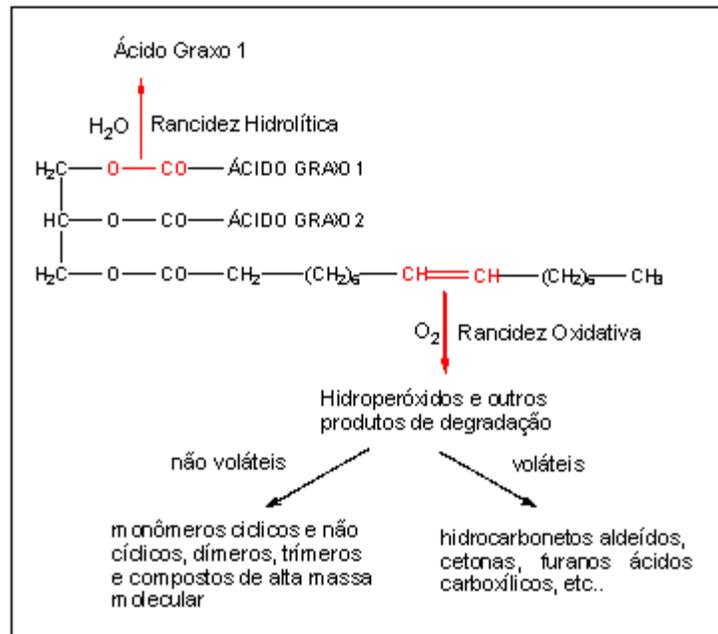


FIGURA 2: Tipos de rancidez em óleos ou gorduras utilizados em frituras.

A composição do alimento que está sendo frito altera a qualidade do óleo. Alimentos com alto teor de água podem aumentar a taxa de reações hidrolíticas. O óleo pode ser contaminado por gorduras do próprio alimento como no caso de carnes e frangos ou por outras gorduras no caso de alimentos que já sofreram processamento prévio (pré-fritos). Outro fator importante é a relação entre a área superficial e o peso do alimento, já que este parâmetro influencia diretamente a quantidade de óleo que penetra no alimento.¹

Outro aspecto importante que influi no grau de absorção do óleo pelo alimento é a qualidade do óleo. A autooxidação, a oxidação térmica e a polimerização aumentam a viscosidade do meio de fritura, uma vez que, à medida que o óleo vai se alterando, produz-se aumento no tempo de cozimento e, conseqüentemente maior absorção de óleo por parte do alimento frito.¹¹

A capacidade calórica do óleo diminui com o uso, a medida que o óleo vai se alterando, formam-se surfactantes que ocasionam aumento no tempo de contato entre o alimento e o óleo e isso faz com que o alimento absorva óleo em excesso e que, a taxa de transferência de calor na superfície do alimento aumente, originando uma penetração máxima de óleo, tornando o alimento totalmente gorduroso ao invés de uma penetração periférica com formação de uma crosta¹¹.

2.1.4 Regulamentação que Controla a Qualidade de Óleos e Gorduras Utilizados no Processo de Fritura de Imersão

O Brasil não tem nenhum regulamento que defina legalmente o descarte para óleos e gorduras no processo de fritura. As normas, que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo no Brasil, as NTA 50 (Normas Técnicas de Alimentos), abrangem alguns itens físico-químicos para controle da adequação do óleo, assim como: índice de iodo, valor de peróxido e índice de acidez, no entanto não se referem aos óleos e gorduras de fritura.

Existem regulamentações em alguns países como Bélgica, França, Alemanha, Suíça, Holanda, Estados Unidos e Chile, sobre as condições em que um óleo utilizado para a fritura deve ser descartado. Nesses países as amostras de óleos de fritura de estabelecimentos comerciais são submetidas, entre outras análises e testes rápidos, à quantificação de compostos polares os quais não devem ultrapassar 25%. E a porcentagem de ácido graxo livre de 1 à 2,5%.¹² Leis e regulamentos para o controle da qualidade de óleos e gorduras de fritura foram adotados por poucos países. No entanto, alguns países fornecem guias práticos como recomendação de boas práticas na operação de fritura e procedimentos para análises, onde se controla a qualidade dos óleos, gorduras e alimentos fritos⁸.

Vários critérios são propostos para estabelecer o ponto de descarte de um óleo utilizado em processo de fritura. Alimentos variados são fritos em diferentes tipos de óleos, em diversos tipos de equipamentos e condições de operação. A combinação de todas estas variáveis é que determina a taxa em que as reações de degradação ocorrem. Portanto, um método específico pode ser bom para avaliar em determinado sistema e não ser aplicável a outros. Portanto, é necessário dispor de métodos de controle para avaliar a alteração produzida, assim como, buscar critérios objetivos para definir o ponto em que os óleos devem ser descartados. Entender as mudanças e as alterações que os óleos vegetais sofrem durante o aquecimento, pode ajudar a otimizar os processos de fritura e, conseqüentemente, garantir produtos de melhor qualidade nutricional¹³

2.1.5 A Poluição Causada por Óleos e Gorduras Residuais

Os óleos vegetais usados recaem no tipo de resíduo que é geralmente proveniente das mais diversas origens, como domésticas e industriais. Esta questão tem sido colocada em lugar de importância em termos nacionais e internacionais, uma vez que caracteriza problemas ambientais associados às práticas inadequadas de descarte. É de conhecimento geral que a maioria dos

óleos vegetais usados têm como destino principal os sistemas de esgotos, solução que não aparece como adequada ao meio ambiente.¹⁴

Na realidade, a descarga de águas residuais contendo óleos alimentares usados nas redes de esgoto tem como consequência a diminuição da concentração de oxigênio presente nas águas superficiais, devendo-se tal situação principalmente ao fato deste tipo de águas residuais conterem substâncias consumidoras de oxigênio, matéria orgânica biodegradável, que ao serem descarregadas nos cursos de água, além de contribuírem para um aumento considerável da carga orgânica, conduzem em curto prazo a uma degradação da qualidade da água.

Além disso, a presença de óleos e gorduras nos efluentes de águas residuais provoca um ambiente desagradável com graves problemas ambientais de higiene e mau cheiro, provocando igualmente impactos negativos na fauna e flora. Quando se descarta o óleo na rede de coleta de esgotos, parte deste óleo adere às paredes e absorve outras substâncias. Essa mistura reduz o diâmetro das tubulações prejudicando o transporte do esgoto, aumentando a pressão e os vazamentos, diminuindo a vida útil e provocando o completo entupimento da rede coletora. Caso este resíduo seja despejado nos rios, provoca a impermeabilização dos leitos e terrenos, o que contribui para as enchentes.¹⁴

Por sua vez, as estações de tratamento também não estão preparadas para receber a enorme quantidade de óleo de cozinha despejado pela população. O despejo do óleo em lixões, onde muitas vezes é enterrado com os demais resíduos, pode contaminar o lençol freático. Neste caso, os danos ao meio ambiente são incalculáveis.¹⁴

Somente um litro de óleo possui a capacidade de contaminar cerca de um milhão de litros de água. Apesar de que o óleo vegetal se dispersa em uma camada muito fina sobre a água, é suficiente para prejudicar a transferência do oxigênio na interfase ar-água.¹⁴

2.1.6 Possíveis Utilizações do Óleo Usado

2.1.6.1 Indústria de Sabões

Uma das atuais utilizações dos óleos usados é a sua incorporação como matéria-prima auxiliar na indústria de sabões. A principal vantagem deste tipo de utilização reside no fato de se pouparem matérias-primas virgens, com implicações óbvias econômica e ambientalmente. A principal desvantagem reside na necessidade de existir um adequado sistema de coleta e da forte dependência de práticas adequadas de reciclagem, isto porque o óleo recolhido deve apresentar-se “o mais puro possível”, ou seja, caso a fração recolhida apresente um nível de umidade, acidez e impurezas, ou outras características que não garantem a sua qualidade para este tipo de utilização, o processo de reciclagem será mais dispendioso e demorado.¹⁴

A reação de produção de sabão envolve a transformação dos triglicéridos e dos ácidos graxos livres, numa mistura de sais de ácidos carboxílicos (o sabão) e de glicerol. De qualquer forma, a produção de ácidos graxos é um passo intermediário quando são utilizados triglicéridos no processo de saponificação. As reações de saponificação utilizadas na produção de sabão são apresentadas na figura 3 e 4¹⁵

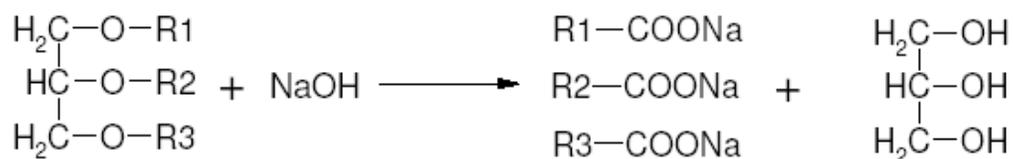


FIGURA 3: Saponificação dos triglicerídeos



FIGURA 4: Saponificação dos ácidos Graxos livres

2.1.6.2 Produção de Biodiesel

O Biodiesel de óleos residuais tem sido apontado como uma das melhores alternativas para esse resíduo. Devido a alta do preço de óleos e gorduras brutas e refinados os óleos e gorduras residuais se tornaram atrativos para muitas empresas.

2.2 O BIODIESEL

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras¹⁶.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100¹⁶.

Segundo a Lei 11.097, de 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 combustíveis de origem fóssil”¹⁶.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil¹⁷.

De um modo geral, biodiesel foi definido pela "*National Biodiesel Board*" dos Estados Unidos como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel)^{18 a 21}.

2.2.1 O Biodiesel no Mundo

2.2.1.1 História do Biodiesel no Mundo

A história do biodiesel no mundo começou em 1937 quando surgiu a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos¹⁸. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor desta patente, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20.000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol²².

Nessa mesma época, outros países desenvolveram pesquisas. Por exemplo, o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes utilizando a tecnologia belga para produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios¹⁸. Já pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos seguidos de catalisadores básicos para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, diretamente em biodiesel²².

Com o final da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, fazendo com que o biodiesel tenha sido temporariamente abandonado. A partir da década de 80, quando sucessivas crises conjunturais ou estruturais fizeram com que pesquisadores e governantes se voltassem mais

uma vez para a procura de alternativas renováveis para substituir o petróleo, o biodiesel retornou à cena, como a principal alternativa ao diesel²².

Já no início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. A partir daí a Europa se tornou o maior produtor e consumidor de biodiesel. As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel dessulfurado diminuiu muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel”²⁰.

2.2.1.2 Produção de Biodiesel na Europa

A União Europeia produz biodiesel em escala industrial desde 1992. Em 2003 a produção de biodiesel foi de 1.434 milhões de toneladas em 8 países, sendo que a Alemanha liderou a produção seguida pela França e a Itália. Todos esses países aumentaram a produção durante o ano de 2003, em particular a Alemanha e a Itália onde o impacto da legislação favoreceu a produção de biodiesel. Em 2006 a Europa já contava com 120 plantas industriais e com uma produção de 4,9 milhões de toneladas e o número de países produzindo já chegava a 24, sendo a Alemanha o país com maior concentração de usinas. Em 2006, a Alemanha foi responsável por 54% da produção de biodiesel da União Europeia, seguida pela França com 15% e Itália com 9%. A principal matéria-prima utilizada para o processamento de biodiesel europeu é a colza (canola), e em menores proporções, os óleos de soja, de palma e de girassol²³.

Já em 2007 a capacidade de produção de biodiesel da União Europeia cresceu 70% em relação ao ano de 2006 e já atinge 10,2 milhões de toneladas. Com base no número de usinas em construção atualmente, o Conselho Europeu do Biodiesel (EBB) prevê crescimento semelhante em 2008. Atualmente, há 185 usinas de biodiesel em funcionamento na Europa e outras 58 em construção²³.

A tabela 1 mostra o quadro de países que fazem parte dos produtores de biodiesel da União Europeia do ano 2002 a 2006.

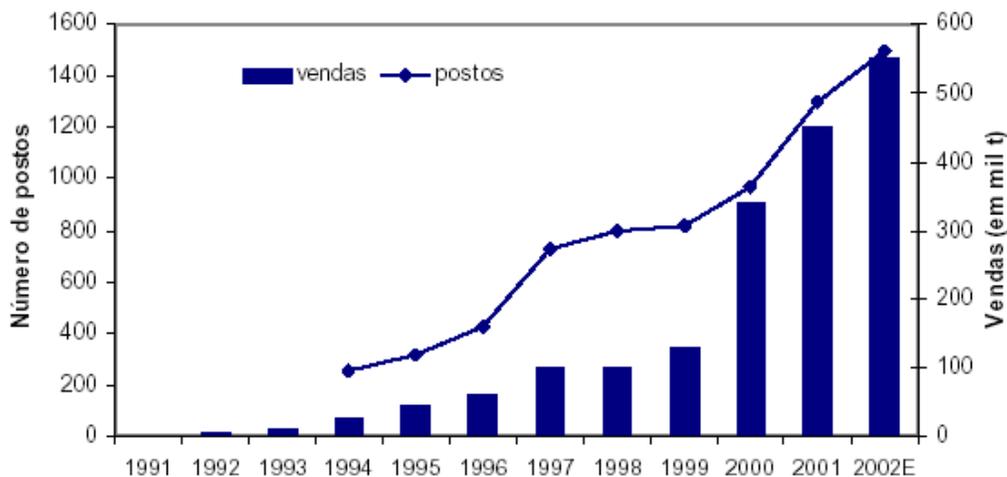
Tabela 1: Produção de Biodiesel na União Européia de 2002 a 2006.

País	2002	2003	2004	2005	2006
Alemanha	450	715	1,035	1,669	2,662
França	366	357	348	492	743
Itália	210	273	320	396	447
Inglaterra	3	9	9	51	192
Áustria	25	32	57	85	123
Polônia	-	-	-	100	116
Republica tcheca	-	-	60	133	107
Espanha	-	6	13	73	99
Portugal	-	-	-	1	91
Eslováquia	-	-	15	78	82
Dinamarca	10	40	70	71	80
Grécia	-	-	-	3	42
Bélgica	-	-	-	1	25
Holanda	-	-	-	-	18
Suécia	1	1	1.4	1	13
Eslovênia	-	-	-	8	11
România	-	-	-	-	10
Lituânia	-	-	5	7	10
Latvia	-	-	-	5	7
Bulgária	-	-	-	-	4
Irlanda	-	-	-	-	4
Malta	-	-	-	2	2
Chipre	-	-	-	1	1
Estônia	-	-	-	7	1
TOTAL	1,065	1,434	1,933	3,184	4,890

Fonte: European Biodiesel Board, 2003-2006

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu deste combustível, com capacidade de 4.361 milhões de toneladas por ano.²⁰

O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel. A figura 5 nos mostra a evolução de vendas e de postos com biodiesel na Alemanha²⁰.



Fonte: UFOP 2005

FIGURA 5: Evolução de Vendas e Postos com Biodiesel na Alemanha

A França tem capacidade hoje de produzir 780 milhões de toneladas de biodiesel por ano, ficando somente atrás da Itália e Alemanha. Em 2006 foi o segundo país em produção de biodiesel da Europa, com produção de 482 milhões de toneladas²³.

2.2.1.3 Produção de Biodiesel nos Estados Unidos

A grande motivação americana para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos estão se preparando para o uso desse combustível especialmente nas grandes cidades²⁰.

A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751²⁰.

Em 2007 a produção de biodiesel dos Estados Unidos foi de 1,5 bilhões de litros. Em 2006, o país produziu 950 milhões de litros, 43% da capacidade de 2,2 bilhões de litros na época. A nova lei energética norte-americana,

sancionada pelo presidente George W. Bush, em dezembro, torna obrigatória a adição de 1,9 bilhões de litros de biodiesel ao diesel mineral em 2009²⁴.

2.2.1.5 Problemas do Biodiesel no Mundo

A principal autoridade ambiental da Europa admitiu que a União Européia não previu os problemas ecológicos que os biocombustíveis poderiam provocar, quando determinou que 10% dos veículos do continente passassem a usar esta fonte de energia a partir de 2020. Confrontado com o número cada vez maior de estudos que apontam para os riscos de se produzir biocombustível em escala global – e enumerar problemas como o aumento do preço dos alimentos e o desmatamento de florestas para criar áreas de lavoura²⁴.

Outro problema enfrentado pela Europa para os produtores de biodiesel é que a indústria é afetada pelos altos custos, a perda de incentivos fiscais e a concorrência norte-americana. Ainda, a União Européia deverá importar biodiesel para atingir sua meta de 13 bilhões de litros até 2010 para atender a obrigatoriedade.²⁴

2.2.2 Biodiesel no Brasil

Embora o desenvolvimento de combustíveis alternativos no Brasil date do início do século passado, um apoio efetivo para pesquisas em biodiesel somente ocorreu na década de 1960. A motivação para estas pesquisas estavam associadas com considerações estratégicas e de segurança nacional do governo militar, sobretudo em comunidades isoladas em regiões de fronteira, onde o fornecimento de Diesel era difícil por razões logísticas, justificando então uma produção local do combustível. Também, era necessário estabelecer alternativas ao petróleo.²⁵

Nas décadas de 70 e 80 em resposta ao desabastecimento de petróleo o governo criou além do amplamente conhecido PROÁLCOOL, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, através da Resolução nº 007, de 22 de

outubro de 1980. Previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. No escopo deste programa de governo, foi proposta, como alternativa tecnológica, a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista. Neste contexto, destacam-se os estudos da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC), em parceria com o Ministério da Indústria e Comércio, da UFC, e da Unicamp. Destacam-se os trabalhos realizados nessas duas universidades pelas equipes dos Profs. Expedito Parente e Ulf Schuchard, respectivamente²². Muita pesquisa foi realizada durante esse período, resultando na solicitação da primeira patente internacional de biodiesel por cientistas brasileiros²⁶. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO como programa de governo, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros.²²

Esta situação permaneceu inalterada até os anos de 1990, quando os países europeus seguidos por muitos outros, motivados por questões ambientais e de incertezas no fornecimento de petróleo, começaram a utilizar o biodiesel. Em 2002 o Ministro de Ciência e Tecnologia do Brasil criou uma rede de instituições para estudar a produção e uso do biodiesel produzido através da reação de transesterificação do óleo de soja com etanol. Em janeiro de 2003, após sua posse, o governo Lula estabeleceu um Comitê Interministerial (CI) para o biodiesel, com a incumbência de analisar a possibilidade de produção e uso do biodiesel no Brasil. O CI realizou uma série de audiências públicas com instituições públicas e privadas de todo o país, relacionadas com a cadeia produtiva do biodiesel (pesquisas, realização de testes, produção industrial, agricultura dentre outras) e também com o parlamento federal e estadual de muitos estados. As principais conclusões destas audiências foram as seguintes:

25,27

1. O biodiesel pode contribuir para favoravelmente para minimizar muitos problemas fundamentais no Brasil, como a geração de empregos e renda (inclusão social); a redução na poluição ambiental, reduzindo custos para

- o sistema público de saúde; mitigar as desigualdades regionais e reduzir a importação de petróleo.
2. O biodiesel é utilizado em muitos países industrializados. A motivação comum reside na redução da poluição ambiental e na dependência do petróleo.
 3. O Brasil realizou avanços na tecnologia para biodiesel desde a década de 1970. Entretanto, estes avanços foram discretos e não harmonizados. O Brasil pode produzir biodiesel por muitas rotas tecnológicas e matérias primas, que podem ser ajustadas à diversidade regional do país, de tal forma que todas as regiões podem ser envolvidas na produção de biodiesel, contribuindo para a redução das desigualdades regionais do país.

Com base nestas conclusões o CI elaborou as seguintes recomendações:

1. A imediata inclusão do biodiesel na agenda oficial do governo enviando um sinal positivo para a indústria do biodiesel;
2. A redução das desigualdades regionais e a inclusão social devem ser o princípio orientador do Programa Nacional para produção e Uso do Biodiesel;
3. Autorizar oficialmente o uso de biodiesel no Brasil. O CI considerou este fato uma etapa importante para tornar o país um possível beneficiário do mercado de créditos de carbono (como um Mecanismo de Desenvolvimento Limpo do Protocolo de Kyoto);
4. Realizar testes reconhecidos e certificados (em motores veiculares e estacionários) e atividades de pesquisas e desenvolvimento em parceria com a indústria automobilística, os estados da federação e outros países;
5. Executar estudos técnicos para produção agrícola de matérias prima viáveis economicamente em nível nacional.
6. Elaborar normas, regulamentos e padrões de qualidade para o biodiesel de acordo com seus diferentes usos;

7. Implementar políticas públicas (para financiamentos, assistência técnica e extensão rural e para permitir pesquisas) dirigidas para aumentar a eficiência na produção de biodiesel;
8. Evitar subsídios para o biodiesel e sua cadeia produtiva para prevenir distorções ao longo do tempo. Permitir incentivos fiscais para alcançar sustentabilidade econômica, social e ambiental na cadeia produtiva do biodiesel.

Para a implementação de todas estas recomendações foi criada uma Comissão Executiva Interministerial (CEI) subordinada diretamente a Presidência da República. Também foi criado um Grupo Diretor (GD) subordinado ao Ministro de Minas e Energia. Em 2004, o GD apresentou e obteve a aprovação de um plano de trabalho para implementar o biodiesel no Brasil. Desde então muitas leis e regulamentações foram propostas e adotadas para colocar o plano em prática²⁵.

Existem alguns aspectos da legislação brasileira para o biodiesel que devem ser destacadas para mostrar que este programa difere daqueles implantados em outros países e também do PROÁLCOOL anteriormente implementado no Brasil. A Lei 11116 (de maio de 2005) e o Decreto 5297 (de 06 de dezembro de 2004) isentam produtores de biodiesel do pagamento do IPI e regulamentam a redução das alíquotas de PIS/PASEP e COFINS, estabelecida em 0,6763. Incrementos na redução foram estabelecidos com valores dependentes do tipo de matéria prima utilizada, se a matéria prima for obtida da agricultura familiar e da região na qual foi produzida. Os maiores incentivos acumulam-se para biodiesel produzido de óleos de palmáceas e de mamona, obtidos nas regiões norte, nordeste ou semi-árido do país e adquiridos da Agricultura Familiar. Sob tais condições não é necessário o pagamento de PIS/PASEP e COFINS – um incentivo equivalente a R\$218,00/m³ do biocombustível. Os valores para a tributação Federal e Estadual nas diferentes regiões no Brasil podem ser observados nas Figuras 6 e 7²⁵.

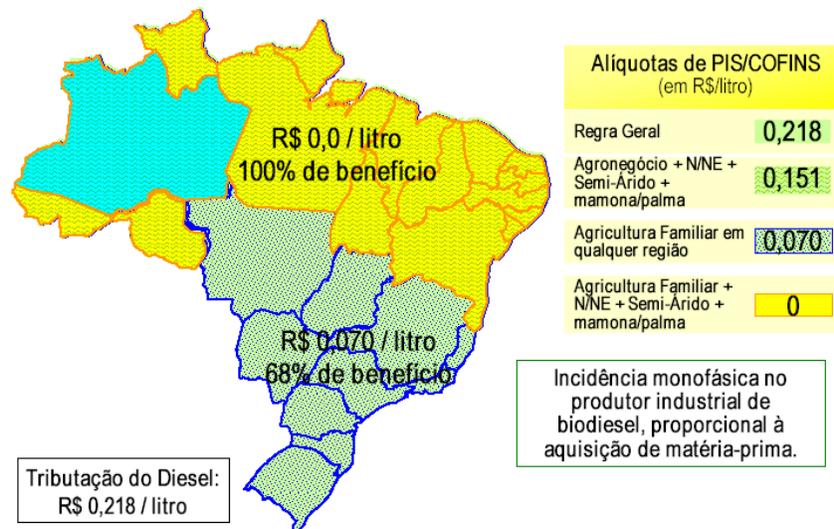


FIGURA 6: Tributação Federal sobre Biodiesel. Fonte: GT Biodiesel MME, 2006.

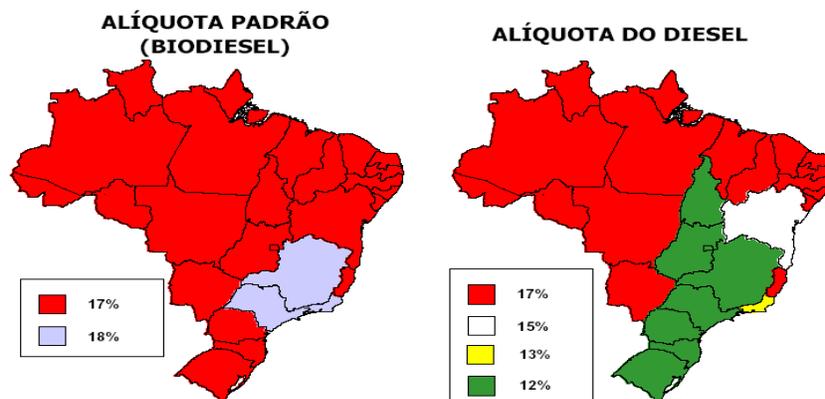


FIGURA 7: Tributação Estadual sobre Biodiesel e Diesel. Fonte: GT Biodiesel MME, 2006.

Após um ano de amadurecimento, foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em sessão solene no Palácio do Planalto no dia 4 de dezembro de 2004, sendo o seu principal objetivo garantir a produção viável economicamente do biocombustível, tendo como tônica a inclusão social e o desenvolvimento regional²².

A principal ação legal do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta lei prevê o uso opcional de B2 até o início de

2008, quando passará a ser obrigatório. Entre 2008 e 2013, poderão ser usadas blends com até 5% de biodiesel, quando o B5 será obrigatório ^{22,28,29}. Finalmente, a Resolução Número 3, de 23 de setembro de 2005, do Conselho Nacional de Política Energética, obriga os produtores e importadores de óleo adquirir todo o biodiesel produzido por companhias ou associações agraciadas com o Selo de Combustível Social a partir de 1º de janeiro de 2006. Este biodiesel deve ser adquirido em leilões públicos controlados pela ANP (Agência nacional de Petróleo e Biocombustíveis). Mostrando que com este Programa de Biodiesel, a intenção do governo é evitar as falhas observadas no PROÁLCOOL, notadamente a concentração da produção nas mãos de poucos e somente em algumas regiões do país.²⁵

No Brasil a produção de biodiesel em escala industrial começou após a introdução de biocombustível de óleos e gorduras na matriz energética brasileira pela sua legalização pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. E já no primeiro ano em 2005 teve uma produção de 736 m³ e aumentando para 399.243 m³ em 2007³⁰ (Tabela 2).

A capacidade autorizada de plantas de biodiesel no Brasil em maio de 2008 chegou a 2.833.610 m³ e o número de plantas com autorização para produção de biodiesel pela ANP foi de 53 (Tabela 3).

TABELA 2: Produção de biodiesel - B100 por Estados – 2005 a 2007 (m³).

Estado	Produção 2005 (m ³)	Produção 2006 (m ³)	Produção 2007 (m ³)
Bahia	-	4.238	69.297
Ceará	-	1.956	47.348
Goias	-	10.108	110.638
Maranhão	-	-	23.509
Mato Grosso	-	13	12.857
Minas Gerais	44	311	138
Pará	510	2.421	3.717
Paraná	26	100	12
Piauí	156	28.604	30.474
Rio Grande do Sul	-	-	42.696
Rondônia	-	-	99
São Paulo	-	21.251	35.684
Tocantins	-	-	22.773
Total	736	69.002	399.243

Fonte: ANP/SRP. **Notas:** (m³) = metro cúbico.

TABELA 3: Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel no Brasil até 08/05/2008.

Estado	Número de Plantas de Produção de biodiesel	Capacidade de produção anual (m ³)
Mato Grosso	19	713.598
São Paulo	8	555.872
Rio Grande do Sul	4	532.200
Goiás	3	259.800
Bahia	2	208.500
Tocantins	2	116.100
Ceará	2	108.720
Maranhão	1	108.000
Piauí	1	81.000
Paraná	3	57.000
Pará	2	34.500
Minas Gerais	3	21.720
Rondônia	2	18.600
Rio de Janeiro	1	18.000
Total	53	2.833.610

Nota (1): Capacidade anual limitada de acordo com licença ambiental de operação vigente. Data da última atualização: 08/05/2008. 300 dias de operação

A partir do dia 1º de julho de 2008 o percentual de mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado vai aumentar de 2% para 3%. A decisão foi tomada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) pelo fato que a capacidade de produção das usinas autorizada pela ANP passa de 2,8 bilhões de litros, capacidade muito maior que o necessário para atender os 3% necessários para a mistura junto ao diesel. A resolução foi publicada no Diário Oficial da União (Resolução número 2 de 13 de março de 2008).³¹

2.2.2.1 Biodiesel em Mato Grosso

O estado de Mato Grosso caracteriza-se pela sua economia fortemente baseada no agronegócio. Maior produtor brasileiro de soja, o estado é grande produtor de algodão, destacando-se também na produção de etanol. As condições de solo e clima existentes na região atuam como vantagens comparativas, aumentando a produtividade destas colheitas. O estado possui também instituições de pesquisa que dão suporte a todo este desenvolvimento, contribuindo tanto no que tange à produção quanto na proteção ambiental.³²

O Mato Grosso conta hoje com 47 plantas de biodiesel, sendo 19 autorizadas pela ANP. Na tabela 4 estão listadas todas as unidades com autorização e sua capacidade de produção de biodiesel em Mato Grosso. A produção de biodiesel vem aumentando consideravelmente e nos primeiros dois meses de 2008, já foram produzidos mais que o ano de 2007³⁴.

TABELA 4: Produção de Biodiesel em Mato Grosso – 2005 a 2008 (m³)

Dados	2005	2006	2007	2008
Janeiro	0	0	1.082	12.045
Fevereiro	0	0	1.292	12.214
Março	0	0	209	15.939
Abril	0	0	0	
Maio	0	0	759	
Junho	0	0	1.213	
Julho	0	0	1.215	
Agosto	0	13	2.004	
Setembro	0	0	850	
Outubro	0	0	961	
Novembro	0	0	2.169	
Dezembro	0	0	433	
Total do Ano	0	13	12.186	40.194

Fonte: ANP/SRP, conforme a Portaria ANP n.º 54/01. **Notas:** (m³) = metro cúbico. Data da última atualização: 08/05/2008

A capacidade autorizada em 08 de maio de 2008, nas 19 unidades liberadas para produção e venda de biodiesel pela ANP em Mato Grosso é de 713.598 m³, como demonstrado na Tabela 5.

Das empresas autorizadas para produção de biodiesel em Mato Grosso, poucas participam da venda de biodiesel em leilões da ANP. Os leilões têm como principal objetivo garantir o cumprimento da legislação, que determina a mistura obrigatória de 2% de biodiesel ao óleo diesel. Essa obrigatoriedade vigora desde janeiro de 2008. Com os pregões, também se busca fortalecer a parceria entre as indústrias e os agricultores familiares, dando seqüência ao processo de ampliação do número de famílias participantes do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).²⁵

TABELA 5: Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel em Mato Grosso.

Empresa	Local	Capacidade Autorizada (m ³ /dia)	Capacidade Anual Estimada (m ³ /ano)
ADM	Rondonópolis	565	169.500
AGRENCO	Alto araguaia	660	198.000
AGROSOJA	Sorriso	80	24.000
ARAGUASSÚ	Barra do Bugres	166,7	50.010
AGROSOJA	Sorriso	100	30.000
ARAGUASSÚ	Porto Alegre do Norte	100	30.000
BARRALCOOL	Barra do Bugres	166,7	50.010
BIOCAMP	Campo Verde	154	46.200
BIOPAR PARECIS	Nova Marilândia	36	10.800
CLV	Colider	100	30.000
COMANDOLLI	Rondonópolis	10	3.000
COOAMI	Sorriso	10	3.000
COOMISA	Sapezal	12	3.600
COOPERBIO	Lucas do Rio Verde	10	3.000
COOPERFELIZ	Feliz Natal	10 (1)	3.000
FIAGRIL	Lucas do Rio Verde	410	122.988
KGB	Sinop	5	1.500
RENOBRÁS	Dom Aquino	20	6.000
SSIL	Rondonópolis	5 (1)	1.500
USIBIO	Sinop	20	6.000
VERMOEHLLEN	Rondonópolis	5 (1)	1.500

Fonte: ANP/SRP **Notas:** (m³) = metro cúbico. Nota (1) Capacidade anual limitada de acordo com a licença ambiental de operação vigente. Data da última atualização: 08/05/2008. * 300 dias de operação.

2.2.3 A Reação de Transesterificação

Transesterificação é um termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do grupo alcoxila^{33,34,35}. A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel.¹⁶ Na reação de transesterificação, representada na Figura 8, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a mono-ésteres e glicerina como subproduto.^{36,37}

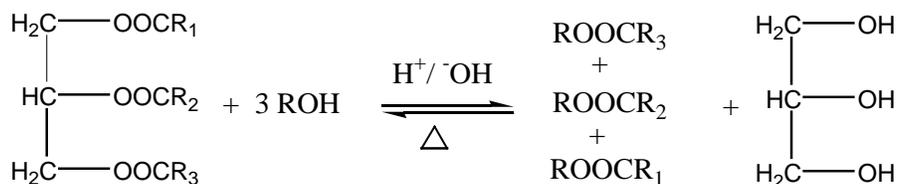


FIGURA 8: Equação Geral da Reação de Transesterificação.

A reação de transesterificação de triacilgliceróis é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos (DAG) e monoglicerídeos (MAG), como intermediários^{34,37}. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento e deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois). Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos, sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.³⁶

2.2.3.1 A Catálise Básica

É utilizada em processos com baixo teor de acidez, geralmente com menos de 3%, pois com percentagens elevadas desses haveriam reações de saponificação, diminuindo a eficiência da conversão. As bases empregadas neste processo podem ser o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH), numa razão molar variando de 1:1 a 6:1 em relação ao álcool empregado.³⁸

A Figura 9 mostra o mecanismo da reação catalisada por base, onde a espécie ativa é um alcóxido, que é formado pela reação do mono-álcool com a base, conforme a reação (1). Então, uma carbonila de um triacilglicerídeo (TAG) sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (2), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, formam-se o éster de mono-álcool e o ânion (3), o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (4), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo (DAG). Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo monoacilglicerídeos (MAGs), os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres.

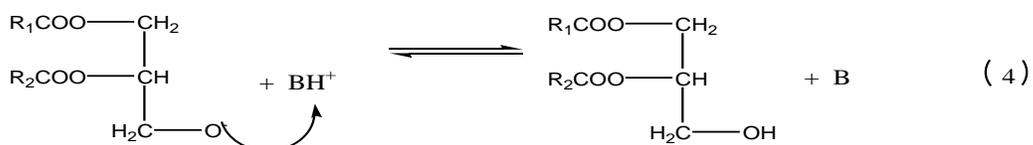
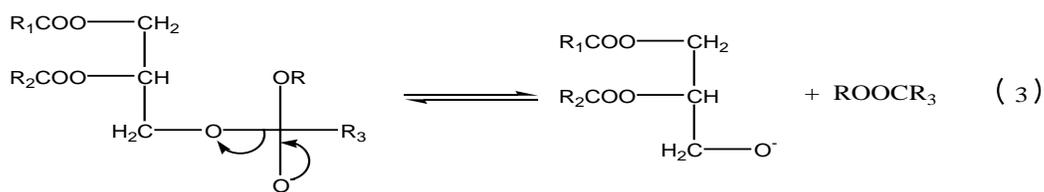
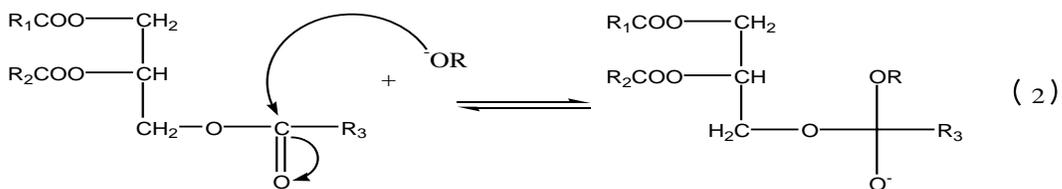


FIGURA 9: Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Base.

O processo de produção, demonstrado em forma de fluxograma na figura 10, é um dos mais empregados industrialmente devido ao baixo custo das bases utilizadas, é eficiente e menos corrosivo que o processo ácido, porém, apresenta, problemas na separação do glicerol, com perdas elevadas no rendimento pelo uso de óleos com acidez livre superior a 3%.

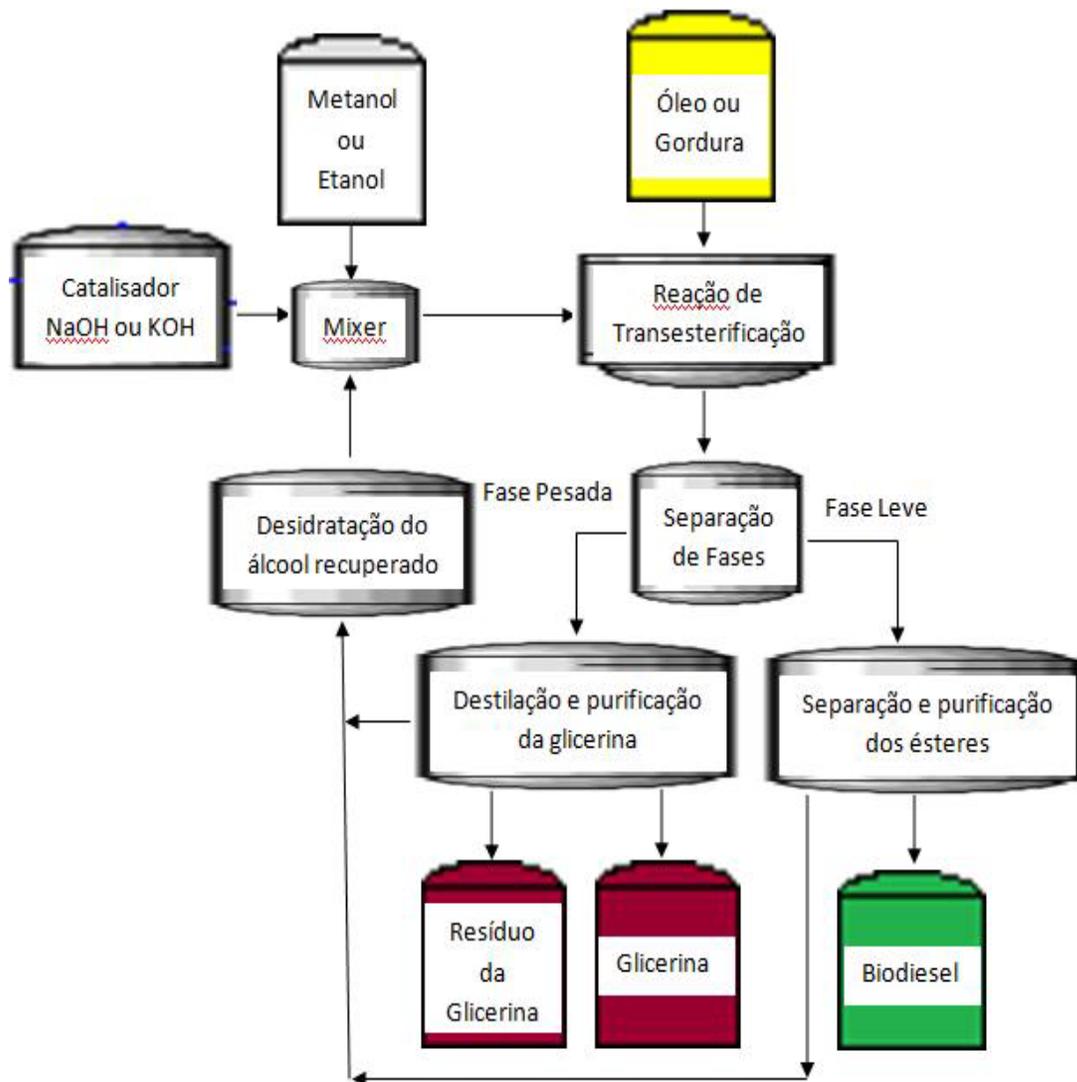


FIGURA 10: Fluxograma da Produção de Biodiesel por Via Alcalina.

É reconhecido na literatura que a catálise básica tem problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácido graxo livre, pois são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação. O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional. Essa, por sua vez, leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes. No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção de biodiesel, pois, além de serem menos agressivos aos

equipamentos, apresentam atividades até 4.000 vezes superiores às verificadas para os ácidos minerais.³⁸

2.2.3.2 A Catálise Ácida

Quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres este caminho de produção de biodiesel é utilizado, como é o caso de óleos já utilizados para frituras, sendo o ácido sulfúrico usualmente empregado como catalisador. O processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Bronsted, preferencialmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos. Estes catalisadores mostram alto rendimento em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, requerendo temperaturas acima de 100°C e mais de três horas para alcançar conversão completa. A razão molar álcool / óleo vegetal é um dos muitos fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação dos produtos.^{39,40}

Na reação de transesterificação via catálise ácida, o triacilglicerídeo reage com álcool na presença de ácido, produzindo uma mistura de monoalquil ésteres e glicerol. O processo completo é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis. O mecanismo da catálise ácida apresentado na Figura 11 ocorre via protonação da carbonila do triacilglicerídeo, levando à formação do carbocátion (2), que sofre ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário (3), esse por sua vez elimina uma molécula de diglicerídeo (5) e uma de mono alquil éster (4). Reações similares irão ocorrer com os diglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres.

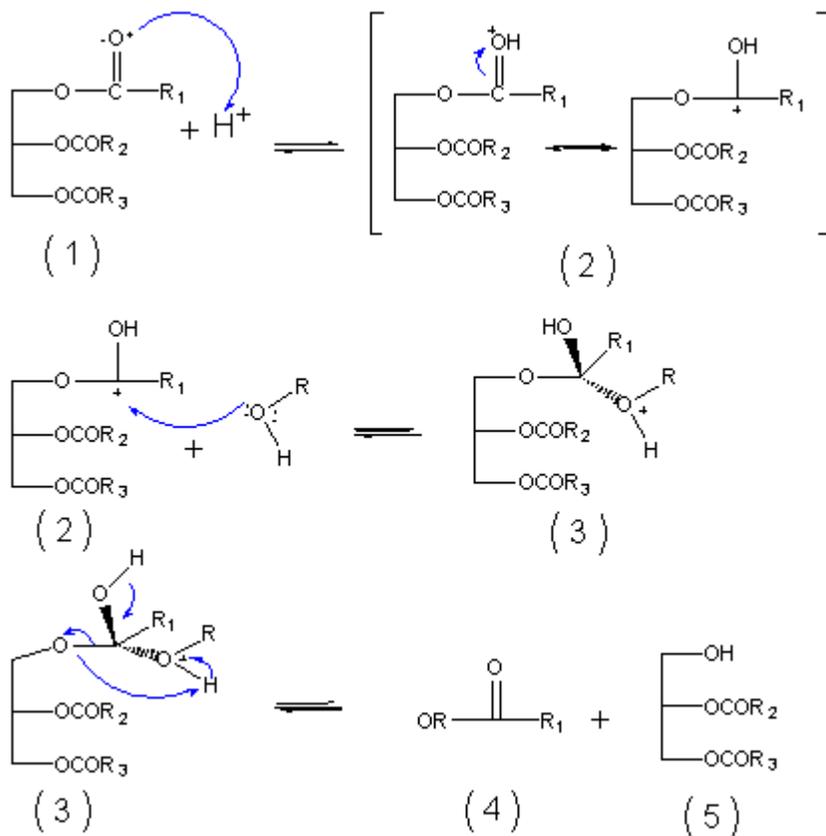
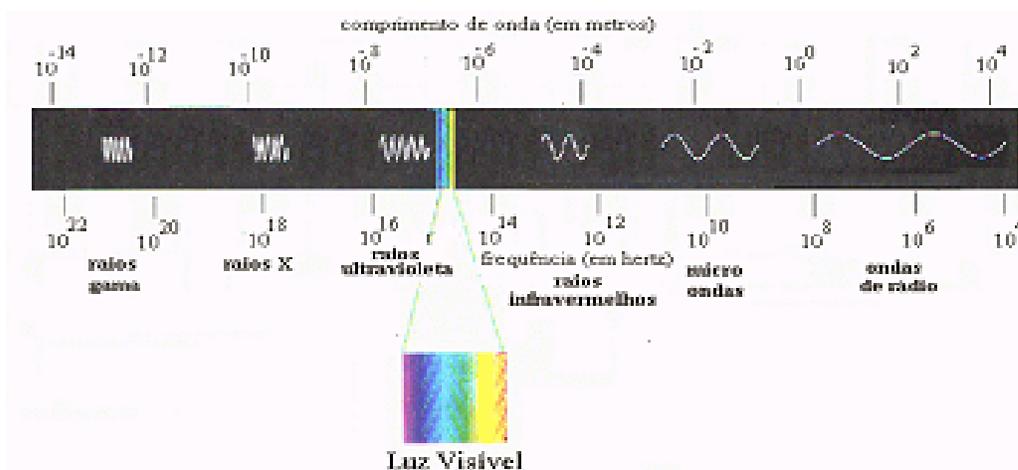


FIGURA 11: Mecanismo Proposto para Reação de Transesterificação Catalisada por Ácido.

O maior obstáculo para a produção de biodiesel por catálise ácida em relação a catálise básica é o tempo reacional maior. Uma nova metodologia utilizada para induzir essas reações é a utilização da energia na faixa das microondas.

2.3 AS MICROONDAS

As microondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência entre 300 e 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio, o espectro eletromagnético (Figura 12).



FONTExwww.educar.sc.usp.br2006

FIGURA 12: O Espectro Eletromagnético.

As microondas são portadoras de informações e são utilizadas em sistemas de telecomunicações (detecção de radar e outros) ou como simples vetores de energia. A fim de evitar o problema de interferência, a União Internacional de Telecomunicações definiu as frequências permitidas **para o domínio científico, o industrial e o médico: 433.9, 915, 2.450 e 5.800 MHz**. A frequência de 2.450 MHz é a mais difundida, é a frequência do forno de microondas doméstico⁴⁰.

O uso da energia de microondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização. Hoje, muitos são os trabalhos realizados com a aplicação de microondas, por exemplo: digestão de materiais para análises, secagem de sais e reagentes sólidos, sínteses inorgânica e orgânica. Os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens do uso de microondas comparando-se com os métodos convencionais. Na Química, grande número de reações como substituições nucleofílicas, esterificações, hidrólises, oxidações, rearranjos, Diels-Alder, Claisen, aminações redutivas, sulfonações, racemizações e ciclizações dentre outras, podem ser realizadas até 1.240 vezes mais rapidamente quando conduzidas sob a ação das microondas⁴⁰.

Nos dias atuais nos quais as demandas por processos sintéticos mais limpos e eficientes têm sido consideradas muito relevantes devido a aspectos ambientais, duas condições reacionais parecem bastante adequadas para as reações químicas em escala preparativa: reações livre de solvente e reações aceleradas sob irradiação de microondas⁴².

O uso da energia de microondas, contudo, ainda é visto com alguma restrição pelos empresários, que relutam em adotar a tecnologia, seja por receio de uma rejeição de seus produtos, ou pelo custo elevado da implantação do sistema, desconsiderando resultados benéficos na qualidade final e no tempo de processamento do produto através de microondas⁴³.

2.3.1 As Ondas Eletromagnéticas

As ondas eletromagnéticas foram descritas teoricamente por Maxwell em sua publicação de 1873, "Tratado sobre Eletricidade e Magnetismo" e constatadas experimentalmente em 1887 por Hertz. A onda eletromagnética é um fenômeno de propagação sem necessidade de suporte material, que associa um campo elétrico e um campo magnético variando no tempo e no espaço³⁹.

Não existe diferença de natureza entre os diversos tipos de radiações eletromagnéticas. Hertz constatou que as microondas apresentam as propriedades como reflexão, refração, difração e polarização, as mesmas propriedades que outras frequências ópticas. As separações entre as bandas não decorrem de fatores históricos ou fisiológicos, mas do modo de produção ou de propriedades particulares das radiações consideradas^{39, 40}.

2.3.1.1 Propagação guiada

A onda eletromagnética se propaga de várias maneiras, ou no espaço livre, ou por meio de estruturas guiantes como as linhas de transmissão e os guias de ondas. Há uma grande variedade de linhas de transmissão e guias de

ondas. Aqui serão discutidos unicamente os guias de ondas de configurações simples, capazes de transportar grandes potências^{40,44}.

O dispositivo chamado guia de onda é utilizado para conduzir as ondas eletromagnéticas a partir do gerador até o aplicador no qual será colocado o produto a ser aquecido; apresenta-se sob a forma de um tubo metálico, mais frequentemente em secção retangular ou cilíndrica, ou ainda como um guia coaxial³⁹.

Quando uma onda se propaga dentro de um guia de ondas retangular ou cilíndrico, as reflexões múltiplas das ondas sobre as paredes internas (Figura 13) resultam numa certa distribuição dos campos elétricos e magnéticos, aos quais está associada uma distribuição de correntes de condução circulando pelas paredes^{39,44}.

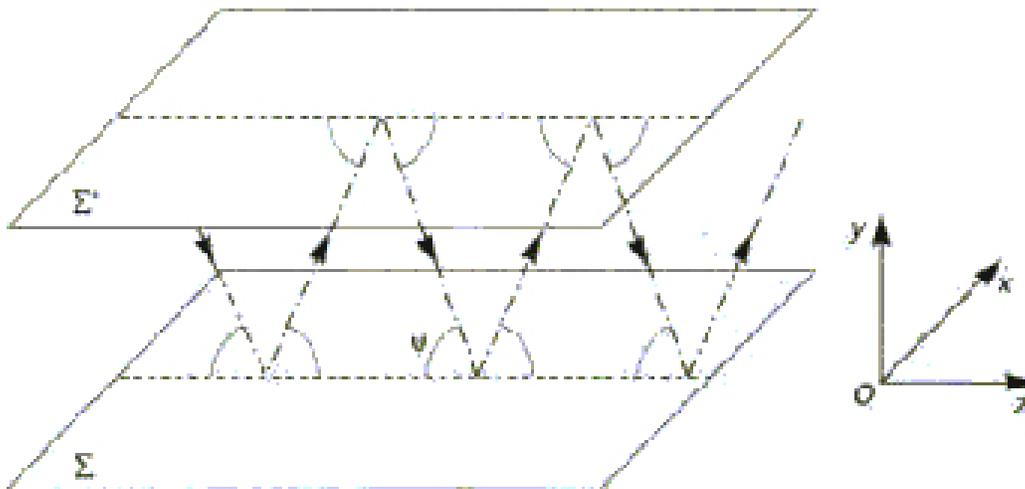


FIGURA 13: Ilustração da Propagação entre dois Planos Condutores.

Dentro de um guia coaxial os campos são perpendiculares à direção da propagação. Esse modo de propagação é transversal elétrico e magnético, TEM, como no caso de uma onda plana se propagando no espaço livre. Os componentes do campo elétrico e do campo magnético seguindo o eixo de propagação são nulos.

Ao contrário, nos guias de ondas em secção rectangular ou cilíndrica, é o campo eléctrico ou o campo magnético que possui um componente longitudinal nulo em relação ao eixo de propagação. Portanto, se trata do modo de propagação transversal eléctrico TE ($E_z=0$) e do modo de propagação transversal magnético TM ($H_z=0$). O conjunto forma um modo de propagação como ilustrado na figura 14.

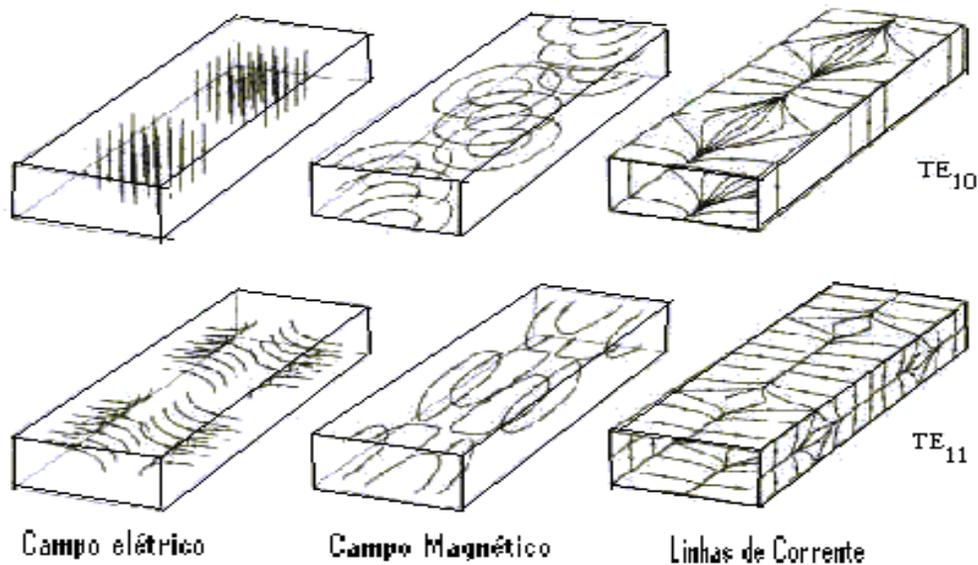


FIGURA 14: Representação das Linhas de Campos e de Correntes dos Modos de Propagação TE₁₀ e TE₁₁ em Guias Rectangulares.

2.3.2 Os Componentes em Microondas

Os circuitos de microondas utilizam linhas coaxiais e guias de ondas para a transmissão e cavidades ressonantes como elementos de circuitos ressonantes. Essas características fazem com que as microondas apresentem técnicas e componentes específicos. Os componentes das microondas são divididos em dispositivos ativos e passivos. Os dispositivos ativos são os componentes tais como os dispositivos em ferrita, os tubos a vácuo para gerar potências grandes, os amplificadores e osciladores em diodos e em transistores. Os dispositivos passivos englobam sobretudo os componentes fundamentais

dos guias de ondas, dos elementos para os circuitos integrados e das antenas; eles são destinados para utilizações industriais, científicas, medicinais ou simplesmente domésticas. Os equipamentos com microondas, comportam, em geral, no mínimo, três subconjuntos: um gerador de hiperfrequências, que transforma energia elétrica da rede em energia microondas; um guia de onda, que transmite a energia; e um aplicador, no qual é colocado o produto a ser tratado. Conforme as aplicações e as necessidades, diversos elementos de adaptação, de proteção do gerador ou ainda de medidas são acrescentados ao guia de onda.³⁹

2.3.2.1 Os Geradores

Os primeiros geradores de hiperfrequências foram os tubos a vácuo, desenvolvidos especificamente para os radares. Os tubos principais, o magnetron e o klystron, foram desenvolvidos durante a década de 1930. Certo número de outros geradores foram desenvolvidos na seqüência, tais como o tubo para ondas progressivas (TOP) e os geradores de baixas potências empregando componentes semicondutores, como, por exemplo, os diodos e os transistores³⁹.

Até o momento, o magnetron é a fonte de microondas mais utilizada pelos radares e nos tratamentos térmicos. As razões são um pouco diferentes de acordo com as utilizações. Em geral, o sucesso do magnetron vem de seu baixo custo, das potências produzidas (alguns KWs), de seu bom rendimento e de sua provada estabilidade³⁹. O magnetron (Figura 15) é constituído de um cilindro de metal não-magnético, como o cobre, com um diâmetro aproximadamente de 5cm (o anodo). No centro do cilindro, um filamento normalmente em níquel (o cátodo). Ao magnetron é ligado um cabo coaxial ou um guia de onda, que tem a função de direcionar a radiação produzida para a caixa ressonante, o forno propriamente dito⁴⁵.



Fonte: Pt.wikipedia.org

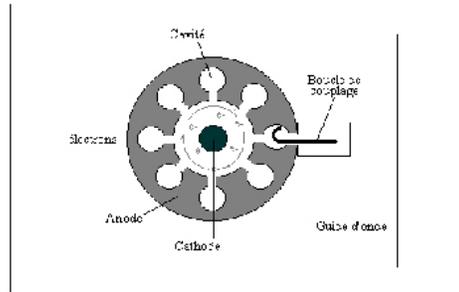


FIGURA 15: O Magnetron.

2.3.2.2 Os Aplicadores de Microondas

O aplicador é a parte do circuito de hiperfrequências que tem a maior importância para o usuário da energia de microondas dentro dos procedimentos de aquecimento. De fato, é construído para garantir as melhores condições e um bom rendimento na transferência de energia eletromagnética proveniente do gerador para o material a ser tratado.

É importante evidenciar que sua concepção depende da natureza, da forma e das dimensões do produto a ser tratado; depende também da frequência empregada e da potência aplicada. Além do mais, está submetido a certas limitações: a necessidade de uma boa adaptação eletromagnética e de uma ótima distribuição da energia sobre o produto, quer dizer, um bom acoplamento entre campo elétrico / material³⁹.

O aplicador é uma cavidade ressonante. Chama-se cavidade o volume limitado por uma superfície metálica (exemplo: guia de onda fechado Figura 16). A cavidade é acoplada ao gerador por meio de uma fenda, de uma antena ou simplesmente por um guia de onda por onde passa todas as ondas incidentes, permitindo o estabelecimento de um regime de ondas estacionárias. Quanto menor a cavidade, mais intenso é o campo no seu interior⁴⁰.

Como para os guias se obtêm diferentes modos de propagação, a cavidade ressonante pode ser monomodo ou multimodo. A seleção dos modos é realizada pela escolha das dimensões, da frequência e da excitação dos campos.

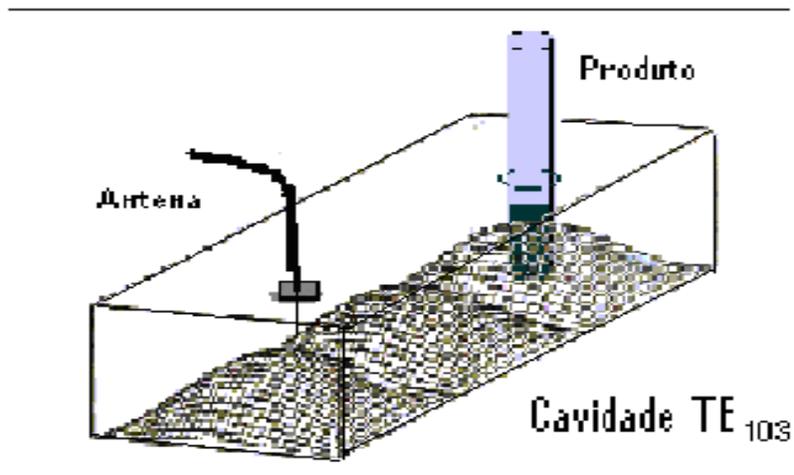


FIGURA 16: Cavidade Monomodo.

A energia fornecida pelo magnetron deve ser transportada até o aplicador. Para isso se utiliza cabo coaxial até algumas centenas de Watts e aos demais, os guias de ondas normalizados (exemplo : WR 340, 86.36 mm x e 43.18mm, $\lambda_g=172.7\text{mm}$ para 2,45GHz). A transição entre o magnetron e o guia de onda é constituída por uma saída coaxial, a antena do magnetron (transição coaxial-guia) (Figura 17). A antena é disposta paralelamente ao campo elétrico que será excitado.³⁹

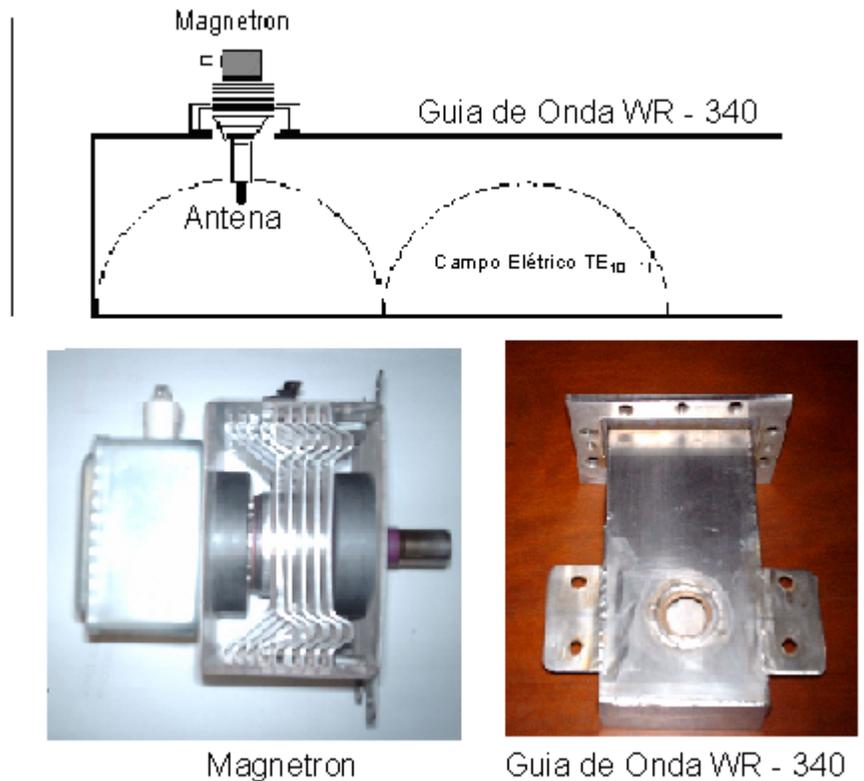


FIGURA 17: Transição Magnetron – Guia de Onda.

O tratamento monomodo admite pouco volume de material. No entanto, a cavidade pode tornar-se multimodo, aumentando-se as dimensões de uma cavidade ressonante monomodo (aumenta-se a frequência) ou introduzindo-se um material dielétrico de fortes perdas (forte absorção).³⁹

O forno doméstico é o exemplo mais comum de um aplicador multimodo, em que o magnetron é conectado por um guia de onda em uma cavidade ressonante que contém o material para aquecer. Normalmente um ventilador de pás metálicas distribui a energia eletromagnética nos diferentes modos ressonantes de maneira a assegurar um aquecimento mais uniforme. Outros tipos de fornos multimodos, tais como, fornos túneis e forno a baixa pressão, podem ser utilizados para as aplicações em batelada ou contínuas, em escala piloto e industrial. Também os aplicadores podem ser adaptados em cavidades cilíndricas que podem então ser utilizadas como reatores para reações químicas

induzidas pela ação das microondas. A adaptação é realizada através de flanges (figura 18) unindo o aplicador e a cavidade.

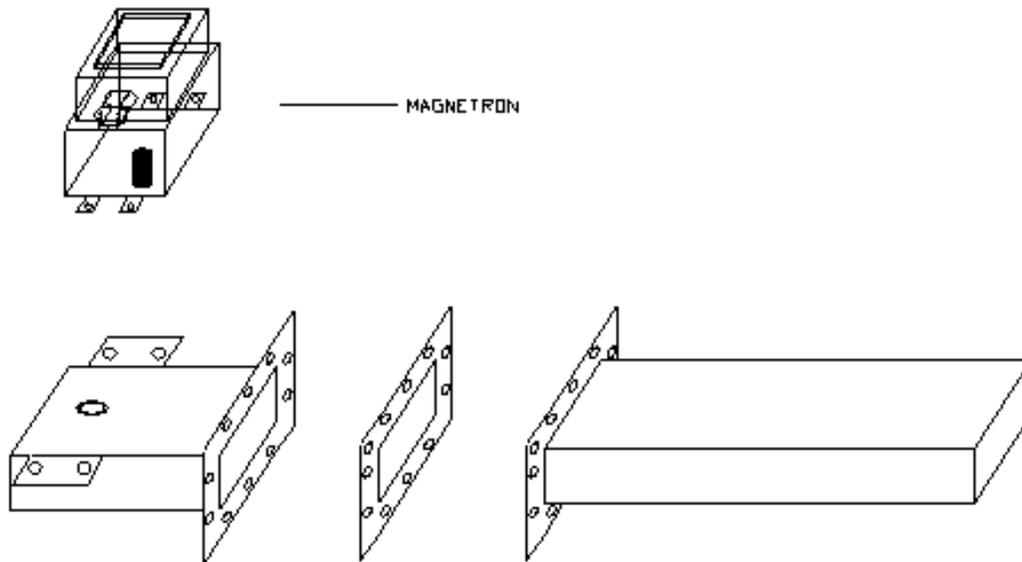


FIGURA 18: Guia de Onda e Suas Conexões.

As dimensões do cilindro definem a melhor propagação das ondas na cavidade em função da sua altura e raio para a frequência de 2,45 GHz, portanto, a melhor adaptação das ondas nos reatores.⁴⁴

2.3.3 Os Aparelhos e as Técnicas de Medidas em Microondas

Em microondas, as medidas de potência, de frequência e de impedância são fundamentais. Como os campos elétricos e magnéticos variam de acordo com a posição sobre o guia, quando o sistema está desadaptado, as medidas são arbitrárias. Entretanto, a potência não varia com a posição, sendo, pois, a medida de maior valor prático.³⁹

2.3.3.1 Medidas da Permissividade

A técnica empregada para medida da permissividade, de maneira geral, depende da escala de frequências utilizada⁴⁴. A determinação da permissividade

nas hiperfrequências se faz por técnicas classificadas em três categorias: os métodos em espaço livre, em Guia de Onda e em cavidade ressonante (figura 19)³⁹.

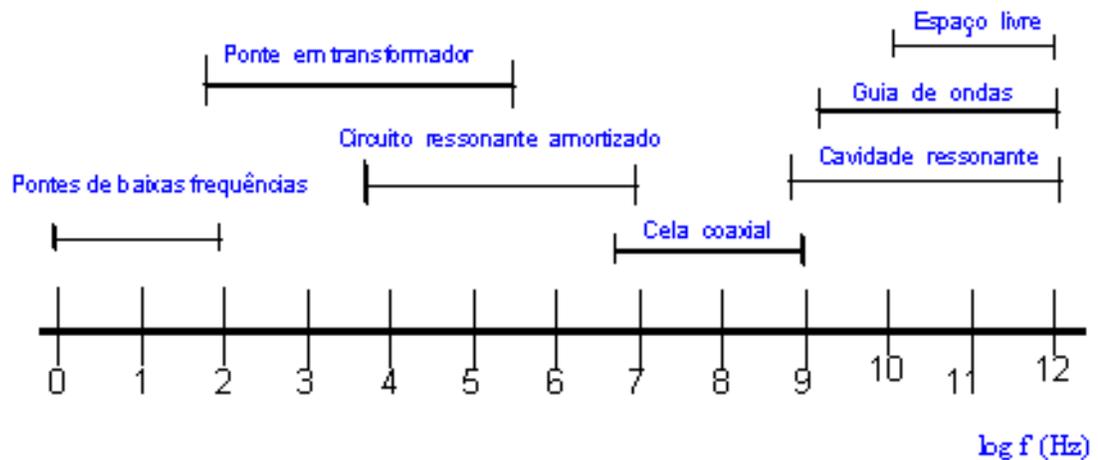


FIGURA 19: Técnicas de Medida da Permissividade de Acordo com as Faixas de Frequência.

1. Espaço livre: as dimensões da amostra são grandes diante do comprimento de onda. Nessa configuração, considera-se a onda como plana, cujas medidas são idênticas às medidas clássicas de refletometria, encontradas em óptica^{39,44}.
2. Guia de onda carregada com uma amostra dielétrica: a permissividade é deduzida do relevo dos campos, cuja distribuição é conhecida. O guia utilizado pode ser retangular, coaxial ou de microbanda. Nessa categoria de medidas estão incluídos o método de Von Hippel e todos os métodos de caracterização decorrentes dele. Para todos esses métodos de medida, o relevo dos campos no espaço de medida é, geralmente, difícil de determinar; a metodologia consiste em medir as impedâncias ou os coeficientes de reflexão e de transmissão da amostra ou mesmo da célula de medida propriamente dita.³⁹
3. Cavidade ressonante: como para o guia homogêneo, certas configurações da amostra na cavidade podem ser analisadas por um método analítico. Em casos mais complexos, recorre-se a aproximações, tais como aquelas aplicadas para o método das perturbações: se o material é pequeno em relação às dimensões da cavidade, considera-se para os campos, o modo de ressonância da cavidade vazia, pouco modificado pela presença da amostra. Para as medidas em

cavidade ressonante, a determinação da permissividade é realizada comparando-se os resultados de medidas sucessivas das frequências de ressonância e dos coeficientes de subtensão da cavidade (primeiro vazia, carregada com os padrões e depois carregada com a amostra).³⁹

4.3.4 A Interação Onda – Matéria

A interação das ondas eletromagnéticas com a matéria é fortemente dependente do estado da matéria e da frequência da onda, principalmente para as microondas que apresentam frequências equivalentes aos movimentos rotacionais das moléculas.

A matéria no estado gasoso apresenta interações, em princípio mais simples que aquelas no estado líquido e sólido, os estados ditos condensados. Nos estados condensados, as interações intermoleculares são importantes e têm influências nas interações entre a matéria e as ondas eletromagnéticas, especialmente no caso das hiperfrequências.³⁹

Os estudos dos movimentos rotacionais das moléculas no estado gasoso por espectroscopia de microondas permitem obter análises finas das transições rotacionais, pois os choques e as interações moleculares não perturbam tanto quanto os movimentos rotacionais.^{39,44}

A matéria em estado líquido apresenta fortes interações com as microondas, contrariamente ao estado sólido, em que as rotações moleculares são mais limitadas pelas interações intermoleculares.³⁹

2.3.4.1 A Térmica das Microondas

O aquecimento sob microondas de um material dielétrico é decorrente da dissipação em forma de calor de uma parte da energia do campo eletromagnético. Em resumo, a ação de um campo eletromagnético sobre o material se traduz sob a forma de uma série de transformações de energia³⁹:

Energia elétrica ⇒ Energia mecânica ⇒ Energia térmica.

É bem conhecido que materiais podem ser aquecidos com o uso de ondas eletromagnéticas de alta frequência. O aquecimento origina-se na interação do componente relativo ao campo elétrico da onda com partículas carregadas do material. Dois efeitos resultantes dessa interação são os maiores responsáveis pelo aquecimento. Se partículas carregadas estão livres para se propagarem pelo material (por exemplo, elétrons em uma amostra de carbono), uma corrente deve ser induzida propagando-se em fase com o campo. Se, por outro lado as partículas carregadas estão ligadas em regiões dentro do material, a componente do campo elétrico causa o movimento dessas partículas no sentido oposto buscando um equilíbrio nas forças elétricas. O resultado é uma polarização dipolar no material. Condução e polarização dipolar são as responsáveis pelo aquecimento em radiações de microondas.³⁹

É importante lembrar que o aquecimento por microondas é completamente diferente da espectroscopia em microondas. A espectroscopia em microondas é um fenômeno quântico no qual fótons de energia particulares (e, portanto frequências) excitam os níveis de rotação em moléculas gasosas. Enquanto a absorção de microondas em amostras sólidas e líquidas é dependente da frequência, não é quantizada e não depende da absorção direta de fótons de microondas. O comportamento do material reagindo a um campo elétrico de alta frequência está sujeito às análises clássicas^{39,40}.

2.3.4.2 Polarização Dielétrica

A incapacidade de cargas parcialmente ligadas para seguir as mudanças rápidas nos campos elétricos de alta frequência produz um dos mecanismos de aquecimento pelas microondas. A polarização total (a_t) do material em torno do deslocamento das cargas pode ser expressa como a soma do número de componentes¹⁶:

$$a_t = a_e + a_a + a_d + a_i$$

onde a_e é resultado do deslocamento do elétron em relação ao núcleo do material e a_a é resultado do deslocamento de um núcleo relativo a um outro núcleo em materiais com distribuição desigual de cargas. Polarização de ambos, a_e e a_a , operam em escalas de tempo muito menores do que aqueles requeridos pelos campos de frequência em microondas, e, portanto, sempre se orientam com estas ondas. Assim, a_e e a_a não contribuem para o aquecimento em microondas. a_d resulta da reorientação de moléculas polares ou outros dipolos permanentes do material. As escalas de tempo para estas operações são da ordem daquelas associadas com microondas, e isto é o mais importante no fenômeno de polarização para o aquecimento pelas microondas. O papel da polarização interfacial (Maxwell-Wagner), a_i , que é resultante do fenômeno interfacial em materiais não homogêneos, é restrito para algumas frequências de microondas, e em geral sua contribuição é limitada. Em alguns casos elas são importantes, porém estudos teóricos são impossíveis devido ao grande número de variáveis envolvidas.

A constante dielétrica complexa, ϵ^* , descreve completamente as propriedades dielétricas de materiais homogêneos e é expressa como a soma das constantes dielétricas real e complexa:

$$\epsilon^* = \epsilon' / \epsilon'' \quad (\text{Equação. 1})$$

A parte real de ϵ^* , ϵ' , representa a habilidade do material ser polarizado pelo campo elétrico externo. Em frequências muito altas e muito baixas, e com campos estáticos, ϵ' deve ser igual a constante dielétrica total do material. Quando energia eletromagnética é convertida em calor no material, ϵ'' , não é zero, e determina a eficiência pela qual a energia eletromagnética é convertida em calor.³⁹

Uma outra quantidade, o ângulo de perda d , é também utilizada na literatura e é usualmente expresso na forma de sua tangente. Ele está relacionado a constante dielétrica complexa por:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (\text{Equação 2})$$

O ângulo d é a diferença de fase entre o campo elétrico e a polarização do material¹⁶.

Polarização magnética pode também contribuir para o aquecimento observado em materiais que possuam propriedades magnéticas, e expressões similares para a permeabilidade complexa de tais materiais devem ser formuladas. Embora tais casos são pouco comuns um exemplo de sua importância está no aquecimento pelas microondas no Fe_3O_4 .³⁹

2.3.4.3 Polarização Dipolar

Polarização dipolar é o fenômeno de maior responsabilidade do aquecimento pelas microondas observado em sistemas de solventes. Em substâncias como a água, os valores de eletronegatividade diferentes em átomos individuais na molécula resultam na existência de um dipolo elétrico permanente. O dipolo é sensível a campos elétricos externos e procura alinhar-se a eles por rotação; a energia para essa rotação é fornecida pelo campo. Este realinhamento é rápido para uma molécula livre, mas em líquidos o alinhamento instantâneo não é permitido pela presença de outras moléculas. Um limite é estabelecido na habilidade do dipolo para responder ao campo, afetando o comportamento da molécula em diferentes frequências do campo elétrico. Sob radiação de baixa frequência o dipolo deve posicionar-se em fase com o campo elétrico por si mesmo. O aquecimento total observado é pequeno porque parte da energia recebida pela molécula por este comportamento é perdida pelas colisões moleculares. Sob a influência de campo elétrico de alta frequência, os dipolos não possuem tempo suficiente para responder ao campo, e assim não giram. Como não há movimento induzido nas moléculas, não há transferência de energia e portanto, não há aquecimento. Entre esses dois extremos, as frequências que estão próximas àquelas do tempo de resposta dos dipolos é a região de microondas. A frequência de microondas é baixa o suficiente de forma que os dipolos tenham tempo para responder ao campo elétrico alternado, e portanto, podem girar. Como o dipolo se reorienta para alinhar-se com o campo, e o campo está sempre mudando, existe uma diferença de fase entre a orientação do campo e a do dipolo. Essa diferença de fase causa perda de

energia para o dipolo em colisões randômicas e produzem o aquecimento no dielétrico. Para qualquer material, as constantes dielétricas, real e complexa, variam com a frequência. A variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência para a água é mostrada na figura 20³⁹.

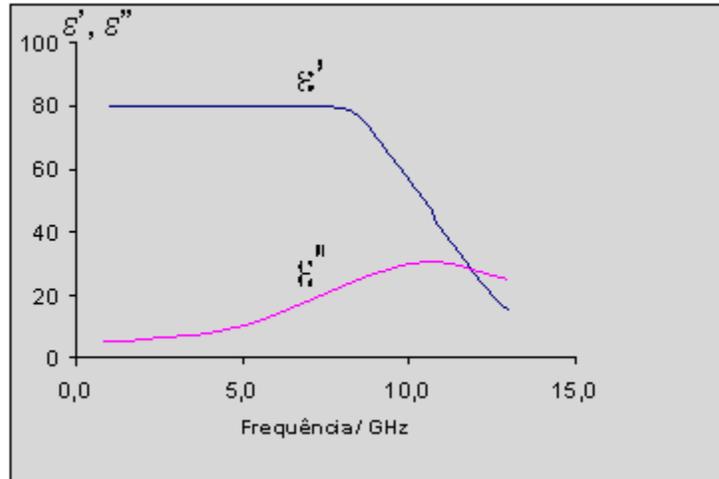


FIGURA 20: Variação de com a Frequência da Água.

A faixa de frequências na qual a perda dielétrica não é zero, indicando que ocorre absorção de microondas é relativamente grande. Existe uma perda dielétrica máxima para a água em uma frequência de aproximadamente 2,0 GHz, o mesmo ponto no qual a constante dielétrica ϵ' atinge um ponto de inflexão e decresce com o aumento da frequência. A frequência 2,45 GHz de operação em fornos domésticos é utilizada porque é um valor limite para a eficiência da absorção³⁹.

2.3.4.4 Perdas por Condução Elétrica e Polarização Maxwell–Wagner

Em um material, as perdas por condução elétrica são devidas aos choques entre as cargas elétricas livres (os elétrons ou os íons) e as partículas fixas da estrutura molecular do material. De todas as propriedades físicas, a condutividade elétrica é provavelmente aquela que mais varia com a natureza do material, dentro de uma faixa que se estende, em temperatura ambiente, por volta de 10^{-17} a 10^8 ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)³⁹.

A condutividade elétrica resulta do transporte de cargas elétricas. As cargas positivas são aceleradas no sentido do campo elétrico aplicado, e as cargas negativas são aceleradas no sentido inverso. Quando essas cargas são os elétrons, diz-se que se agitam numa condução eletrônica; esta representa o caso mais comum de materiais condutores. Todavia, em soluções iônicas e em alguns materiais sólidos, os movimentos dos ânions e dos cátions geram uma corrente elétrica; diz-se, então, que se agitam numa condução iônica.³⁹

4.3.4.5 Condução Iônica

A estrutura de um material sólido normalmente é complexa e geralmente apresenta desordens e defeitos não estequiométricos, que influenciam as propriedades eletromagnéticas e o mecanismo da absorção das microondas, onde as conduções iônicas e eletrônicas desempenham papéis importantes.

A condutividade iônica é devida a uma migração dos íons, por diferentes mecanismos como o da mobilidade catiônica, salto do oxigênio e outros. Esse tipo de condução dependerá dos portadores majoritários (elétrons, vacância de oxigênio, íons intersticiais e outros), como ilustrado na figura 21. Um caso particularmente importante é aquele da condutividade catiônica quando o cátion é um próton³⁹.

A presença de moléculas de água aumenta a condutividade de um material. A variação da condutividade em função do teor de água pode ter um comportamento linear ou exponencial, dependendo das interações entre a água e o material. A presença de impurezas iônicas aumenta a condutividade do material de maneira semelhante a soluções iônicas, quer dizer, em proporções variáveis que dependem da natureza dos íons (carga, estrutura e mobilidade).

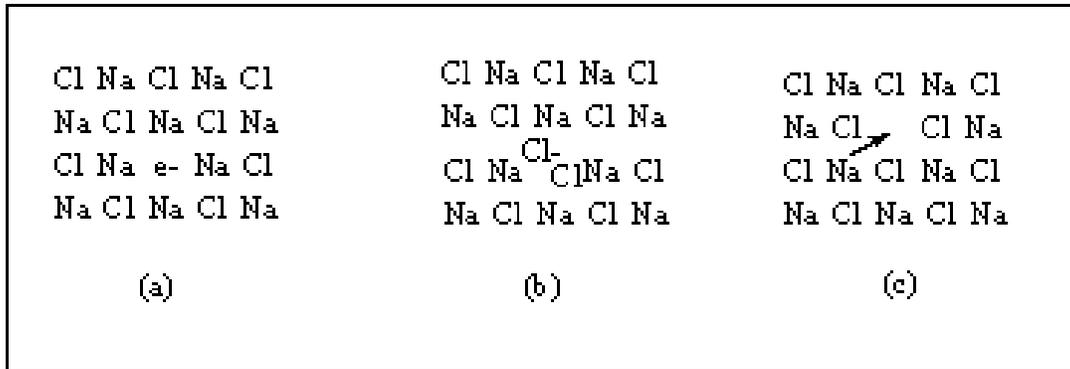


FIGURA 21: Ilustrações de alguns efeitos responsáveis pelos fenômenos de condução elétrica. (a) elétrons livres, (b) migração intersticial e (c) buracos de cátions.

Em uma solução iônica, em que o solvente é uma substância polar, por exemplo, a água, a absorção das microondas se faz por dois mecanismos, orientação dipolar e condução iônica (figura 22). Surge, então, um comportamento dielétrico particular⁴⁴, ilustrado na figura 23.

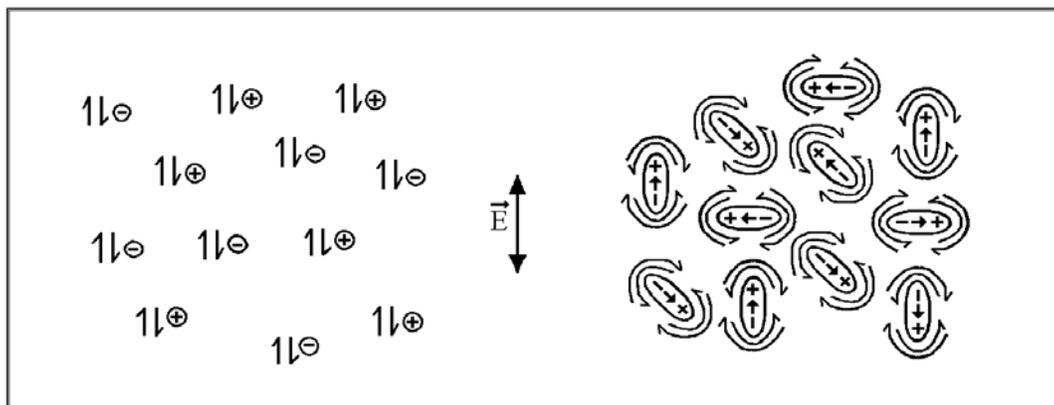


FIGURA 22 - Ilustração da condução iônica e da orientação dipolar, em uma solução iônica, devido a um campo elétrico oscilante.

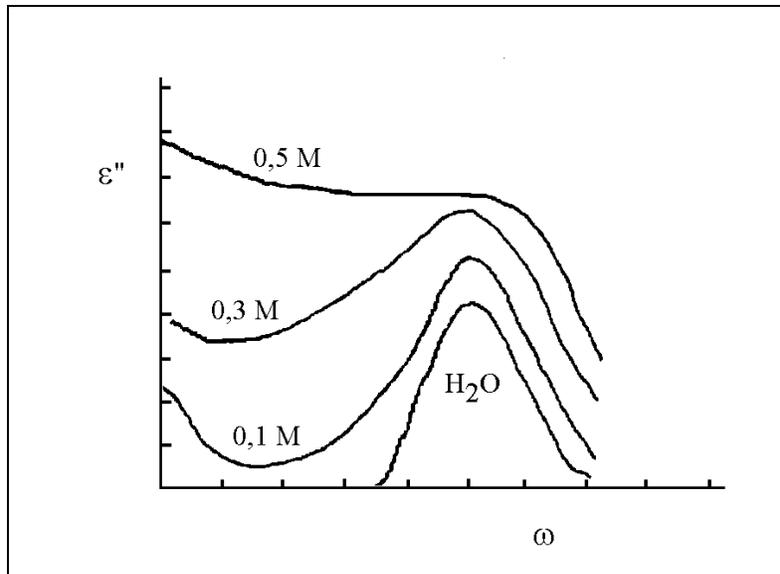


FIGURA 23: As Variações de ε'' em Função da Frequência, para uma Solução Salina em Diferentes Concentrações.

2.3.4.6 Polarização Interfacial - O Efeito Maxwell-Wagner

Os sistemas heterogêneos apresentam perdas devido à polarização interfacial, igualmente chamada de polarização Maxwell-Wagner. Esse tipo de polarização aparece em materiais heterogêneos quando as diferentes fases têm permissividades e condutividades diferentes. A polarização é proveniente da acumulação de cargas nas interfaces entre as diferentes fases constituindo o material. É, por exemplo, o caso de um polímero (como polietileno) contendo uma carga de condutividade apreciável (exemplo: carvão). A aplicação do campo elétrico faz aparecer, nas interfaces polímero-carga, cargas elétricas. Esse tipo de polarização, o efeito Maxwell-Wagner, manifesta-se, principalmente, nas baixas frequências em relação a outros tipos de polarização, de acordo com a condutividade da carga⁴⁴.

2.3.4.7 A Potência Dissipada

A dissipação de energia diz respeito aos fenômenos de fricção, induzidos por mecanismos moleculares complexos. Em nível macroscópico, a potência dissipada em calor por unidade de volume é proporcional ao quadrado do campo elétrico local (ou magnético para os materiais magnéticos):

$$P = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_{\text{eff}} E^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta E^2 \quad (\text{Equação 3})$$

então,

$$P = 55,63 \times 10^{-12} f \varepsilon''_{\text{eff}} E^2 . \quad (\text{Equação 4})$$

O aquecimento ótimo é obtido quando $\varepsilon''_{\text{eff}}$ for máximo (Equação 3) e não para o máximo de $\tan \delta$, pois ε' decresce quando se aproxima da ressonância. Essa relação permite avaliar a importância do fator de perdas sobre a potência absorvida por um material. Além do mais, é interessante notar que devido à variação de ε'' com a frequência f , a potência é duplamente dependente desse parâmetro. O produto $\varepsilon'' f$ é chamado coeficiente de absorção. Se o material apresenta importantes perdas magnéticas, μ'' , é preciso contar com a dissipação magnética com formulações semelhantes^{39,44}.

A dificuldade no cálculo da potência dissipada reside no conhecimento da distribuição e da amplitude do campo elétrico (ou magnético) em todo o volume da amostra. O campo depende do objeto aquecido, do aplicador e da profundidade de penetração no material³⁹.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Bastão de vidro	Balão de fundo redondo com 4 bocas
Bureta de 10, 25 e 50 mL	Béqueres de 10, 50, 100 e 400 mL
Barra magnética	Condensador tipo Liebig
Cronômetro	Condensador de bola
Etiquetas	Erlenmeyers de 125 e 250 mL
Fitas de pH	Funil de decantação de 50 e 500 mL
Funil de vidro	Micropipeta automática 10-1000 mL
Pipetas de 2, 10 e 50 mL	Provetas de 10, 50, 100, 250 mL
Reator de teflon	Suporte universal
Termômetro	Tambores de 10, 15, 20, 30, 50, 200L
Totens de 1000L	Vidro de relógio

3.2 Equipamentos

Agitador mecânico	Balança analítica 4 casas decimais
Cavidade monomodo	Reator de 5L
Estufa	Agitador magnético com aquecimento
Evaporador rotatório	Tanque do catalisador 2200
Manta de aquecimento	Espectrofotômetro Variam-Mercury 300 MHz
Reator de 100L	Reator de 6000L
Tanque de secagem 500L	Tanque de filtração 500L

3.3 Reagente

Marca

Lote

Acetona 99,5%	QUIMEX	31158
Ácido acético 97%	CONTROL	98ISO881
Ácido periódico 99%	VETEC	0705718
Ácido sulfúrico (95-99%)	SPECTRUM	SG2069R
Álcool etílico 95%	SYNTH	102009
Álcool metílico 99,8%	FM	35787
Amido	VETEC	0501833
Azul de bromofenol	NUCLEAR	06091264
Bicarbonato de sódio P.A (99,5%)	DINÂMICA	20864
Clorofórmio 99%	QUIMEX	30144
Clorofórmio Deuterado	ISOTEC	CL 2541-1
Éter Etílico 98%	SYNTH	79203
Fenolftaleína	NUCLEAR	05121575
Hexano 98,5%	SYNTH	79203
Hidróxido de potássio 85%	QUIMEX	30267
Hidróxido de sódio 97%	QUIMEX	31202
Iodeto de Potássio 99%	VETEC	0704750
Silica gel 60 (230-400 mesch)	MERCK	TA1362885

3.4 Metodologias

3.4.1 Sistema de Coleta de OGR

Num primeiro momento, foi levantado o potencial de óleos e gorduras residuais (OGR) gerados em Cuiabá para produção de biocombustível. Para o levantamento dos OGR, foram entrevistados diversos estabelecimentos do setor alimentício (bares, restaurante, lanchonetes, etc.). Através de um questionário padrão (anexo1), coletando-se dados sobre o volume e a frequência de descarte, tipos de óleos e/ou gorduras utilizados, variação no volume descartado ao longo de 4 meses.

No período de 21 de agosto de 2007 a 10 de dezembro de 2007, foram coletadas 153 amostras de OGR de 20 estabelecimentos em Cuiabá, no Shopping Três Américas, Pantanal Shopping, Praça Popular e Bairro Boa Esperança.

Os OGR foram coletados semanalmente em recipientes plásticos de 10L, 15L, 20L, 30L e 50L, dependendo do volume de óleo produzido pelo estabelecimento. Cada local possuía um tambor específico para guardar os OGR, etiquetado com o nome do estabelecimento e data da coleta.

3.4.2 Tratamento e Destinação dos OGR

Os OGR foram levados ao laboratório em tambores de 10L, 15L, 20L, 30L e 50L. De cada recipiente foi retirada uma amostra para serem analisadas as características gerais e o grau de contaminação de cada um dos óleos usados. Após a retirada da amostra, o restante do OGR foi depositado num tanque cilíndrico com capacidade de 500L. Este tanque possui um sistema de filtragem com três camadas de peneira, e aquecimento por meio de duas resistências de 9000 W.

Os OGR pré-aquecidos passaram pelo sistema de filtragem, onde foram retirados os resíduos sólidos das frituras (matéria orgânica). A parte sólida foi armazenada para posterior descarte.

Após a filtração os OGR foram aquecidos a uma temperatura de 50°C, e adicionou-se 20% de água (v/v) por três vezes de forma sucessiva. A cada adição de água deixou-se por trinta minutos decantando, para a separação das fases OGR/água, após esse tempo a água foi drenada, para o sistema de tratamento de efluentes da UFMT.

Após filtração e lavagem, os OGR foram encaminhados para um decantador cônico de 500L com sistema de aquecimento por resistências e evacuado para fazer a desumidificação, a temperatura de 90°C e pressão de 120mmHg. Os OGR foram então transferidos para tanques de 1.000L e encaminhados para uma indústria de biodiesel onde foi realizada a

transformação em biodiesel. A figura 24 demonstra o fluxograma do sistema de tratamento dos lotes de OGR coletados.

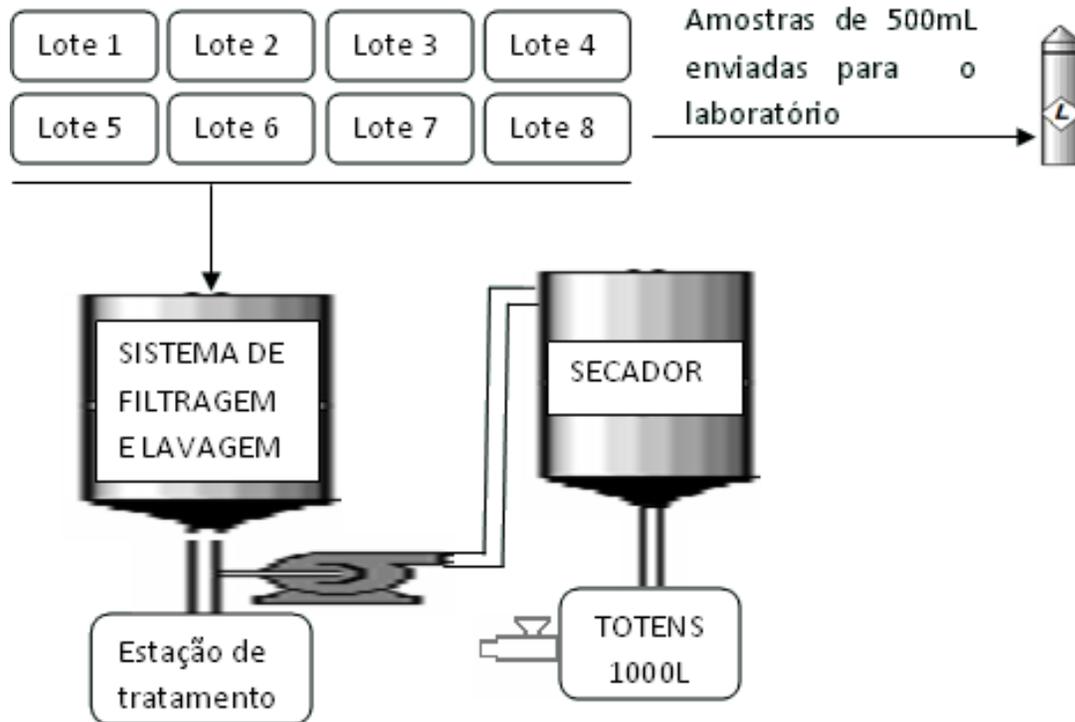


FIGURA 24: Sistema de tratamento de OGR coletados

3.4.3 Controle de Qualidade dos OGR e do Biodiesel

Para o controle de qualidade dos OGR utilizou-se as Normas de acidez livre AOCS Ca. 5a – 40 de 1997 e Compostos Polares Totais pela Norma ISO 8420 de 2002. Já para as análises de biodiesel utilizou-se a norma de Glicerol Livre e Total pela Norma AOCS Ca 14-56 de 1997.

3.4.4 Monitoramento das Reações por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^1H)

Coletou-se 50 μ L de amostra num tubo de RMN e adicionou-se 650 μ L de CDCl₃. Inseriu-se o tubo no aparelho espectrômetro Varian MERCURY de 300 MHz a uma temperatura controlada (29°C). Os espectros obtidos foram de ¹H.

3.4.5 Produção de Biodiesel com Catálise Básica (Usina)

2.200L de OGR foram utilizados na indústria para produção de biodiesel em um reator com capacidade de 6.000L em sistema de reator único, isto é, um tanque de aço carbono com agitação, circulação de produtos/reagentes e aquecimento com vapor, onde ocorre a reação de transesterificação, lavagem e secagem do produto. A reação foi realizada em duas etapas, utilizando uma razão molar metanol:OGR de 6:1, catálise alcalina com concentração de 1% (m/m, em relação à massa de óleo). Os OGR foram aquecidos a 55°C, adicionou-se então uma solução de 560L de metanol e 11kg de NaOH 97%, mantendo-se o sistema sob agitação por 30 minutos. O sistema reacional permaneceu em decantação por 30 minutos com posterior drenagem da glicerina (fase inferior). Para finalizar a conversão foi realizada uma segunda etapa de transesterificação com adição de mais 150L de metanol e 3kg de NaOH 97%, agitação por uma hora, repetindo-se a decantação (60 minutos) e drenagem da glicerina (fase inferior). Após as decantações foi recuperado o metanol em excesso dos ésteres e da glicerina através de destilação sob pressão reduzida. Obteve-se 1.900L de biodiesel, que foram submetidos a purificação através da realização de lavagens sucessivas com água e secagem à vácuo.

O volume de água utilizado em cada lavagem correspondeu a 30% do volume total de ésteres. A temperatura de lavagem variou de 75 a 90°C. A eficiência das lavagens foi avaliada pela dosagem do teor de sabões (método AOCS Cc 17-79) nos ésteres. Foram realizadas 10 lavagens.

Os ésteres após terem sido lavados, foram desumificados no reator a 120°C com pressão reduzida de 120 mmHg e agitação durante 2 horas, filtrados

e armazenados. A figura 25 demonstra o fluxograma de produção de biodiesel metílico via catalise básica na empresa.

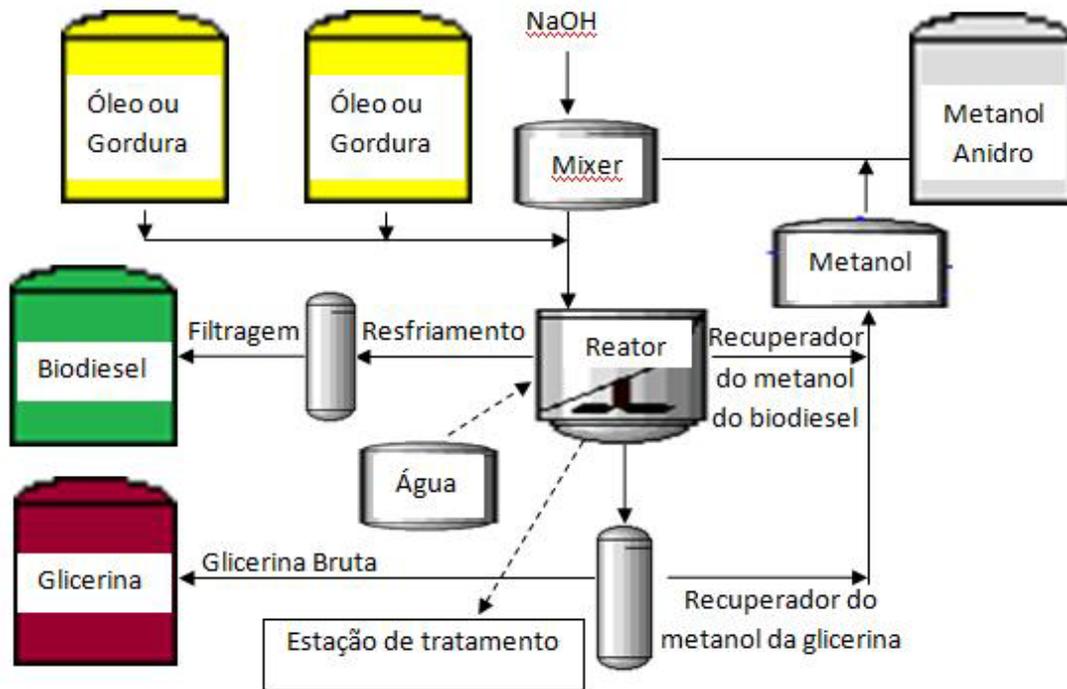


Figura 25: fluxograma de produção de Biodiesel na Usina.

3.4.6 Produção de Biodiesel em Laboratório Utilizando Catálise Básica

3.4.6.1 Transesterificação Metílica em uma Etapa Reacional

Os ésteres metílicos foram produzidos por transesterificação alcalina do OGR com metanol anidro, em excesso estequiométrico, empregando NaOH e ou KOH como catalisador. Com variações na razão molar metanol/OGR de 6:1, 9:1 e 12:1, e variações nos catalisadores NaOH e KOH de 0,6% a 1,1% dependendo da acidez dos OGR, a temperatura das reações entre 50 à 60°C e agitação mecânica de 800 rpm.

O processo de purificação dos ésteres metílicos foi realizado através da decantação do glicerol (fase inferior) com subsequente recuperação do excesso

de metanol dos ésteres e da glicerina através de destilação sob pressão reduzida. Os ésteres então foram submetidos ao processo de lavagem com água para remoção de impurezas e álcali residual. A metodologia de lavagem consistiu na adição de água sobre os ésteres, os quais foram mantidos em um funil de separação de 500mL. O volume de água utilizado em cada lavagem correspondeu a 30% do volume total de ésteres. A temperatura de lavagem variou de 75 a 90°C. A eficiência das lavagens foi avaliada pela dosagem do teor de sabões (método AOCS Cc 17-79) nos ésteres. O número de lavagens variou de 8 a 10 lavagens dependendo do óleo residual utilizado.

Os ésteres após terem sido lavados, foram desumificados em evaporador rotativo a 100°C com pressão reduzida e agitação 150 rpm durante 30 minutos. Em todos os experimentos os produtos finais foram quantificados e submetidos às análises de RMN de ^1H , acidez livre, glicerol livre e total.

3.4.7 Produção de Biodiesel em Laboratório Utilizando Catálise Ácida Induzida Por Microondas

3.4.7.1 Reator Monomodo

As reações foram realizadas num reator de teflon, acondicionado num aplicador de microondas (2,45 GHz) tipo monomodo. Num béquer adicionou-se 41 mL de OGR, e volumes de metanol que variaram de 7 a 11 mL e concentrações de ácido sulfúrico que variou de 0,1% à 5,5% sob agitação magnética por 3 minutos; verteu-se a mistura no reator, colocou-se no aplicador e iniciou-se a irradiação das microondas no sistema. Após o término da irradiação os produtos foram transferidos para um balão de 50 mL, e num evaporador rotatório retirou-se o excesso de álcool. Transferiu-se o material para um funil de separação de 125 mL, e então, separou-se a glicerina dos ésteres etílicos ou metílicos formados. Lavou-se os ésteres com água (20 % do volume) monitorando-se o pH, encerrando-se a lavagem quando este atingiu o valor 6, muitas vezes tornou-se necessário o uso de aquecimento para a quebra da emulsão formada no processo de lavagem. Secou-se o produto com sulfato de magnésio, filtrou-se, pesou-se e armazenou-se. Procedendo-se desta maneira, realizaram-se experimentos com diferentes OGR e outros óleos, variando-se

a proporção de OGR: álcool (1:3 até 1:12), ácido sulfúrico de 0,1 até 5,5% (v/v), o tempo (1 minuto a 88 minutos) e a potência de irradiação das microondas (30% até 100%)

3.4.7.2 Reações no reator de 5L e 100L

As reações realizadas nos reatores de 5L e 100L foram utilizados etanol anidro e ácido sulfúrico como catalisador, os óleos utilizados foram refinados (soja, milho, girassol) bruto (babaçu) e gordura de frango. As proporções etanol/óleo variaram de 1:3 à 1:12, e a de ácido de 1 à 5%, os tempos de reação variaram de 10 a 90 minutos. Alguns experimentos foram realizados em mais de uma etapa reacional. Retirando-se a glicerina em cada etapa. Nas Figuras 26 e 27 demonstra-se o fluxograma de produção de biodiesel com microondas no reator de 5L e 100L.

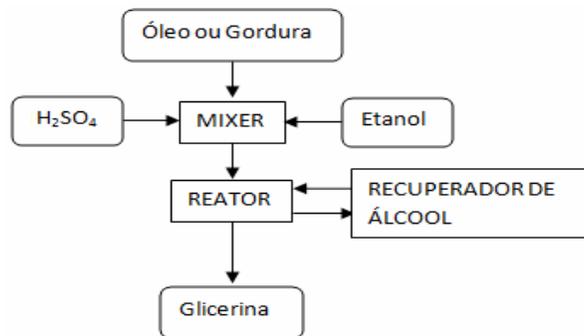


FIGURA 26: Fluxograma de produção de Biodiesel com microondas no reator de 5L.

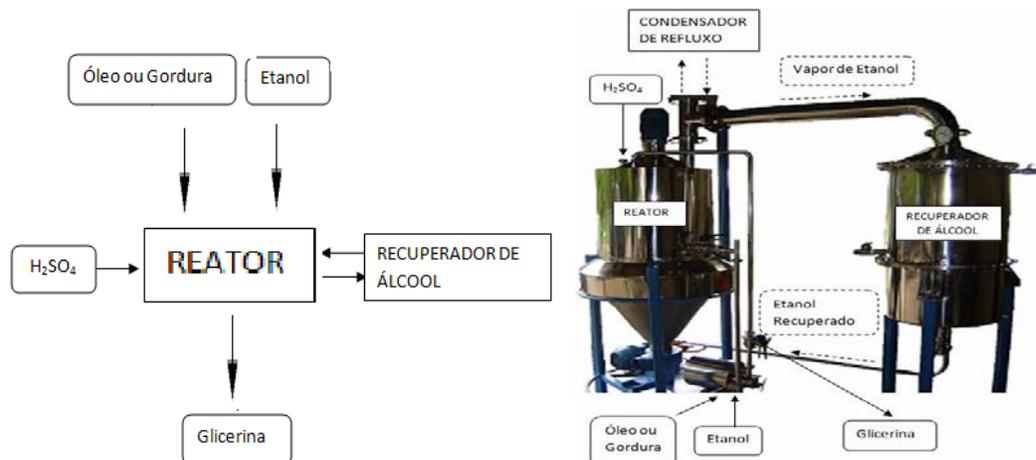


FIGURA 27: Fluxograma de produção de biodiesel no reator de 100L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 O Sistema de Coleta de OGR

Foram entrevistados os responsáveis de 40 estabelecimentos comerciais do setor alimentício de Cuiabá/MT, estabelecendo-se parceria com 20 desses que se propuseram a doar seus OGR para o estudo. Pelo levantamento, observou-se que os principais OGR são provenientes de óleo de soja (90%) e de gordura hidrogenada (10%) e 95% dos estabelecimentos entrevistados não tinham uso para esse resíduo e descartavam no sistema de coleta de lixo, 5% utilizavam para produção de sabão. O volume coletado foi de 2.629L.

4.2 Tratamento dos OGR

Na Filtração retirou-se os sólidos presentes, a quantidade foi insignificante em relação ao volume de OGR coletados, porém a filtração foi necessária para evitar interferências desses materiais nas análises e reações que os OGR foram submetidos. Na lavagem e secagem dos OGR observou-se perdas de 10% (v/v), estas provocadas por substâncias solúveis formadas durante o processo de fritura por degradação oxidativa, como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Verifica-se também a necessidade de realizarem-se lavagens e secagem de cada lote de OGR separadamente, e assim, determinar as perdas e substâncias produzidas em cada estabelecimento.

4.3 Qualidade dos OGR coletados

Nos estabelecimentos comerciais são utilizados fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 à 60 L, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180 – 200°C. O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de

legislação que determine a troca do óleo usado. Por essa razão, e considerando a grande diversidade de estabelecimentos que utilizam esses óleos sem controle de qualidade e substituição, é difícil fazer um levantamento preciso da disponibilidade desse resíduo em grandes centros urbanos, como Cuiabá. Foram coletadas 153 amostras de OGR, determinando-se acidez livre e volume. Os dados estão compilados nas tabelas 6 a 9. As tabelas estão divididas por meses, e o número de estabelecimentos aumentou com o tempo de coleta.

TABELA 6: OGR coletados em agosto de 2007, Volume e Acidez.

Data	21/08/2007		30/08/2007	
Local	AAO	V (L)	AAO	V (L)
1	0,54	10	0,66	19
2	1,61	20	1,02	37
3	-	-	1,67	15
4	-	-	1,26	66
Sub-total		30		137
Total		167		

TABELA 7: OGRs coletados em setembro de 2007, Volume e Acidez.

Data	4/9/2007		11/9/2007		18/9/2007		21/9/2007	
Local	AAO	V (L)	AAO	V (L)	AAO	V (L)	AAO	V (L)
1	0,82	7	0,73	11	0,73	10	0,75	40
2	1,42	20	1,51	19	-	-	1,21	30
3	1,04	20	0,88	8	0,88	20	2,72	20
4	-	-	2,96	19,5	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	0,85	20
6	-	-	-	-	-	-	1,68	40
Sub-total		47		57,5		30		150
Total		284,5						

TABELA 8: Relação dos OGRs coletados em outubro de 2007. Volume e Acides

Data	1/10/2007		9/10/2007		17/10/2007		23/10/2007		29/10/2007	
Local	AAO	V(L)	AAO	V (L)	AAO	V (L)	AAO	V (L)	AAO	V (L)
1	0,53	18	0,6	20	0,85	18	0,75	10	0,54	10
2	2,06	25	1,4	22	1,12	25	1,57	25	0,64	25
3	-	-	-	-	2,17	20	-	-	-	-
4	-	-	2,66	20	-	-	-	-	2,85	20
5	-	-	1,42	25	-	-	1,52	20	-	-
6	-	-	1,68	40	1,7	15	0,95	15	-	15
7	-	-	0,89	20	0,65	36	0,65	36	0,74	18
8	-	-	-	-	-	-	1,93	5	3,49	5
9	-	-	2,4	10	2,3	30	1,22	30	2,7	40
10	-	-	1,84	50	2,6	18	2,3	18	-	-
11	-	-	-	-	0,99	20	-	-	1,72	20
12	1,99	20	-	-	3,11	20	2,94	20	-	20
13	-	-	1,44	10	1,23	5	1,13	20	-	15

14	-	-	-	-	1,9	60	-	-	-	40
15	-	-	-	-	1,67	15	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	1,36	20	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	5,26	40
18	-	-	-	-	-	-	-	-	1,52	20
19	-	-	-	-	-	-	-	-	0,92	40
Sub-Total	63		217	-	293		219			228
Total	1020									

TABELA 9: Relação dos OGR coletados em novembro e dezembro de 2007.

Data	05/11/2007		12/11/2007		21/11/2007		26/11/2007		04/12/2007	
Local	AAO	V (L)								
1	0,54	10	0,62	25	0,45	-	0,45	25	0,62	25
2	0,64	25	1,03	18	0,94	30	0,98	20	0,91	40
3	-	-	3,76	20	-	-	1,01	18	-	-
4	-	-	1,94	15	2,24	20	1,81	30	2,18	20
5	1,52	30	0,61	30	0,87	30	-	-	-	-
6	0,95	30	4,63	30	-	-	0,95	40	-	20
7	1,85	18	2,08	18	-	-	0,91	25	0,61	30
8	2,4	5	2,29	20	1,84	20	-	-	-	-
9	1,21	15	1,89	25	2,14	50	-	-	-	25
10	4,64	30	5,94	35	-	-	-	-	1,4	44
11	1,28	15	-	-	0,87	30	-	-	-	-
12	2,86	20	3,78	10	4,55	40	1,54	25	-	-
13	0,85	30	3,05	8	-	-	3,28	25	-	25
14	0,74	10	-	-	-	-	-	-	-	25
15	-	-	-	25	-	-	1,71	45	-	-
16	-	-	4,32	20	2,48	15	-	-	-	-
17	-	-	2,16	20	-	-	-	-	-	-
18	-	-	0,84	30	-	-	-	-	-	-
19	-	-	0,35	20	0,42	20	-	-	-	-
20	-	-	-	-	0,78	15	1,98	18	0,39	18
Sub-Total	248		369	-	270		271			272
Total	1430									

AAO = Acidez em Ácido Oléico em porcentagem.

De acordo com os resultados obtidos, 70% apresentaram valores de acidez livre superiores a 1%. Valores acima dos determinados por normas em alguns países da Europa. A figura 28 apresenta os diferentes tipos de OGR coletados onde se observa que devido ao excesso do uso, alguns adquiriram coloração escura. A medida de acidez é uma variável que está intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, o processamento e, principalmente, com as condições de conservação de óleos e gorduras.



FIGURA 28: OGR coletados em estabelecimentos alimentícios em Cuiabá

Nas figuras 29 e 30 compara-se a acidez dos OGR nos estabelecimentos 1, 2, 3 e 4, e suas metodologias de descartes.

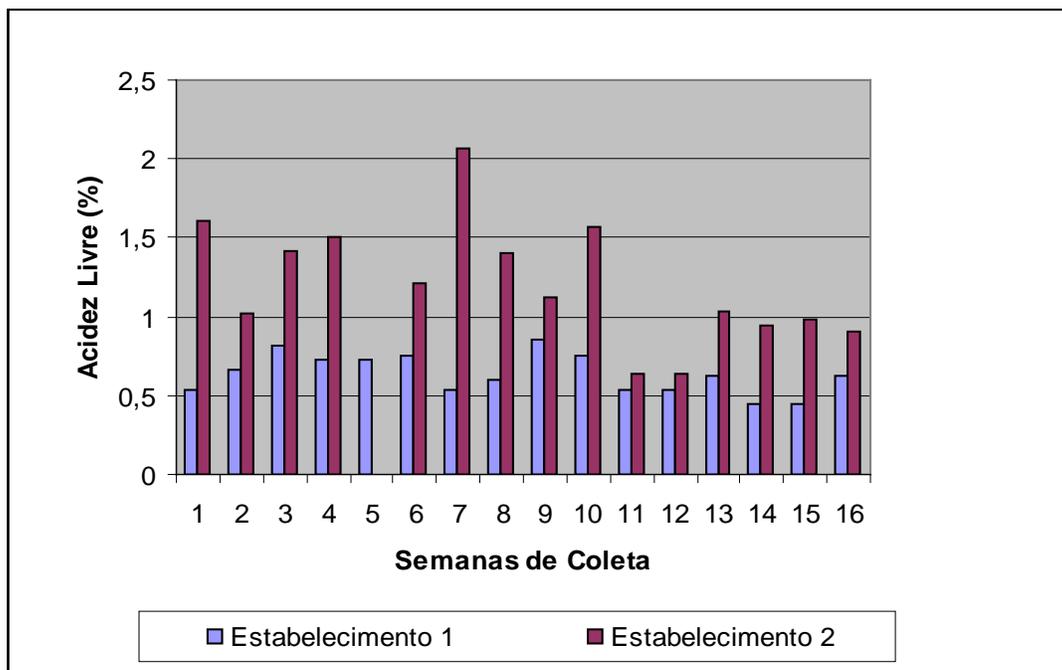


FIGURA 29: Comparação nos valores de acidez e no sistema de descarte do estabelecimento 1 e 2.

Tanto o estabelecimento 1 e 2, descartam semanalmente os OGR utilizados, porém a acidez do estabelecimento 2 foi relativamente maior. Para analisar essas diferenças, verificou-se as metodologias utilizadas para cada estabelecimento, o tipo de alimento e óleo ou gordura utilizado. Os dois estabelecimentos utilizavam óleo de soja refinado, o tipo de alimento não diferenciou entre eles, mas o sistema de coleta apesar de ser realizado

semanalmente, no estabelecimento 1 descartava-se esse resíduo a cada 2 dias armazenando no recipiente de coleta, já o estabelecimento 2 descartava somente a cada 6 dias, reutilizando esses óleos varias vezes, e repondo o volume quando necessário. O estabelecimento dois apresentou uma coloração escura dos OGR coletados.

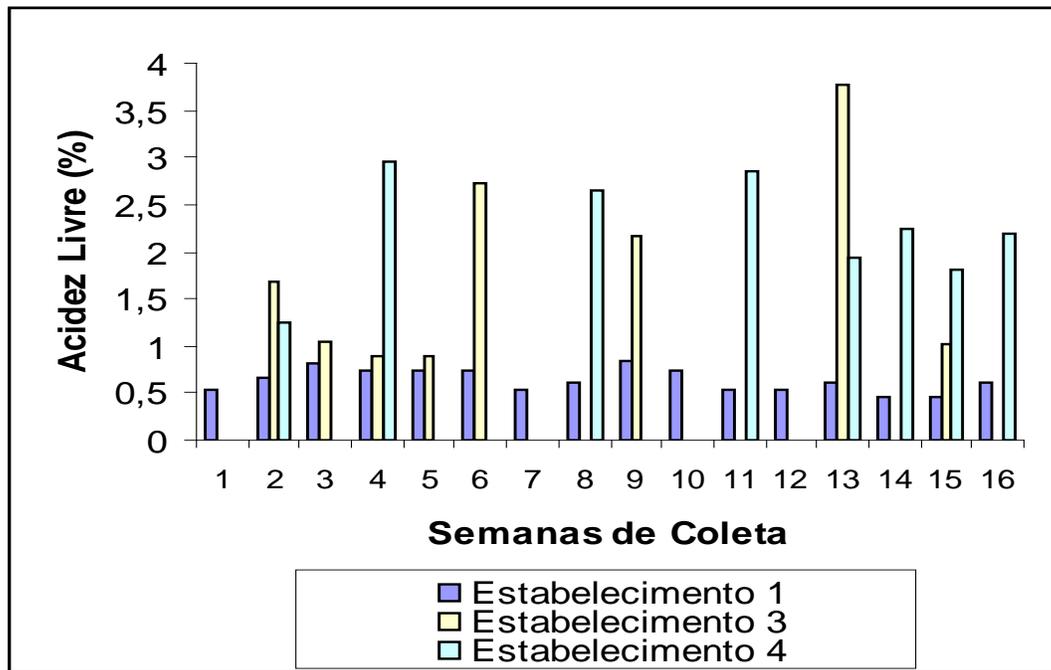


FIGURA 30: Comparação no valor de acidez e no sistema de descarte do estabelecimento 1, 3 e 4.

No gráfico nota-se a alta acidez dos OGR no estabelecimento 3 e 4, a falta de regularidade de descarte. Ainda o estabelecimento 3 não descartou o óleo por 3 semanas consecutivas, sendo que na quarta semana a acidez chegou a próximo a 4%.

A determinação dos compostos polares totais foi realizada somente nas amostras utilizadas para produção de biodiesel em laboratório com catálise básica e ácida (Tabela 10). É um método gravimétrico de boa reprodutibilidade e precisão e utilizado como base das limitações de uso dos óleos existentes em muitos países europeus, estabelecendo valores de 24 – 27% para o descarte.

Tabela 10: Análise dos Compostos Polares Totais de OGR.

Amostra	AAO (%)	CP
1	0,53	8,70
2	0,55	15,30
3	0,69	15,90
4	1,52	22,50
5	1,85	25,00
6	2,25	25,80
7	2,46	29,00
8	2,8	31,00

AAO = acidez em ácido oléico. CP = Compostos Polares Totais

Considerando o limite de descarte estabelecido pelas normas europeias duas amostras apresentaram compostos polares acima do permitido, 3 amostras estavam no limite de descarte e 3 com valores abaixo. Observou-se também que alguns estabelecimentos misturam óleos e gorduras utilizados com novos, isso pode mascarar os compostos polares, assim amostras podem apresentar valores baixos desses compostos com óleos e gorduras bem deteriorados.

As determinações de compostos polares totais e ácidos graxos livres são bons indicadores do nível de alteração dos óleos e gorduras, mas devem-se realizar análises mais precisas para determinar todas as substâncias produzidas durante o processo de fritura.

4.4 Produção de Biodiesel em Laboratório

Primeiramente os OGR coletados foram desumidificados, pois a presença de água favorece uma reação paralela indesejada de hidrólise do triglicerídeo formando ácidos graxos livres, que reagem rapidamente com catalisador

formando sabões. Além de reduzir a quantidade disponível de catalisador, diminui a velocidade da reação. Os sabões formados geram problemas nas etapas de purificação do biodiesel (lavagem e secagem). O teor de umidade das amostras foi em média de 1%.

Devido à reação de transesterificação ser reversível foi necessário o uso de excesso de metanol para forçar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos ésteres metílicos de ácidos graxo e glicerina.

Os testes realizados apresentaram dificuldades em se trabalhar com proporção metanol:OGR de 6:1 que é a relação mais utilizada industrialmente para produção de biodiesel com catalise básica utilizando NaOH e KOH. Essa dificuldade pode ser atribuída a má qualidade dos OGR principalmente pelos seus altos índices de acidez. A presença de ácidos graxos livres os quais levam a formação de sabão, e diminuem a velocidade de reação.

Todas as reações tiveram conversão em ésteres acima de 96,5%, e os rendimentos variaram de 80 a 98% (v/v) (Tabela 11). Nota-se uma dependência dos rendimentos com a acidez e compostos polares. O aumento nos valores de acidez provoca um aumento nas perdas de biodiesel, fato que pode ser atribuído a formação de uma quantidade maior de emulsão, aumentando a presença de biodiesel na glicerina. Já a influência dos compostos polares é dependente da natureza química dos mesmos, cuja formação e concentração em OGR são variáveis e dependentes das condições de uso durante os processos de fritura. É necessária uma avaliação mais aprofundada do biodiesel obtido de OGR, cabendo inclusive o detalhamento da distribuição dos compostos polares no biodiesel, o que necessita do desenvolvimento de metodologias analíticas para esta avaliação^{47 a 50}.

Tabela 11: Condições experimentais e resultados obtidos das reações de transesterificação alcalina com OGR.

Condições experimentais				Resultados obtidos				
Exp. (a)	Acidez (b)	Metanol (mL)	Catalisador (g)	GL	GT	GC	Rendimento (%)	Acidez (c)
1	0,53	100	1,28	0,11	0,26	0,15	96,0	0,10
2	0,53	100	1,28	0,11	0,20	0,09	98,0	0,20
3	0,53	100	1,28	0,02	0,11	0,09	98,0	0,23
4	0,53	100	1,28	0,09	0,14	0,05	98,0	0,23
5	0,55	100	1,38	0,02	0,19	0,17	94,4	0,15
6	0,55	100	1,40	0	0,13	0,13	96,0	0,15
7	0,55	100	1,38	0	0,13	0,13	98,0	0,15
8	0,55	100	1,39	0,01	0,1	0,09	98,0	0,25
9	1,52	100	1,60	0,02	0,1	0,08	96,0	0,2
10	1,52	100	1,60	0,07	0,15	0,08	92,0	0,2
11	1,52	100	1,60	0,05	0,15	0,1	94,0	0,28
12	1,52	100	1,60	0,05	0,2	0,15	94,0	0,23
13	2,25	100	1,97	0,08	0,12	0,04	92,8	0,23
14	2,25	100	1,85	0,09	0,24	0,15	94,4	0,26
15	2,25	100	1,86	0,06	0,17	0,11	93,6	0,31
16	2,25	100	1,92	0,03	0,15	0,12	91,2	0,36
17	0,69	100	1,38	0,03	0,12	0,09	92,0	0,18
18	0,69	100	1,38	0,05	0,17	0,12	95,2	0,2
19	0,69	100	1,40	0	0,12	0,12	98,0	0,2
20	0,69	100	1,37	0	0,13	0,13	96,0	0,19
21	2,46	100	2,60	0,12	0,14	0,02	82,4	0,23
22	2,46	100	2,60	0,02	0,11	0,09	81,2	0,25
23	2,46	100	2,60	0,02	0,15	0,13	85,6	0,36
24	2,46	100	2,50	0,01	0,1	0,09	80,0	0,25
25	2,80	100	2,10	0,01	0,17	0,16	84,8	0,36
26	2,80	100	2,30	0,04	0,19	0,15	82,4	0,28
27	2,80	100	2,30	0,02	0,14	0,12	82,4	0,26
28	2,80	100	2,20	0,01	0,2	0,01	82,4	0,18
29	1,85	100	1,80	0,01	0,11	0,1	94,4	0,23
30	1,85	100	1,80	0,02	0,14	0,12	95,0	0,25
31	1,85	100	1,80	0,04	0,17	0,13	95,2	0,28
32	1,85	100	1,80	0,02	0,19	0,17	90,4	0,23
33	1,85	129	1,80	0,02	0,21	0,19	89,6	0,17
34	1,85	65	1,80	0,01	0,28	0,27	92,8	0,19
35 ^c	1,85	100	2,38	0,02	0,21	0,19	72,0	0,23
36 ^c	1,85	100	2,32	0,05	0,17	0,12	89,6	0,30
37 ^c	1,85	129	2,53	0,01	0,18	0,17	92,0	0,15
38 ^c	1,85	129	2,33	0	0,23	0,23	92,0	0,11
39 ^c	1,85	65	2,40	0	0,17	0,17	92,0	0,23

- (a) = Experimentos com 250 mL de OGR, tempo reacional de 60 minutos, agitação de 800 rpm e conversão por RMN ^1H acima de 96%.
- (b) = Acidez dos OGR expressa em porcentagem de ácido oléico.
- (c) = Acidez do biodiesel expressa em porcentagem de ácido oléico.
- (d) = Experimentos com KOH
- (GC = Glicerol livre, GT = Glicerol Total, GC = Glicerol combinado

4.5 Produção de Biodiesel na Indústria via Catálise Básica

2.200 L de OGR processados em batelada na usina forneceram 1700L produto final, uma perda total em volume de 22,72%, atribuída a alta acidez dos OGR tabelas 6 a 9 o que acarretou a formação de sabões com a base adicionada provocando a formação de emulsões com perda de biodiesel nas decantações da glicerina e água de lavagem. As análises realizadas com o biodiesel obtido mostraram uma baixa conversão, fato atribuído a problemas no sistema reacional, pois o equipamento apresentou problemas na agitação e recuperação do álcool.

4.5.1 Monitoramento das reações por RMN de ^1H

O biodiesel foi obtido através da reação de transesterificação na qual, ocorre a quebra das moléculas de triglicerídeos liberando glicerina como subproduto e gerando ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes de acordo com o álcool utilizado. Desta forma o espectro de RMN de ^1H do biodiesel diferencia-se do espectro do óleo de origem pelo desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogênios glicerídicos com conseqüente aparecimento do sinal éster metílico ou etílico, conforme o álcool utilizado na reação de transesterificação do óleo. A Figura 31 é mostrado um espectro de RMN de ^1H de uma amostra de óleo.

Nas figuras, 32 e 33 são mostrados os espectros de RMN de ^1H de uma amostra de biodiesel metílico e etílico respectivamente. A diferença observada entre os espectros de RMN de ^1H do óleo e dos ésteres metílicos e etílicos pode ser utilizado na determinação da conversão. A vantagem da determinação da taxa de conversão por RMN de ^1H reside na possibilidade da otimização das

condições reacionais de maneira fácil, rápida e eficaz, de forma que a implementação e a utilização de RMN de ^1H na determinação da conversão de óleo a biodiesel é de grande utilidade na avaliação dos resultados obtidos⁵¹

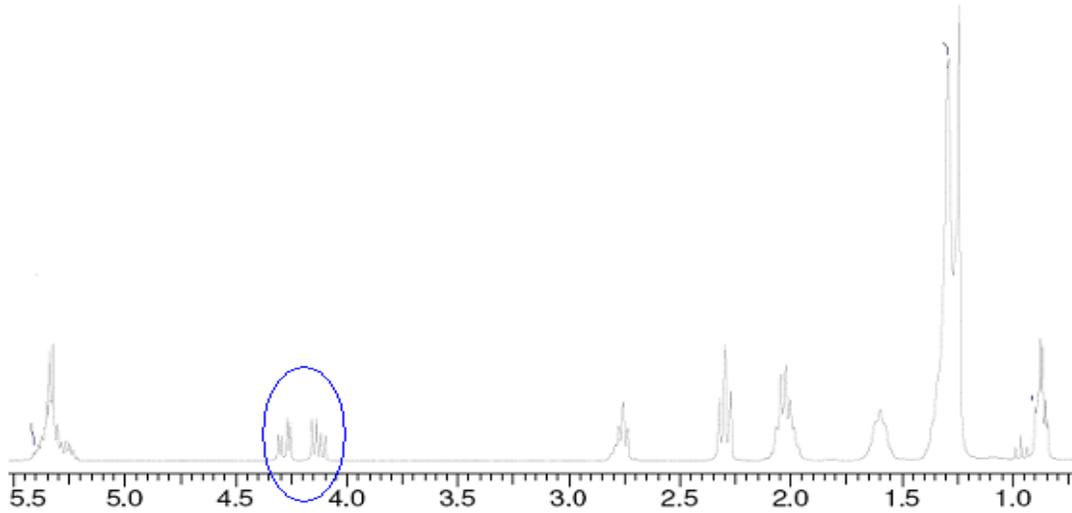


FIGURA 31: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de triglicerídeo, 29°C em CDCl_3 .

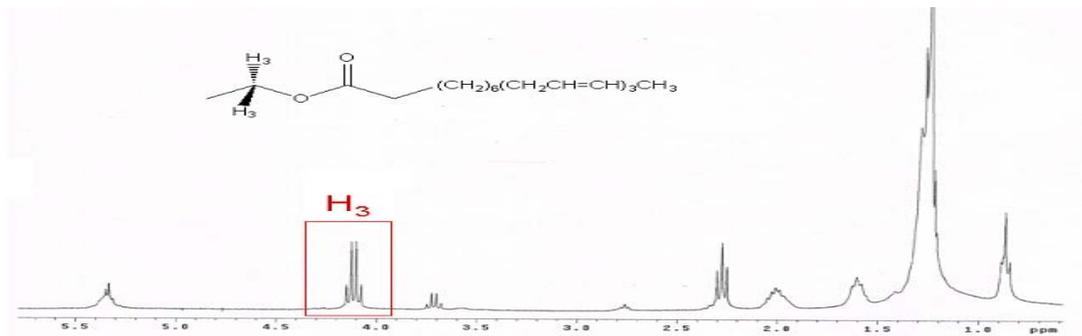


FIGURA 32: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de biodiesel etílico, 29°C em CDCl_3 .

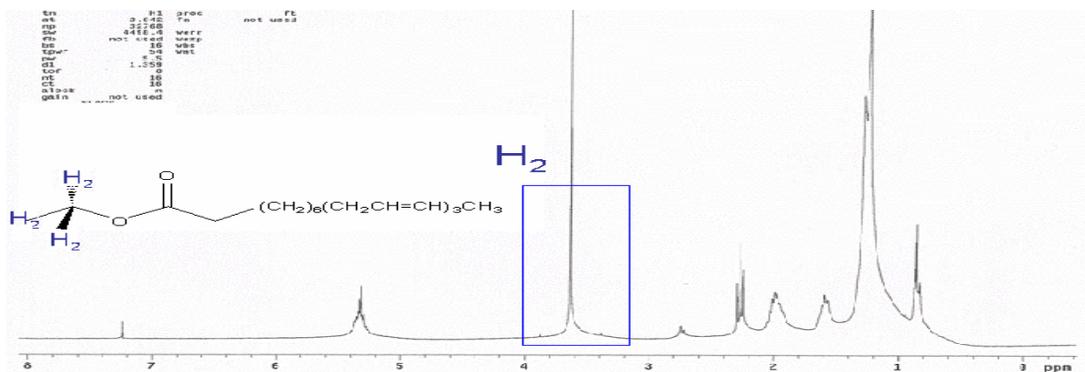


FIGURA 33: Espectro de RMN ^1H 300 MHz de biodiesel metílico, 29°C em CDCl_3 .

Para o cálculo da conversão dos OGR em biodiesel metílico foi aplicado o método descrito por KNOTHE (2000)⁵², que consiste na integração dos hidrogênios glicerídicos (H_1) e metílicos (H_2) destacados na figura.34.

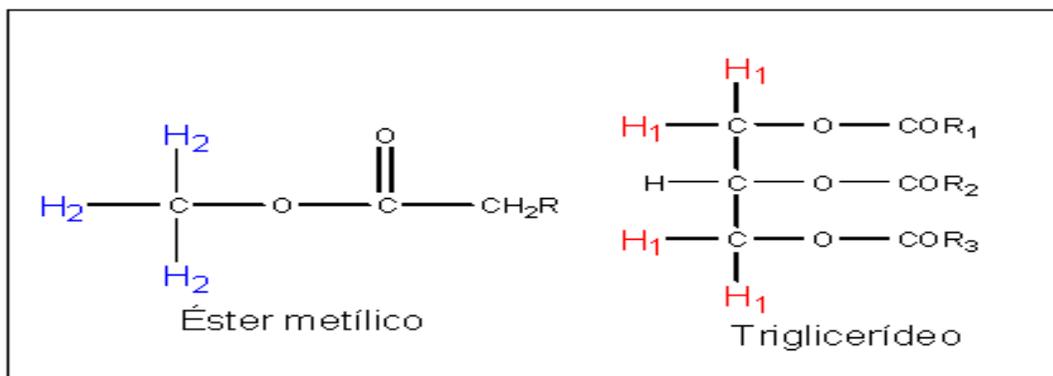


FIGURA 34: Monitoramento dos hidrogênios H_2 do éster metílico e os hidrogênios H_1 do Triglicerídeo.

As porcentagens de conversão dos OGR em ésteres metílicos foram determinada através do valor da integral dos hidrogênios do éster metílico (H_2), que aparecem aproximadamente em 3,60 ppm, e do valor da integral dos hidrogênios glicerídicos (H_1), que aparece entre 4,1 – 4,4 ppm. A figura 35 ilustra os sinais integrados para o cálculo da conversão.

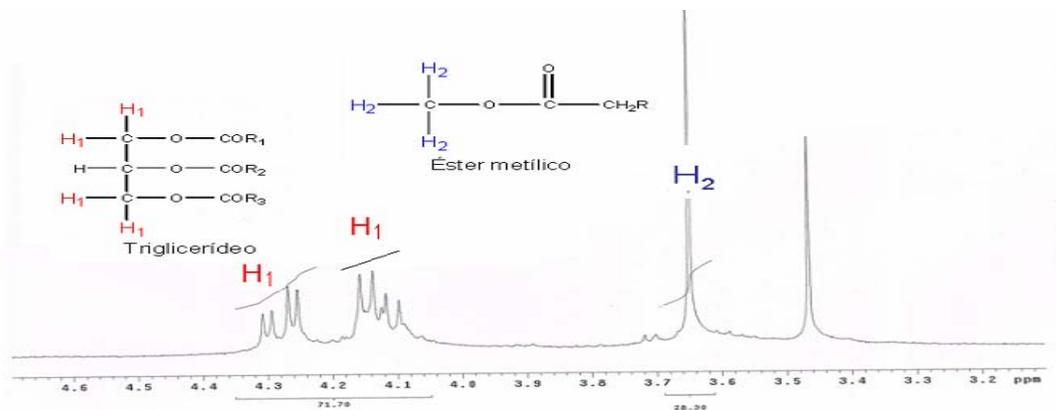


FIGURA 35: Região do espectro de RMN de ^1H que é acompanhada na conversão do triacilglicerídeo em biodiesel. A diminuição dos sinais em 4,4 -4,1 e o aumento no sinal 3,6 ocorrem pela eliminação dos hidrogênios (H_1) na forma de glicerol e o surgimento de ésteres metílicos.

Para o cálculo da conversão dos ésteres etílicos, integrou-se os sinais referentes aos hidrogênios glicerídicos (H_1) e os sinais referentes aos hidrogênios (H_3) do CH_2 do biodiesel etílicos o demonstrado na figura 36 e 37.

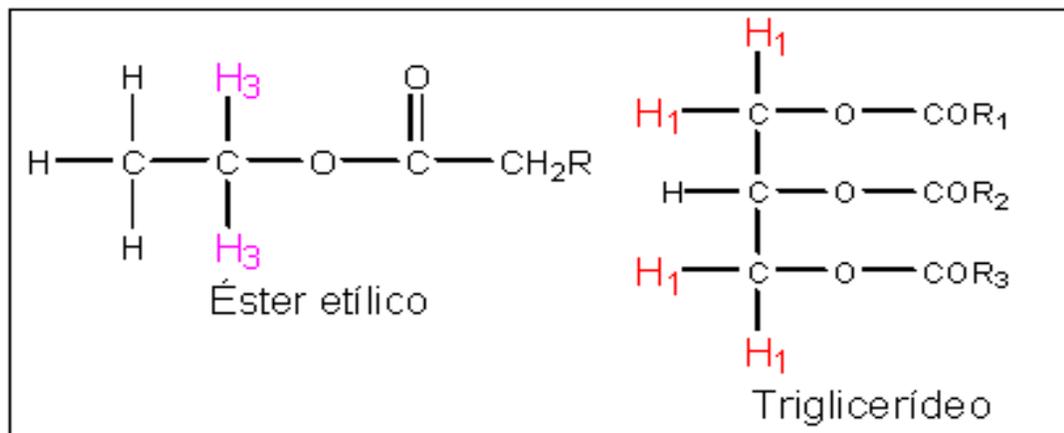


FIGURA 36: Monitoramento dos hidrogênios H_3 do éster etílico com os hidrogênios H_1 do triglicerídeo.

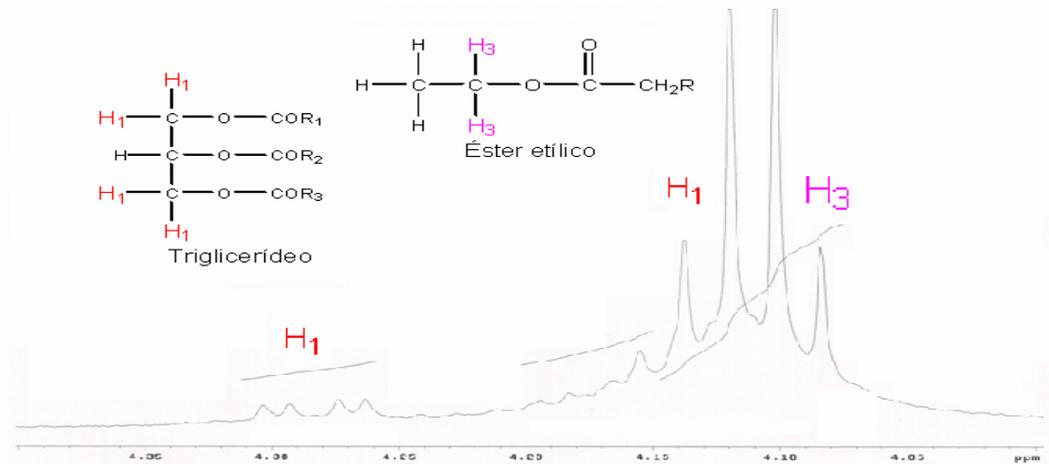


FIGURA 37: Região do espectro de RMN de ^1H que é acompanhada na conversão do triacilglicerídeo em biodiesel etílico.

4.6 Produção de Biodiesel via Catálise Ácida Induzida por Microondas

Para realizar as reações de transesterificação/esterificação induzidas por microondas foi necessário inicialmente desenvolver protótipos de reatores adaptados às microondas.

4.6.1 Desenvolvimento dos Reatores Monomodo, 5L e 100L

Foram usinadas e testadas várias configurações para os reatores monomodo (Figura 38), de 5L (Figuras 39 a 41) e de 100L, multimagnetrons, (Figuras 42 a 44) buscando otimizar o aproveitamento energético das ondas eletromagnéticas na cavidade reacional, evitar vazamentos de radiação, reagentes e finalmente melhorar a taxa de conversão dos reagentes em biodiesel. Nas configurações testadas foram estudados parâmetros como dimensões dos reatores (diâmetro e altura), posição dos magnetrons, flanges de acoplamento magnetron/reator, número de magnetrons, ou seja a potência necessária de acordo com o volume de material contido no reator, sistema de refrigeração para os magnetrons, isolamento térmico do reator, isolamento para evitar vazamento de vapores e de microondas, fixação e posicionamento dos

transformadores, diodos e capacitores, sistema de agitação e bombeamento dos reagentes para o reator e dos produtos para o processo de purificação.



FIGURA 38: Cavity Monomodo

A cavity monomodo (Figura 38) apresenta uma propagação das ondas em um único modo de propagação e a introdução dos reagentes (reator de teflon) ocorre em uma posição do guia onde o componente elétrico da onda está em posição de máximo, ou seja, numa região onde a interação onda matéria é maximizada.

O protótipo de 5L foi desenvolvido para utilizar dois magnetrons posicionados na parte inferior, uma bomba para circulação dos reagentes durante as reações e retirada dos produtos, trocador de calor posicionado na parte superior do reator e agitação mecânica (Figuras 39 e 40). As evoluções em função das necessidades durante as reações (Figura 41) incorporaram no protótipo tanques para matérias primas e produtos, funil de adição para o ácido sulfúrico, trocador de calor e tanque coletor lateral para recuperação do excesso de álcool.

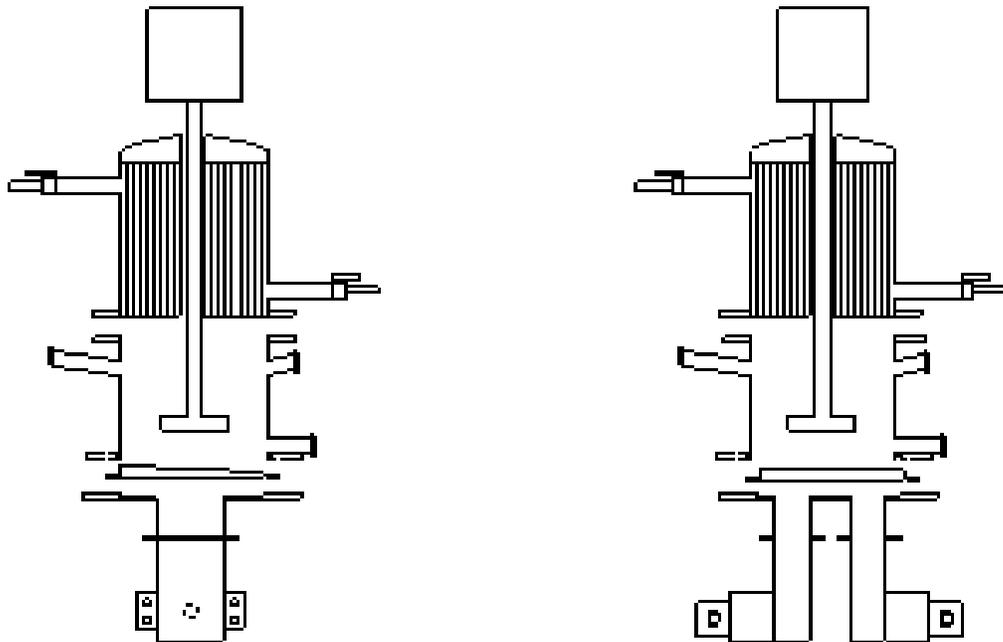


FIGURA 39: Reator de 5L com Sistema de Agitação, Refluxo e dois Magnetrons Posicionados na Parte Inferior.



FIGURA 40: Reator de 5L,
1ª Configuração.



FIGURA 41: Reator 5L,
Configuração Atual.

O protótipo de 100L possui em sua primeira configuração a introdução das ondas através da fixação dos magnetrons na tampa superior do reator, sistema de refrigeração a ar para os magnetrons, trocador de calor na lateral do reator, bomba de circulação dos reagentes e quadro de comando (Figura 42). Com a realização de testes reacionais foram necessárias modificações e a incorporação de outros componentes no protótipo, como: a introdução das ondas pela fixação dos magnetrons na parte inferior do reator e trocador de calor na tampa superior (figura 43); trocador de calor na lateral para recuperação do excesso de álcool (figura 44).



FIGURA 42: Reator de 100L,
1ª Configuração.



FIGURA 43: Reator de 100L,
2ª Configuração.



FIGURA 44: Reator de 100L Configuração Atual.

A eficiência da adaptação das microondas nas configurações testadas pode ser aferida utilizando-se os valores calculados de potência dissipada pelos geradores de microondas - magnetrons (previamente codificados) para o meio reacional, através da Equação 5 e compilados nas tabelas 12 a 17 (Anexo 2).

$$P = \frac{ma.Cp.(T - To)}{t} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: **ma**: massa da água (100 mL = 100g); **Cp**: capacidade calorífica da água (4,18 kJ /mol) **To**: temperatura inicial; **T**: temperatura registrada no termômetro; **t**: tempo de exposição às microondas em minutos.

Este parâmetro fornece o grau de adaptação dos magnetrons nas cavidades (reatores), ou seja, a eficiência de dissipação de energia das microondas para o meio reacional, pois através das características de

construção dos magnetrons sabe-se de antemão sua potência máxima de emissão (P em Watts, teórica). Para a cavidade monomodo (Tabela 12) a eficiência variou entre 51,72 e 67,40%, para os reatores de 5 e 100L (Tabelas 12 a 17) observou-se uma variação na eficiência levando em consideração o uso de mais de um magnetron simultaneamente, a posição de entrada das ondas nos reatores e o uso de agitação mecânica.

Também, estudou-se a influência do número de magnetrons e suas posições no reator com relação **ao tempo necessário para se obter determinado valor de variação na temperatura** dos reagentes acondicionados no reator. Em todos os casos a eficiência com um magnetron foi maior o que mostra que há uma interferência na propagação das ondas quando mais de um magnetron estiver emitindo, porém os melhores valores de eficiência com dois magnetrons (protótipo de 5 L) e dez magnetrons (protótipo de 100L) indicam que há uma boa adaptação das ondas nos reatores.

$$\text{Eficiência} = P \text{ obtida} / P \text{ teórica}$$

No desenvolvimento desses reatores trabalhamos com geradores de microondas utilizados em fornos domésticos. A necessidade de aperfeiçoamento das tecnologias em desenvolvimento basicamente envolve a utilização de geradores de microondas de alta potência (utilizados em sistemas industriais), incorporar dispositivos eletrônicos para monitorar as ondas que serão introduzidas nos reatores, para o acompanhamento da interação das microondas com o meio reacional, realizar medidas como a permissividade dielétrica de misturas de reagentes e produtos e desta forma definir o melhor processo a ser utilizado. Tais medidas são necessárias e importantes na determinação da melhor proporção dos reagentes e da potência utilizada (Figura 45).

A presença de moléculas de água aumenta a condutividade de um material. A variação da condutividade em função do teor de água pode ter um comportamento linear ou exponencial, dependendo das interações entre a água e o material. A presença de impurezas iônicas aumenta a condutividade do

material de maneira semelhante a soluções iônicas, quer dizer, em proporções variáveis que dependem da natureza dos íons (carga, estrutura e mobilidade).

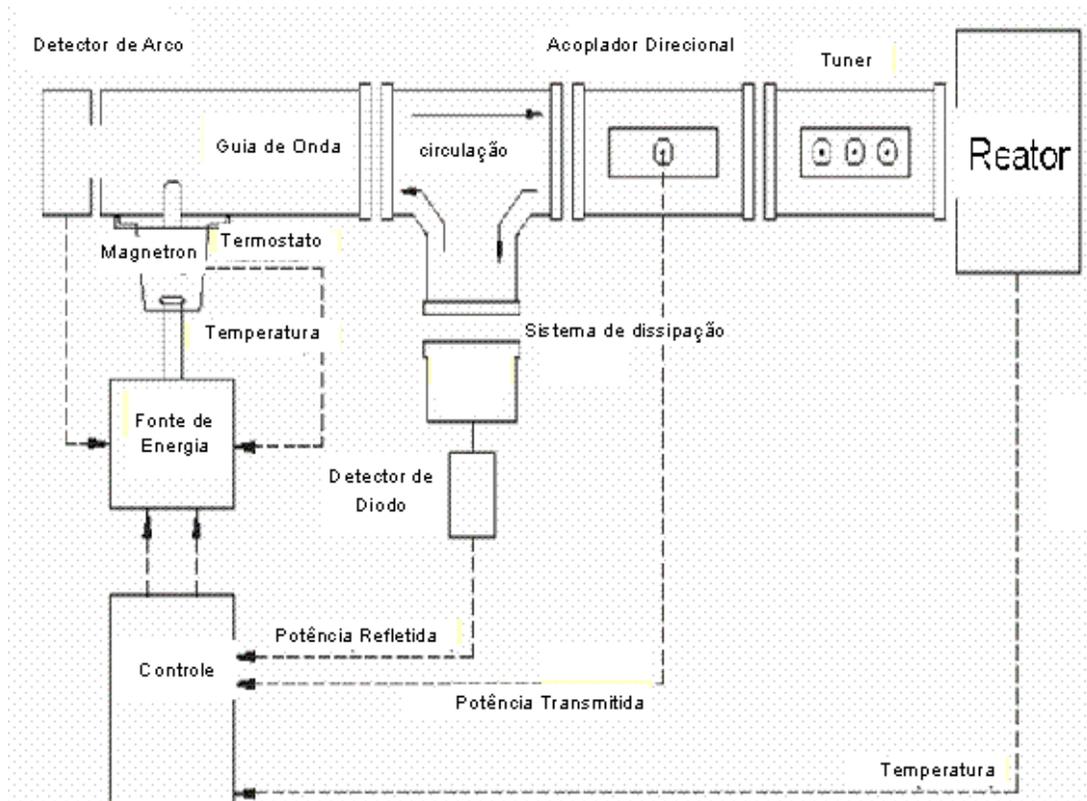


FIGURA 45: Sistema Monomagnetron Industrial.

4.6.2 Reações de Transesterificação/Esterificação com os Reatores Desenvolvidos

As reações foram realizadas em bateladas, utilizando como reagentes: álcool etílico e metílico, [OGR/óleo refinado](#) e catalisador ácido, com subsequente irradiação de energia na faixa das microondas, variando-se as condições reacionais como proporção dos reagentes, potência de irradiação, quantidade e natureza do catalisador e tempo de irradiação, visando à obtenção de uma boa conversão, bons rendimentos e um produto que atenda as especificações da [ANP \(RESOLUÇÃO 42\)](#). A glicerina e o biodiesel assim obtidos foram separados por decantação.

4.6.2.1 Experimentos com OGR realizados no reator monomodo

Na tabela 18 são apresentados os resultados dos experimentos realizados com a variação na quantidade de álcool e nos tempos de irradiação das microondas.

Tabela 18: Experimentos com OGR, variando-se volume de metanol e tempos de reação.

Exp.	OGR (mL)	Metanol (mL)	H ₂ SO ₄ (%)	Tempo reação (min)	Tempo (l) (min) ¹	Conversão (%)
1	41	11	3	08:35	3	8,70
2	41	11	3	17:11	6	28,07
3	41	11	3	34:21	12	46,22
4	41	11	3	42:57	15	58,36
5	41	9	3	08:35	3	8,70
6	41	9	3	17:11	6	37,06
7	41	9	3	25:46	9	69,01
8	41	7	3	08:35	3	29,51
9	41	7	3	17:11	6	87,08

Temperatura do banho 4°C

Tempo (l) (min)¹ = tempo de irradiação em minutos

Observando a percentagem de conversão obtida nos experimentos em que se variou o volume de metanol e o tempo de reação (figuras 46e 47) nota-se um aumento na conversão com o tempo de reação em cada proporção de metanol utilizado, mas a medida que aumentou o volume de metanol a conversão diminuiu consideravelmente. Os experimentos demonstram que o volume de metanol influenciou mais na conversão do que o tempo de reação. **Diferente do que ocorre com catalise básica e ácida em rota convencional, a produção de biodiesel com microondas a conversão foi maior com o menor volume de álcool, fato esse atribuído a alta temperatura da reação com o menor volume de**

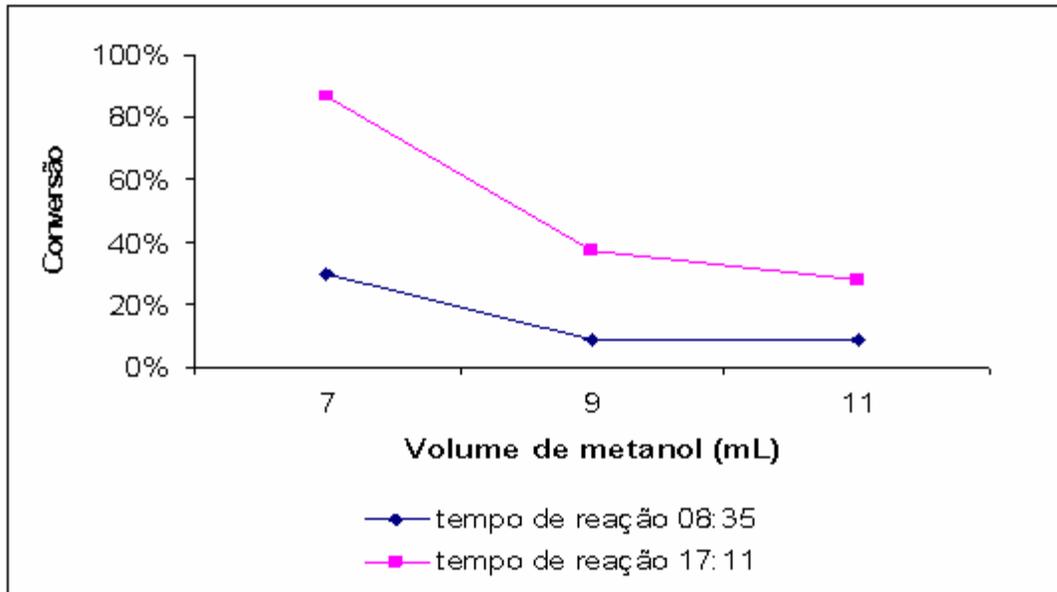


FIGURA 46: Relação da Conversão com o Volume de Metanol nas Reações de Transesterificação Catalisada por Ácido Induzida por Microondas no Reator Monomodo.

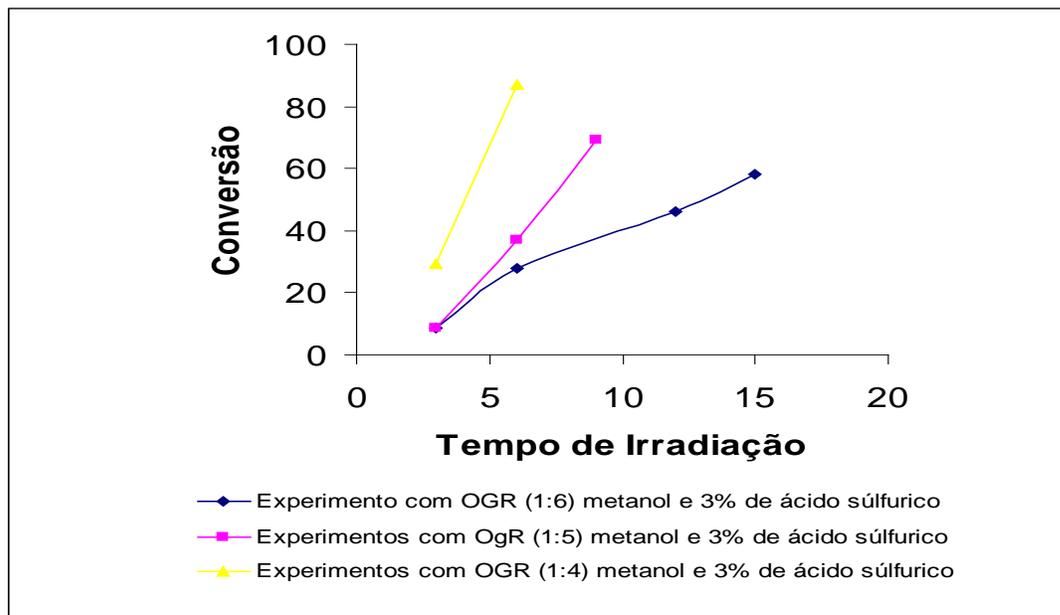


FIGURA 47: Relação da Conversão com o Tempo de Reação nas Reações de Transesterificação Catalisada por Ácido Induzida por Microondas no reator Monomodo.

4.6.2.2 Experimentos Realizados no Protótipo de 5L

Para os primeiros experimentos no protótipo de 5L foram utilizados óleos refinados e degomados a fim de evitar alguma interferência de possíveis contaminantes presentes em óleos e gorduras usados. Os óleos utilizados foram de soja, milho, babaçu e girassol.

Na tabela 19 são apresentados os percentuais de conversão com a variação da proporção etanol/óleo, percentual de ácido e ou tempos de irradiação, em experimentos realizados em uma etapa reacional.

Tabela 19: Experimentos realizados em uma etapa, variando-se volume de etanol, % de ácido, tempo de reação e tipo de óleo

EXP.	Tipo de Oleaginosa	Tempo de reação (min)	Óleo (mL)	Etanol (mL)	H ₂ SO ₄ (%)	Conversão (%)
1	Soja refinado	10	1250	500	2,0	73,1
2	Babaçu	10	1250	500	2,0	64,0
3	Milho refinado	10	1250	500	2,0	69,5
4	Girassol	10	1250	500	2,0	68,0
5	Soja refinado	30	1000	360	3,0	87,3
6	Soja refinado	30	1000	540	3,0	82,0
7	Soja refinado	30	1000	700	3,0	78,7
8	Soja refinado	30	1000	360	4,0	90,6
9	Soja refinado	30	1000	360	2,0	79,4
10	Soja refinado	20	1000	400	1,4	71,0
11	Soja refinado	20	1000	400	3,0	80,0

Nos experimentos de 1 a 4 realizados nas mesmas condições, mas com diferentes óleos, não observa-se grandes variações nos percentuais de conversão. Os plotes de volume de etanol versus os percentuais de conversão são apresentados na figura 48, onde se observa que com o aumento da proporção etanol/óleo à um decréscimo na conversão. Na figura 49, variou-se o tempo de reação, (%) de ácido e volume de etanol. Observa-se que a aumento na conversão é proporcional ao aumento na % de ácido e do tempo de reação e com uma menor dependência do volume de etanol, fato atribuído nestes casos a uma variação muito pequena na proporção óleo/etanol.

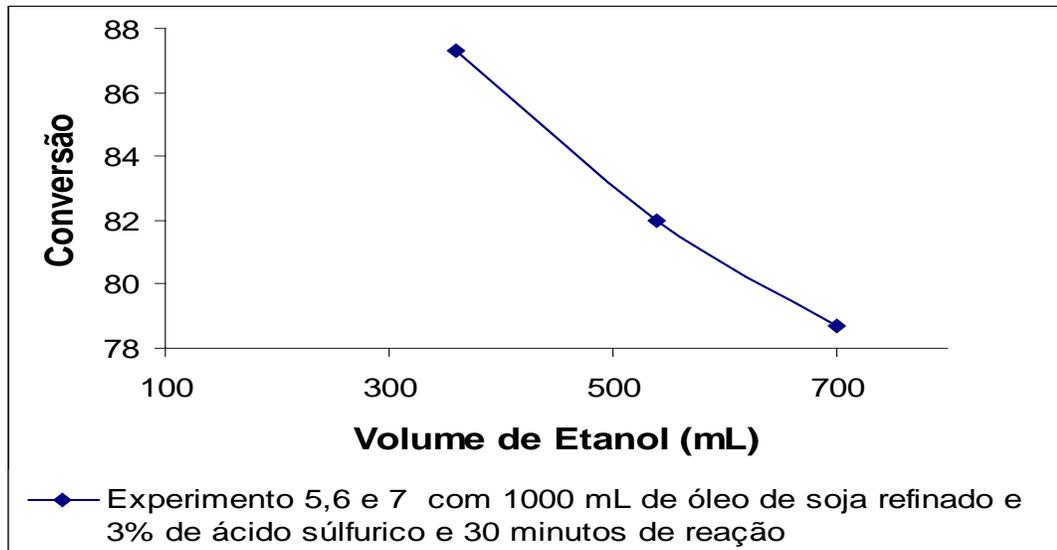


FIGURA 48: Experimentos Variando o Volume de Etanol em uma Etapa Reacional no Reator de 5L.

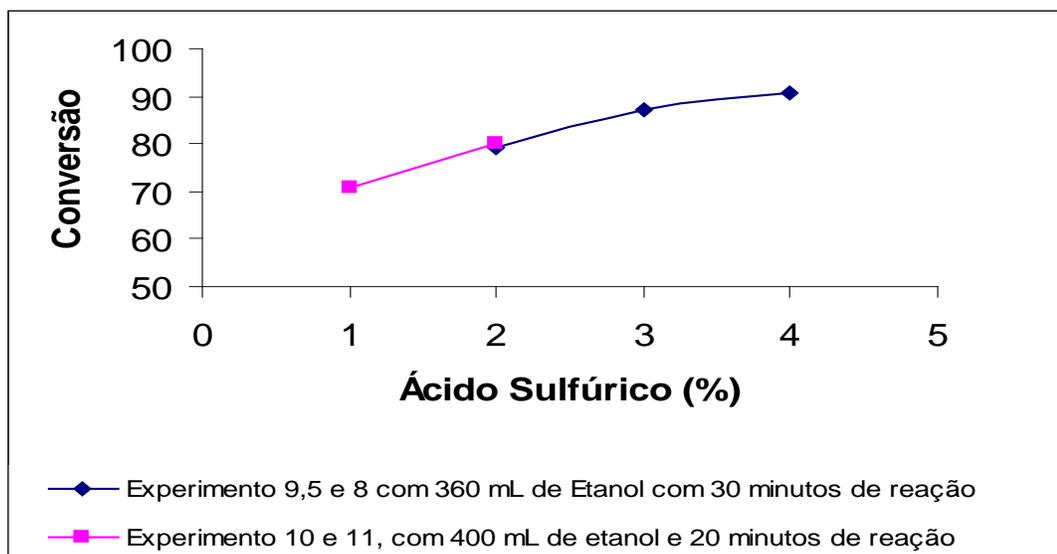


FIGURA 49: Experimentos Variando-se Tempo de Reação, Volume de Ácido e Volume de Etanol em uma Etapa Reacional no Reator de 5L.

Com o tempo de reação ocorre a formação de biodiesel e glicerina. A glicerina é pouco solúvel tanto no triglicerídeo como nos ésteres dele formado e por apresentar maior densidade decanta no reator. A medida que a glicerina é formada é protonada pelo ácido sulfúrico o qual decanta junto com ela. Com a presença da glicerina e da maior parte do ácido sulfúrico, essa região apresenta

maior permissividade dielétrica do sistema, e como os magnetrons estão posicionados na parte inferior do reator, a maior incidência de radiação é sobre a glicerina e o ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico recebendo diretamente essa radiação decompõe-se liberando SO_2 e a glicerina devido a alta temperatura nessa região queima liberando acroleína.

Os problemas enfrentados em uma etapa reacional estavam relacionados principalmente com a decantação e queima da glicerina. Entre as primeiras soluções melhorou-se o sistema de agitação, e adaptação de um sistema de circulação para melhorar a homogenização do sistema. As modificações apresentaram resultados diminuindo a queima dos produtos durante a reação, mas a partir de um determinado ponto a reação praticamente não apresentou alterações significativas na conversão. A partir desse ponto foi retirada a glicerina do sistema e realizou-se experimentos em mais de uma etapa reacional. Na tabela 20 são apresentados os percentuais de conversão com a variação da proporção álcool/óleo, percentual de ácido e ou tempos de irradiação, em experimentos realizados em várias etapas com a remoção da glicerina em cada uma delas.

Mas diferente do que acontece nas reações de transesterificação de catalise ácida e básica convencional, ao qual a retirada da glicerina desloca o equilíbrio da formação dos produtos, nas reações de microondas há outro fator determinante que é a permissividade dielétrica do meio, que na medida que a glicerina é retirada e com ela grande parte do ácido sulfúrico, esse meio já não absorve as ondas com a mesma intensidade, isso faz com que a velocidade da reação diminua, nesse momento foi adicionado álcool e ácido aumentando-se a permissividade dielétrica da solução, inicia-se assim a segunda etapa de reação. Como o volume de álcool utilizado durante as etapas foi maior do que em uma etapa reacional, adaptou-se um sistema de recuperação do álcool utilizado, ao qual voltou para a reação em etapas consecutivas. Todas as reações foram monitoradas por RMN.

TABELA 20: Experimentos realizados em etapas com óleo de Babaçu e Girassol, variando-se volume de etanol, % de ácido.

Exp.	Óleo (a)	Etapas	Etanol (mL)	H ₂ SO ₄ (%)	Tempo Reação	Conversão RMN (%)
1	Babaçu	1	3:1	1	10	59
		2	3:1	1	10	67
		3	3:1	1	10	80
2	Girassol	1	3:1	1	10	60
		2	3:1	1	10	73
		3	3:1	1	10	78
3	Babaçu	1	3:1	3	10	84
		2	3:1	1	10	93
		3	3:1	1	10	96
4	Girassol	1	3:1	3	10	72
		2	3:1	1	10	84
		3	3:1	1	10	90
5	Babaçu	1	6:1	3	10	72
		2	3:1	1	10	83
		3	3:1	1	10	88
6	Girassol	1	6:1	3	10	74
		2	3:1	1	10	82
		3	3:1	1	10	87

(a) volume de óleo 1000 mL.

Os plots de tempo de reação versus os percentuais de conversão são apresentados na figura 50, onde se observa que independente do número de etapas a conversão aumenta com o tempo de irradiação, com o percentual de ácido e com a diminuição da proporção de álcool. Os tempos reacionais menores e os maiores valores de conversão aconteceram com as menores proporções de álcool e maiores concentrações de ácido, sugerindo uma dependência maior da conversão com estes fatores

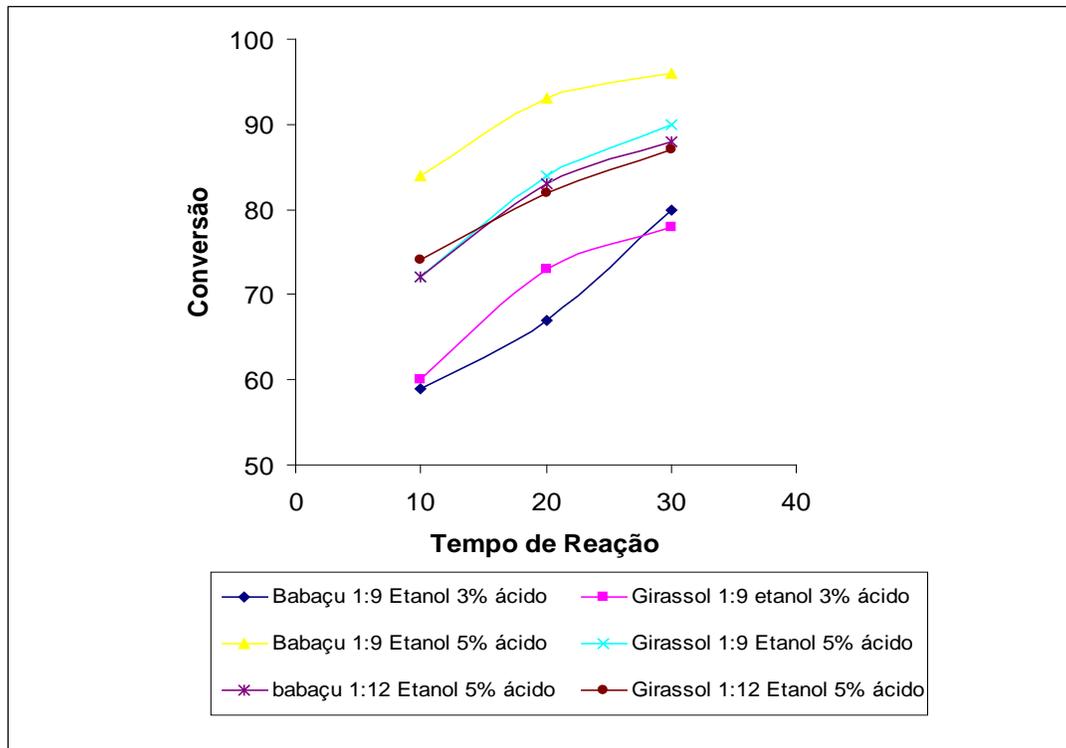


FIGURA 50: Experimentos Realizados no Reator de 5L Variando-se o Tempo de Reação, (%) de Ácido, Volume de Etanol e Tipo de Óleo em Várias Etapas.

4.6.2.3 Experimentos no reator de 100L

Na tabela 21 são apresentados os percentuais de conversão com a variação da proporção álcool:óleo, percentual de ácido, tempos de irradiação, e tipo de matéria prima utilizada, os experimentos foram realizados em uma etapas reacional no reator de 100L.

TABELA 21: Experimentos com variação na concentração de ácido sulfúrico, volume de etano, tempo de reação e tipo de óleo ou gordura.

Exp.	Oleo ou Gordura	Volume de Óleo / gordura (L)	Etanol (L)	H ₂ SO ₄ (%)	Tempo (l) (min) ¹	Conversão RMN (%)
1	Gordura ^a	60	30	2,00	60	72,00
2	Gordura ^a	60	30	3,00	60	82,00
3	Gordura ^a	60	30	3,77	60	98,00
4	Oleo de Soja	18	10	2,00	6	62,18
					12	65,21
					18	77,00
					24	85,00
					30	89,70
					36	90,80
					42	95,00
					48	98,00
5	Oleo de Girassol	25	10	2,00	8	-
					13	65,44
					16	73,35
					22	90,57

Tempo (l) (min)¹ = tempo de irradiação em minutos. ^a = gordura de frango.

O plote dos experimentos 1, 2 e 3 da tabela 21 é apresentado na figura 51, onde verifica-se um aumento na conversão com o aumento de ácido utilizado. Já os experimentos 4 e 5 estão plotados no gráfico da figura 52 onde variou-se o tempo de reação. Também observa-se um aumento na conversão com o aumento no tempo da reação

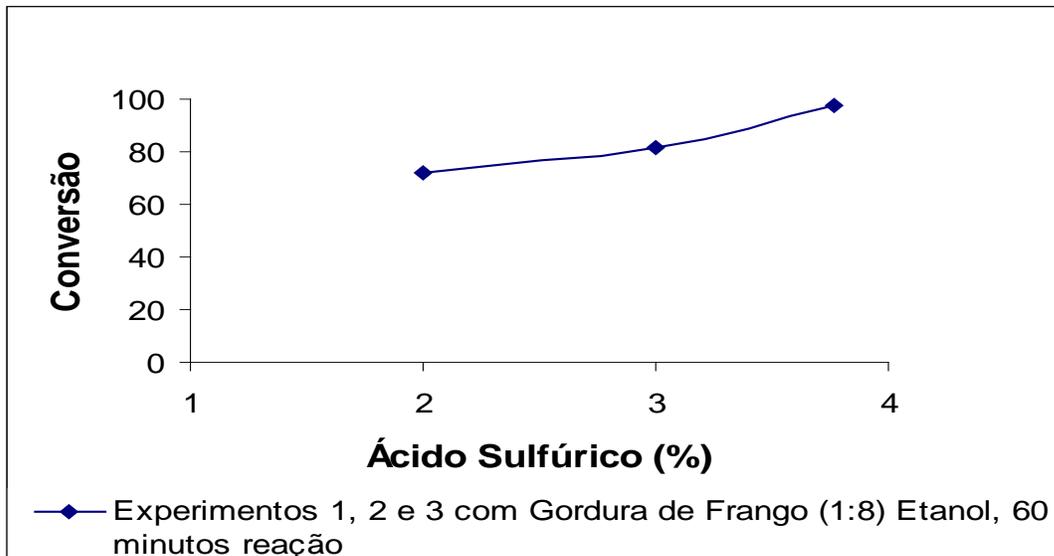


FIGURA 51: Experimentos Variando-se a Concentração de Ácido em uma Etapa Reacional no Reator de 100L.

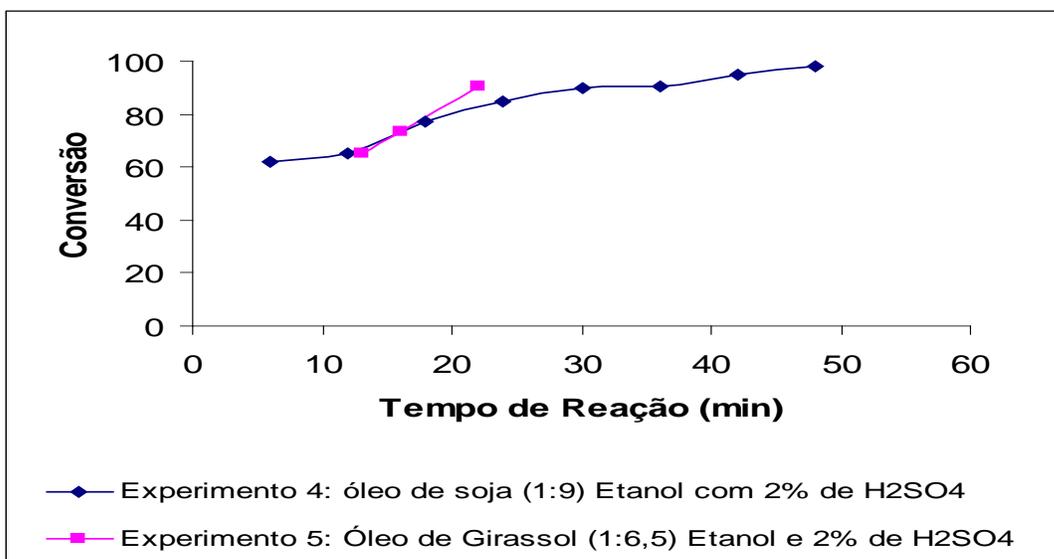


FIGURA 52: Experimentos Variando-se Tempo de Reação no Reator de 100L.

Nas figuras 51 e 52, como também observado nas figuras 47 e 48 nos reatores monomodo e de 5L há um aumento na conversão com o aumento da concentração de ácido e com o tempo de reação. Também em todos os protótipos desenvolvidos e testados observou-se uma dependência da conversão com o volume de álcool utilizado, cuja proporção varia em função do número de etapas a serem utilizadas na reação. De acordo com a equação $P = 55,63 \times 10^{-12} f \varepsilon''_{\text{eff}} E^2$ a quantidade de energia dissipada para o meio reacional é

diretamente proporcional a sua permissividade dielétrica, então o aumento da concentração do ácido e do álcool significa um aumento significativo na permissividade do meio. Como não possuímos equipamento para determinar os valores de permissividade para os diferentes meios reacionais (figura 45), determinou-se de forma aproximada estes valores utilizando a equação 6, para o início da reação e a equação 7 para o final da reação, variando-se o percentual de ácido no meio reacional, cujos resultados são apresentados na tabela 22.

$$\epsilon_{\text{solução}} = \epsilon_{\text{met}} * X_1 + \epsilon_{\text{oleo}} * X_2 + \epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} * X_3 \quad (\text{Equação 6})$$

$$\epsilon_{\text{solução}} = \epsilon_{\text{met}} X_1 + \epsilon_{\text{oleo}} X_2 + \epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} X_3 + \epsilon_{\text{glic}} X_4 + \epsilon_{\text{bio}} X_5 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde,

$\epsilon_{\text{solução}}$ = permissividade dielétrica da solução

ϵ_{met} = permissividade dielétrica do metanol

ϵ_{oleo} = permissividade dielétrica do óleo

$\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = permissividade dielétrica do ácido sulfúrico

ϵ_{glic} = permissividade dielétrica da glicerina

ϵ_{bio} = permissividade dielétrica do biodiesel

X_1 = número de mols do metanol/Número de mols da solução

X_2 = número de mols do óleo/Número de mols da solução

X_3 = número de mols do H_2SO_4 /Número de mols da solução

X_4 = número de mols do glicerina/Número de mols da solução

X_5 = número de mols do biodiesel/Número de mols da solução

TABELA 22: Permissividade Dielétrica da solução com diferentes % de ácido no início e final da reação.

Exp.(1)	% v/v H ₂ SO ₄	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	$\epsilon_{\text{solução (i)}}$	$\epsilon_{\text{solução (f)}}$	Conversão RMN
1	0,1	0,05	28,721	28,721	-
2	0,5	0,26	29,347	29,347	-
3	1,0	0,52	30,108	28,853	1,7
4	1,5	0,78	30,847	29,845	2,8
5	2,0	1,04	31,565	31,082	6,4
6	2,5	1,30	32,261	32,323	7,5
7	3,0	1,56	32,938	33,558	12,5
8	3,5	1,82	33,596	34,798	13,5
9	4,0	2,08	34,236	36,036	16,4
10	4,5	2,34	34,859	37,276	18,2
11	5,0	2,60	35,465	38,511	23,0
12	5,5	2,86	36,054	39,745	29,0

(1) Os experimentos foram realizados no reator monomodo com 60 segundos de reação, 41 mL de óleo e 11 mL de metanol.

$\epsilon_{\text{solução (i)}}$ A permissividade dielétrica da solução inicial foi calculada utilizando os seguintes valores de permissividade. (ϵ metanol = 32,63, ϵ óleo = 3,1, ϵ H₂SO₄ = 80)

$\epsilon_{\text{solução (f)}}$: A permissividade dielétrica da solução final foi calculada utilizando os seguintes valores de permissividade. (ϵ metanol = 32,63, ϵ óleo = 3,1, ϵ H₂SO₄ = 80, ϵ glicerina = 100 e ϵ bio = 0,003).

Nas figuras 53, 54 e 55 são apresentados os plotes de % de conversão versus a % de ácido, a permissividade dielétrica no início e no final da reação, respectivamente. Observa-se a existência de uma correlação linear entre a conversão e a permissividade, que é dependente de forma mais aguda da concentração do ácido, do álcool e da glicerina, devido aos seus altos valores individuais. Os valores de r entre 0,97 e 0,98 não são ótimos, pois são oriundos de valores aproximados de permissividade, mas de forma geral servem como um indicativo da correlação.

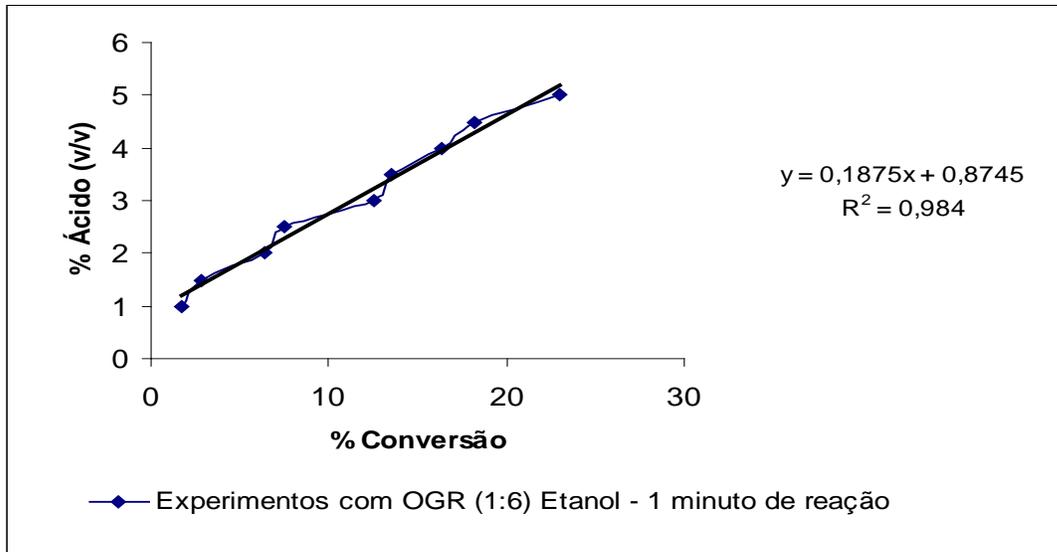


FIGURA 53: Experimentos Relacionando % de Ácido e Conversão no Reator Monomodo com OGR.

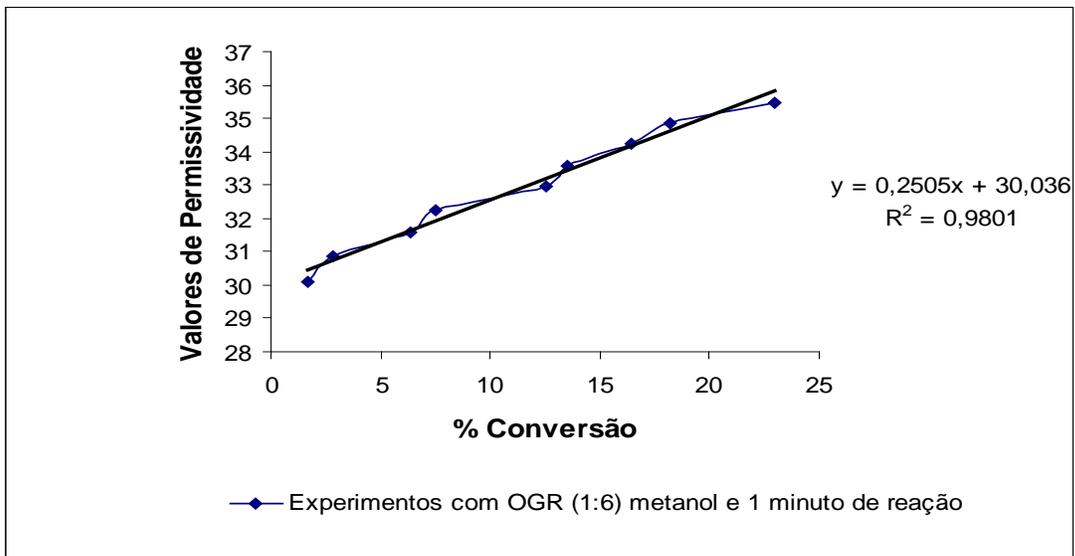


Figura 54: Relação da Permissividade Dielétrica e Conversão no Início da Reação de transesterificação no Reator Monomodo.

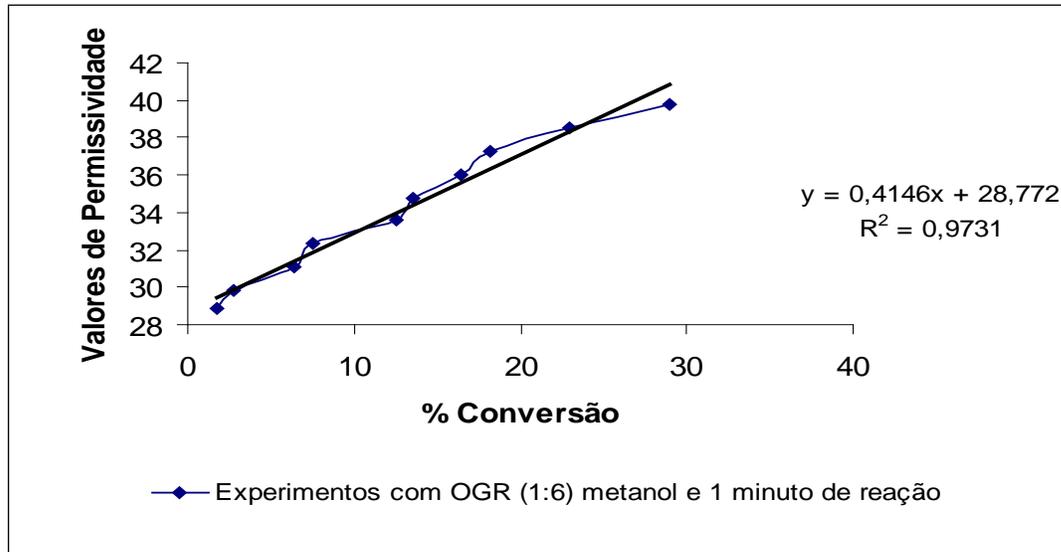


FIGURA 55: Relação da Permissividade Dielétrica e Conversão no Final da Reação de Transesterificação no Reator Monomodo.

Fica evidente então a necessidade de determinar experimentalmente de forma inequívoca os valores de permissividade durante a evolução da reação de transesterificação, para que desta forma seja possível determinar as melhores condições de processo, buscando maximizar a conversão com a diminuição do tempo de reação.

CONCLUSÕES

No sistema de coleta de OGR observou-se uma baixa frequência no descarte, entre os estabelecimentos alimentícios, dificultando-se assim uma quantificação do volume desses resíduos produzidos em Cuiabá. 95% desses resíduos eram depositados no sistema de coleta de lixo, e 5% destinados a produção de sabão. Nas análises realizadas algumas amostras apresentaram acidez próximo a 5%,. Nota-se que essa irregularidade é devido principalmente a falta de uma legislação que controle esse setor.

A produção de biodiesel com catálise básica no laboratório foi satisfatória, tendo-se conversão acima de 99%, os rendimentos variaram de 72 à 98% (v/v) e verificou-se a dependência dos rendimentos com a acidez. O aumento nos valores de acidez provoca um aumento nas perdas de biodiesel, fato que pode ser atribuído a formação de uma quantidade maior de emulsão, aumentando a presença de biodiesel na glicerina.

Na produção de biodiesel com catálise ácida induzida por radiação de microondas, tanto nos reatores monomodo, 5L e 100L, observou-se um aumento na conversão com o aumento na concentração de ácido e tempo de reação. Também em todos os protótipos desenvolvidos e testados observou-se uma relação da conversão com o volume de álcool utilizado. Assim observou-se que a conversão é dependente da permissividade dielétrica do meio reacional e que há uma correlação linear entre a conversão e a permissividade. E para se maximizar a conversão e diminuir o tempo de reação é necessário determinar os valores de permissividade durante a evolução da reação de transesterificação.

REFERÊNCIAS

- 1 - MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.
- 2 - WUST, Elisiane. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a Partir de Resíduos Gordurosos**. Blumenau: FURB, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Regional de Blumenau, 2004.
3. - CASTRO, Heizir. F.; MENDES, Adriano. A.; SANTOS, Júlio. C.; AGUIAR, Cláudio. L. **Modificação de Óleos e Gorduras por Biotransformação**. Química. Nova, Vol. 27, Nº 1, 146-156, 2004
- 4 - LAGO, R. C. A . **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras**. Rio de Janeiro: Embrapa. 1997.
- 5 - KARLESKIND, A.; **Oils and Fats: Manual**, Lavoisier Publishing: Paris, 1996, vol. 2, p. 1432-1572.
- 6 - GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. **Em Lipid Biochemistry: An Introduction**; 4th ed.; Chapman & Hall: London, 1996, p. 162-243.
- 7 - PINTO, Ellen Porto.; BORGES, Caroline Dellinghausen.; TEIXEIRA, Andréa Miranda; ZAMBIANI, Rui Carlos. **Características da Batata Frita em Óleos com Diferentes Graus de Insaturação**. B. CEPPA, Curitiba, v.21, Nº 2, p. 293 -302, jul/dez. 2003..
- 8 – SANIBAL, Elaine Abrão Assef; MANCINE FILHO, Jorge; **Alterações Físicas, Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura**. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas. 2002.
- 9 - ANS, Vanise Gião; MATTOS, Elisângela Souza; JORGE, Neuza. **Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, SP, v. 19, n. 3, p.413-419, 1999.
- 10 - BOGNÁR, A. **Estudio comparativo de la influencia de la fritura y otras técnicas de cocinado en el valor nutritivo**. Instituto de la grasa (CSIC), Sevilla, España, v. 49, n. 3-4, p. 250-260, 1998.
- 11 – JORGE, Neuza; LUNARDI, Vanessa Martins. **Influência dos Tipos de óleos e Tempos de Fritura na Perda de Umidade e Absorção de Óleo em Batatas Fritas**. Ciências e agrotecnologias, Lavras, v.29, n.3, p. 635-641, maio/junho 2005.

12 – JORGE, Neuza; JANIERI, Camila. **Avaliação do Óleo de Soja Submetido ao Processo de Fritura de Alimentos Diversos.** *Ciência em Agrotecnologias, Lavras*, v. 29. n. 5, p 1001-1007, 2005.

13 – DEL RÉ, Patrícia Vieira.; JORGE, Neuza.: **Comportamento de Óleos Vegetais em Frituras Descontínuas de Produtos Pré-fritos Congelados.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Vol. 26. Nº. 1, Campinas Jan./Mar. 2006.

14 - TWARDOWSKI PINTO.Flávia Santos - **BRT – Serviço Brasileiro de Resposta Técnica-SENAI-RS / Departamento Regional– Eng. Alimentos** 2007.

15 – FELIZARDO, Pedro Miguel Guerreiro. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura.** Departamento de Engenharia Química Lisboa, Portugal. outubro de 2003.

16 - COMISSÃO EXECUTIVA INTERMINISTERIAL (CEIB). Portal do Biodiesel. **O Biodiesel.** Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> acesso em 11 março 2008.

17 - ALMEIDA, Marcio Aurélio P.; CARDIAS, Henrique T.; PQ ALVES, Adilton C.; CARDOSO, Jesus Freitas; LOUZEIRO, Hilton Costas. **Produção de Biodiesel a Partir da Metanólise de Óleo de Babaçu com Emprego Novos Catalisadores Homogêneos Comerciais.** In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – RBTB .2006. Brasília – DF.

18 -RAMOS Luiz. Pereira; **Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária. Londrina – PR, 1999. Anais... Embrapa Soja 1999, p. 233 – 236.

19 -MARCHETTI, Ivair. **Sistema automatizado para avaliação do consumo de biodiesel em tratores agrícolas.** Cascavel: Unioeste, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2006.

20 - LIMA, Paulo César Ribeiro. **Biodiesel: Um Novo Combustível para O Brasil. Câmara dos Deputados.** Relações Internacionais. Brasília – DF, fevereiro 2005.

21 - COSTA NETO, Pedro R.; ROSSI, Luciano F.; ZAGONEL, Giuliano. F.; RAMOS, Luiz P. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras.** 1999.

22 –SUAREZ, Paulo A. Z.; MENEGHETTI, Simoni M. Plentz. **70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil,** Química Nova, vol. 30, no 8, São Paulo 2007.

23 - EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB), 2003-2007, Bruxelas – Belgium, Site last updated, February 25, 2008 <http://www.ebb-eu.org/stats.php>

24 - REVISTA BIODIESEL. Editora Letra Boreal. Número 24, janeiro de 2008, pg. 14. Monte Alto – SP. . www.revistabiodiesel.com.br . (edição impressa)

25 - DALL`OGLIO, Evandro Luiz & SOUSA Jr. Paulo Teixeira. Os Programas Brasileiros de Biocombustíveis uma Discussão Concisa. Curso MBA. 2007.

26- PARENTE, Expedito. (1980) Brazilian Patent Office PI – 8070957.

27 - RODRIGUES, Roberto (2005) **Biocombustíveis no Brasil: Passado, Presente e Futuro**. *BIODIESEL BR 2005*. Cuiabá, Maio 2005.

28 - RINALDI, Roberto; GARCIA, Camila; MARCINIUK, Letícia Ledo; ROSSI, Adriana V.; CHURCHARDT, Ulf. **Síntese de Biodiesel: uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral**. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007

29 - PRATES, Claudia Pimentel; PIEROBON, Ernesto Costa; COSTA, Ricardo Cunha. **Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil**. BNDES Setorial, *Rio de Janeiro*, n. 25, p. 39-64, mar. 2007

30 - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Biocombustíveis** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>> Acessado dia 08 maio 2008.

31 – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Disponível em: <<http://www.mme.gov.br> >Acesso em 23 junho 2008.

32 – DALL`OGLIO, Evandro Luiz.; SOUSA Jr Paulo Teixeira.: **Implantação do Biodiesel em MT**

33 – VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; *Química Orgânica: Estrutura e Função*, Bookman: Porto Alegre, 2004.

34 - SCHUCHARDT, Ulf; SERCHELI, Ricardo.; VARGAS, Rogério Matheus.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.

35 - GERIS, Regina; SANTOS, Nadia Alessandra Carmo; AMARAL, Bruno Andrade; MAIA, Isabelle Souza; CASTRO, Vinicius Dourado; CARVALHO, José Roque Mota. **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química Orgânica**. *Quimica. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007

36 – SUAREZ, Paulo A., MENEGHETTI, Simoni Plentz; MENEGHETTI, Mario R., WOLF, Carlos R.; **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica.** Quím. Nova vol.30 no.3 São Paulo May/June 2007

37 - ALVES, Melquizedeque Bento. **Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico Utilizando Catalisadores Ancorados no Líquido Lônico BMInCI4.** Brasília: UnB 2007. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.

38 - BRANCO, A.; NASATO S. D.; NASATO, COLPANI, G. L.: **Biodiesel,** Florianópolis, Fevereiro de 2007. UFSC.

39 – DALL’OGLIO, Evandro Luiz. **Reações da Hexacloroacetona com o-Diaminas Aromáticas: Efeitos de Ultra-Som e Microondas.** Florianópolis: UFSC, 2002. Tese (Pós Graduação em Química), Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

40 – RIBEIRO, Fabilene. **O Uso de Radiação de Microondas na Transesterificação/Esterificação de Óleos Vegetais/Gordura Animal para a Produção de Biodiesel.** Cuiabá: UFMT, 2004. Monografia, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, 2004.

41 – SANSEVERINO, Antonio Manzolillo. **Microondas em Síntese Orgânica.** Química Nova vol. 25 Nº 4. São Paulo. Julho 2002.

42 – SILVA, Fernando C.; FERREIRA, Vitor Ferreira; SOUZA, Maria Cecília B. V. **Adaptação de Forno de microondas doméstico para realização de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas.** Química Nova. Vol. 29. Nº2. São Paulo. Março /Abril. 2006.

43 – PEREIRA, E. J. S.; PINHO, J. T. **Forno Industrial de Microondas de 3 kW Alimentado por Magnetrons de Uso Doméstico.** Grupo de Estudos e Desenvolvimento de Alternativas Energéticas – GEDA/DEEC/CT/UFPA. (ano)

44 – METAXAS, Ricky. C.; MEREDITH, Roger. J. **Industrial Microwave heating.** London, UK: Peter Peregrinus, 1983.

45 – SALMÓRIA, Gean Vitor. **O Uso da Energia de Microondas em Reações Orgânicas.** Florianópolis: UFSC, 1996. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.

46 - DALL' OGLIO, Evandro Luiz; SOUSA JR, Paulo Teixeira; RIBEIRO, Fabilene; RODRIGUES, Vaniomar. ; VASCONCELOS, Leonardo Gomes; OLIVEIRA, Pedro César, **Determinação do Percentual de Conversão de**

Óleos e Gorduras em Biodiesel Etílico Via Ressonância Magnética Nuclear. In: Biodiesel BR 2006, Centro de Eventos do Pantanal, Cuiabá – MT, 2006.

47 – MARMESAT, Susana; RODRIGUES, Eliana.; VELASCO, Joaquín.; DOBARGANES, Carmen. **Quality of used frying fats and oils: comparison of rapid tests base don chemical and physical oil properties.** International Journal of Food Science and Technology 2007, 42, 601-608.

48 – CHOE, Eunok.; MIN, David B.: **Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. Comprehensive reviews in food science and food safety.** Vol.5, 2006. 169-186.

49 – CHOE, Eunok.; MIN, David. B. **Chemistry of Deep-Fat Frying Oils.** Journal of food science. Vol. 72, Nº 5, 2007.

50 – MÉNDEZ, M. V. Ruiz.; MARMESAT, S.; LIOTTA, A.; DOBARGANES, M. C.: **Analysis of used frying fats for the production of biodiesel.** Grasas y aceites. 2008.

ANEXO 1

Nome do Estabelecimento:

Tipo de óleo ou Gordura utilizado:

Volume de OGR Produzido Por Mês

Destino Dados a esses OGR:

ANEXO 2

Tabela 12: Aferição calorimétrica do magnetron no reator monomodo.

Exp.	P (w) Teórica	Tempo Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	800	10	26	66	30	501,60	62,70
2	800	10	27	70	30	539,22	67,40
3	800	10	28	71	30	539,22	67,40
4	800	10	27	60	30	413,80	51,72
5	800	10	28	62	30	426,36	53,29
6	800	10	28	64	30	451,44	56,43
7	800	10	24	50	50	544,31	68,03

Tabela 13: Aferição calorimétrica dos magnetrons no reator de 5L

Exp.	Agitação (rpm)	P (w) Teórica	Tempo de Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	0	1600	120	27	33	4000	837,40	52,33
2	0	1600	120	27	33	4000	837,40	52,33
3	0	1600	120	27	33	4000	837,40	52,33
4	0	800	120	27	30	4000	418,70	52,23
5	0	800	120	27	31	4000	558,26	69,78
6	0	800	120	28	31	4000	418,70	52,23
7	400	800	120	28	30	5500	383,80	47,87
8	400	1600	120	28	35	5500	1343,32	83,95
9	400	1600	120	30	34	5500	767,61	47,97
10	400	1600	120	29	32	5500	575,71	35,98
11	400	1600	120	30	34	5500	767,61	47,97
12	500	1600	60	26	28	5500	767,61	47,97
13	500	800	60	26	27	5500	383,80	47,87
14	500	800	60	27	28	5500	383,80	47,87
15	145	1600	70	26	37	1500	986,93	61,68
16	0	1600	55	27	36	1500	1027,71	64,23
17	0	1600	25	28	33	1500	1256,1	78,50
18	145	1600	30	28	34	1500	1256,1	78,50
19	145	800	25	28	31	1500	753,66	94,20
20	145	800	25	28	31	1500	753,66	94,20

Tabela 14: Aferição calorimétrica dos magnetrons no reator de 100L com 10Kg de água

Exp.	Código Magnetron	P (w) Teórica	Tempo de Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	A	800	173	33	36	10000	726,09	90,75
2	A	800	173	30	33	10000	726,09	90,75
3	A	800	173	30	33	10000	726,09	90,75
4	B	800	173	30	33	10000	726,09	90,75
5	B	800	173	30	33	10000	726,09	90,75
6	B	800	173	30	33	10000	726,09	90,75
7	C	800	173	29	32	10000	726,09	90,75
8	C	800	173	29	32	10000	726,09	90,75
9	C	800	173	31	34	10000	726,09	90,75
10	D	800	173	31	34	10000	726,09	90,75
11	D	800	173	32	35	10000	726,09	90,75
12	D	800	173	32	35	10000	726,09	90,75
13	A/C	1600	173	32	36	10000	968,09	60,50
14	A/C	1600	173	31	36	10000	1210,11	75,63
15	A/C	1600	173	32	37	10000	1210,11	75,63
16	A/D	1600	173	32	38	10000	1452,13	90,75
17	A/D	1600	173	32	38	10000	1452,13	90,75
18	A/D	1600	173	32	38	10000	1452,13	90,75
19	B/D	1600	173	32	37	10000	1210,11	75,63
20	B/D	1600	173	32	38	10000	1452,13	90,75
21	B/D	1600	173	33	38	10000	1210,11	75,63
22	B/C	1600	173	32	38	10000	1452,13	90,75
23	B/C	1600	173	33	39	10000	1452,13	90,75
24	B/C	1600	173	32	37	10000	1210,11	75,63
25	A/B/C/D	3200	173	32	43	10000	2662,25	83,19
26	A/B/C/D	3200	173	31	42	10000	2662,25	83,19
27	A/B/C/D	3200	173	30	41	10000	2662,25	83,19
28	A/B/C/D	3200	173	11	21	10000	2420,23	75,63
29	A/B/C/D	3200	173	20	31	10000	2662,25	83,19
30	A/B/C/D	3200	173	32	42	10000	2420,23	75,63

Tabela 15: Aferição calorimétrica dos magnetrons no reator de 100L com 40 Kg de água.

Exp.	Código Magnetron	P (w) Teórica	Tempo de Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	120	29	33,9	40000	5722,23	71,52
2	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	120	22,6	26,3	40000	5163,96	64,54
3	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	120	26,3	30,1	40000	5303,5	66,29
4	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	120	23,6	28	40000	6140,9	76,76
5	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	120	28	31,8	40000	5303,5	66,29

Tabela 16: Aferição calorimétrica dos magnetrons no reator de 100L com 50 Kg de água.

Exp.	Código Magnetron	P (w) Teórica	Tempo de Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	A/B/C/D	3200	900	27	36	50000	2093,5	65,42
2	E/F/G/H/I/J	4800	900	28	40	50000	2791,3	58,15
3	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	900	26	50	50000	5582,6	69,78
4	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	1800	27	75	50000	5582,6	69,78
5	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	3020	25	100	50000	5199,08	64,98

Tabela 17: Aferição calorimétrica dos magnetrons no reator de 100L com 90 Kg de água.

Exp.	Código Magnetron	P (w) Teórica	Tempo de Irradiação(s)	T inicial (°C)	T Final (°C)	m H ₂ O(g)	P(w) Obtida	Eficiência (%)
1	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	60	31	32	90000	6280,5	78,5
2	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	60	32	33	90000	6280,5	78,5
3	A/B/C/D/E/F/G/H/I/J	8000	60	37	38	90000	6280,5	78,5