



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM MEIO ÁCIDO
INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (2,45 GHz) EM REATOR DE
ESCALA PILOTO**

LEONARDO GOMES DE VASCONCELOS

**FLORIANÓPOLIS
2011**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO EM MEIO ÁCIDO
INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (2,45 GHz) EM REATOR DE
ESCALA PILOTO**

LEONARDO GOMES DE VASCONCELOS

**Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina como parte dos
requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química**

**Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Co-orientador: Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'oglio**

Florianópolis - SC
09/11/2011

**Produção de biodiesel etílico em meio ácido induzido por
micro-ondas (2,45GHz) em reator de escala piloto**

Por

Leonardo Gomes de Vasconcelos

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
orientador

Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.

Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen

Prof. Dr. Paulo Teixeira de Sousa Jr.

Florianópolis, 09 de novembro de 2011

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha mulher e companheira (“Fabiana Ferreira da Silva”) a meus filhos (“Lorena Ferreira de Vasconcelos e Leonardo Gomes de Vasconcelos Filho”); a minha mãe e pai (“Aparecida Gomes de Vasconcelos e Edmar Sodré de Vasconcelos”); a meu irmão (“Edmar Gomes de Vasconcelos”) por todo apoio necessário para essa conquista, palavras essas que jamais vão conseguir expressar a minha gratidão por todo esse apoio.

Valeuuuu!!!Muito Obrigadooouuu!!!

AGRADECIMENTOS

- A minha família em geral (pais, tios, primos, mulher, filhos, sogros, demais parentes e agregados) por todo apoio, ajuda, compreensão, participação e dedicação;
- Ao “veio”, prof. Evandro Luiz Dall’Oglio (“bob pai” e família) pela orientação, ensinamentos, paciência, correções, consideração, tratamento e catracadas;
- Ao Marcelo e Luizela Garofalo (e família) pela hospedagem, ensinamentos, apoio e tratamento (de filho) durante o minha vivência em Floripa;
- Ao Prof. Carlos Alberto Kuhnen por todos os ensinamentos prestados e correções realizadas;
- A galera da “Central”: Carlos, Pedrão, Letícia, Ewerton, Deibnasser, Ellis, Micheli, Alan, Ghieska, Keiti, Breno, Eduardo, Marcos, Augusto, Milene e Nice pelo apoio, parceria, companheirismo e ajuda.
- Ao “nono”, prof. Paulo Teixeira de Souza Júnior pelas cobranças e apoio.
- Ao Julinho (CEANC); Vaniomar (Biopar), Fabilene (Barraalcool), Vanildes e a todos os outros que eu possa ter esquecido.
- Ao meu orientador Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado pelo apoio e orientações;
- A todos os membros da banca;
- E a meus amigos em geral.

Muito Obrigado!!!

EPIGRAFE

***Para o amadurecimento use a tecnologia do BAMBU VERDE;
dobre no lombo do cidadão que um dos dois
vai amadurecer, o cidadão ou o bambu!!!***

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	29
1. INTRODUÇÃO	31
1.1 Objetivo Geral.....	33
1.2 Objetivos Específicos.....	33
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.1 O BIODIESEL.....	37
2.1.1 Biodiesel no Mundo.....	39
2.1.2 Biodiesel no Brasil.....	40
2.1.3 Normatização do Biodiesel.....	41
2.2 PROCESSOS REACIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	46
2.2.1 Esterificação.....	46
2.2.2 Transesterificação.....	54
2.2.3 Craqueamento (Pirólise).....	64
2.3 AS MICRO-ONDAS.....	65
2.3.1 História.....	65
2.3.2 Aquecimento por Micro-ondas.....	66
2.3.3 Efeitos das Micro-ondas.....	71
2.3.4 Aplicadores, Guia de Ondas e Cavidades.....	73
2.3.5 Monomodo ou Multimodo.....	75
2.3.6 Monitoramento da Temperatura em Processos Químicos com Micro-ondas.....	77
2.3.7 Algumas Aplicações de Micro-ondas em Processos de Produção de Biodiesel.....	78
2.4 CONTROLE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS.....	80
2.4.1 Conceitos.....	81
2.4.2 Instrumentação.....	89
2.4.3 Controle Clássico.....	91
2.4.4 Controle Avançado.....	92
2.4.5 Algumas aplicações de Controle em Processos de Produção de Biodiesel.....	93
MATERIAIS E MÉTODOS	97
3. MATERIAIS E MÉTODOS	99
3.1 MATERIAIS.....	99
3.2 METODOLOGIA.....	102
3.2.1 A construção do Reator de Micro-ondas Piloto (RMP).....	102
3.2.2 A Modificação do Reator de Micro-ondas Piloto (RMP).....	104

3.2.3	O Reator de Micro-ondas Piloto Modificado (RMPM).....	104
3.2.4	A adaptação Via Teste Calorimétrico.....	107
3.2.5	Processo de Produção de Biodiesel nos Reatores.....	109
3.2.6	O Monitoramento do Processo de Produção de Biodiesel nos Reatores.....	110
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	113
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
4.1	Adaptação Via Teste Calorimétrico do RMP.....	115
4.2	Adaptação Via Teste Calorimétrico do RMPM.....	117
4.3	O Monitoramento e o Processo de Produção de Biodiesel no RMP.....	122
4.4	O Monitoramento e o Processo de Produção de Biodiesel no RMPM.....	125
4.5	A Modificação do RMP.....	127
	CONCLUSÃO.....	129
5.	CONCLUSÃO.....	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
	ANEXOS.....	151
7.	ANEXOS.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Mecanismo proposto para transesterificação alcalina.	57
Figura 2:	Mecanismo proposto para transesterificação ácida.....	59
Figura 3:	Espectro eletromagnético.....	67
Figura 4:	Componentes do campo elétrico e magnético.....	68
Figura 5:	Diagrama de um Controle com Retroalimentação.....	86
Figura 6:	Diagrama de um Controle Antecipativo.....	87
Figura 7:	Diagrama de um Controle de Malha Aberta.....	88
Figura 8:	Diagrama de um Controle de Malha Fechada.....	89
Figura 9:	Reator de Micro-ondas Piloto (RMP).....	103
Figura 10:	Reator de Micro-ondas Piloto Modificado (RMPM)..	106
Figura 11:	Espectro de RMN de ¹ H do óleo de Dendê.....	111
Figura 12:	Região de mudança dos deslocamentos químicos dos hidrogênios glicerídeos num espectro de RMN ¹ H....	112
Figura 13:	Gráfico da calorimetria do RMP.....	115
Figura 14:	Gráfico da calorimetria do RMPM usando somente GMI.....	118
Figura 15:	Gráfico da calorimetria do RMPM usando GMI mais os 10 SGMD.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Especificações do Biodiesel.....	43
Tabela 2:	Propriedades Físicas de Solventes em 2,45GHz à 25°C..	70
Tabela 3:	Relação de Materiais para Experimentos.....	99
Tabela 4:	Eficiência do RMP.....	116
Tabela 5:	Eficiência do RMPM usando somente GMI.....	118
Tabela 6:	Eficiência do RMPM usando GMI mais os 10 SGMD....	121
Tabela 7:	Produção de biodiesel no RMP.....	123
Tabela 8:	Produção de biodiesel no RMPM.....	126

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	Reação de Esterificação.....	46
Equação 2:	Reação de Transesterificação.....	54
Equação 3:	Equação Geral do Craqueamento.....	64
Equação 4:	Equação da Potência Absorvida.....	107
Equação 5:	Conversão da matéria prima em biodiesel etílico....	112
Equação 6:	Equação da Eficiência da Adaptação das Micro-ondas.....	116

LISTA DE SÍMBOLOS/ABREVIATURAS

(E)	Eficiência
(P)	Controlador Proporcional
(PI)	Controlador Proporcional Integral
(PID)	Controlador Proporcional Integrativo Derivativo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos graxos livres
AIAGL	Altos índices de Ácidos Graxos livres
ANN	Redes Neurais Artificiais
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B100	Biodiesel 100%
BET	Analisador de Superfície de Catalisadores
BX	Mistura de óleo diesel/biodiesel
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
CEN	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CI	Comitê Interministerial
<i>Cutoff</i>	Faixa de corte do comprimento de onda
DAG	Diacilglicerídeos
DRX	Difração de Raio-X
EM	<i>Normalisation Européen</i>
EUA	Estados Unidos da América
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters for Diesel Engines</i>
FT-IR	Espectroscopia de Infra-vermelho com transformada de Fourier
GD	Grupo Diretor
GMI	Gerador de Micro-ondas Industrial de 3 kW

GPSEC	Cromatografia por exclusão de partículas por permeação em meio gel
GTI	Grupo de Trabalho Interministerial
Hz	Hertz
IMC	Modelo de Controle Interno
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
KGA-1b	Padrão de <i>caolins</i>
KGA-2	Padrão de <i>caolins</i>
MAG	Monoacilglicerídeos
MLR	Regressão Linear Multipla
NBB	<i>National Biodiesel Board</i>
NH ₃ -TPD	NH ₃ – Temperatura Programada de Dessorção
P _{abs}	Potência Absorvida
PCR	Regressão de Componentes Principais
PLS	Regressão Parcial de Quadrados Mínimos
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para fins carburantes
P _{TEÓRICA}	Potência Teórica
RLS	Recursivo dos Mínimos Quadrados
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMP	Reator de Micro-ondas Piloto
RMPO	Reator de Micro-ondas Piloto Otimizado
RPM	Rotações por minuto
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
S	Segundos
SGMD	Sistema de geração de micro-ondas doméstico
TAG	Triacilglicerídeos
TAM	Transesterificação assistida por micro-ondas

$\tan \delta$	Tangente de Perda
TE	<i>Transversal Electric</i>
TG/DTG	Análise de Termogravimetria por Termogravimetria Derivada
THF	Tetrahidrofurano
UNIFAC	<i>Universal Functional Activity Coefficient</i>
V	Volts
Vos	Óleos vegetais usados
β	Razão molar de ácido oleico/etanol
ϵ'	Constante dielétrica
ϵ''	Perda dielétrica
ϵ''/ϵ'	Fração da Perda dielétrica pela Constante Dielétrica

RESUMO

A busca de alternativas energéticas é foco constante na ciência. A transesterificação de óleos vegetais via micro-ondas é uma alternativa para a produção de biodiesel. Atualmente, a metodologia utilizada envolve a catálise básica com aquecimento convencional do sistema reacional, onde o principal gargalo para a produção de biodiesel etílico é o tempo reacional maior, quando comparado à transesterificação metílica, além de uma perda de ésteres pela emulsificação do sistema.

Neste contexto, foi abordada a produção de biodiesel etílico em meio ácido induzido por micro-ondas (2,45 GHz) em reator de escala piloto. Para tanto, a abordagem tratou de duas propostas de reatores do tipo batelada, com capacidade de 100 L, denominados de reator de micro-ondas piloto (RMP) e reator de micro-ondas piloto modificado (RMPM). Em ambos os casos procurou-se obter uma solução a gargalos apresentados pela tecnologia convencional, visando o trabalho com matéria graxa residual, possibilitando com isso agregar valor a este tipo de matéria prima e minimizar o impacto ambiental que o descarte inadequado desse tipo de matéria prima tem causado. Também foi foco do trabalho o avanço da tecnologia de micro-ondas para a produção de biodiesel etílico, buscando, desta forma, colaborar para a diversidade do parque tecnológico e da matriz energética nacional.

Nos reatores foram estudados parâmetros como: eficiência da adaptação das micro-ondas via testes calorimétricos, estudo processo produtivo de biodiesel etílico via transesterificação em meio ácido e o monitoramento do processo produtivo via medidas de composição por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H).

O RMP apresentou uma eficiência de adaptação da cavidade de 74,5% e um percentual de conversão de 98% para uma estequiometria de 1:8 (matéria prima:álcool) sob um percentual de catalisador de 3,77% V/V e com um tempo de emissão de 60 minutos. O RMPM apresentou uma eficiência de adaptação da cavidade de 74% e um percentual de conversão maior que 99% para uma estequiometria de 1:8 (matéria prima:álcool) sob um percentual de catalisador de 3,77% V/V e com um tempo de emissão de 70 minutos.

Palavras Chaves: Biodiesel, Micro-ondas, Transesterificação, Reatores, Catálise Ácida.

ABSTRACT

The search for energy alternatives is a constant focus in science. The transesterification of vegetable oils with microwave radiation is an alternative for the biodiesel of production. Currently, the methodology used involves basic catalysis with conventional heating of the reactional system, where the main bottleneck for the production of ethylic biodiesel is the larger reaction time when compared to the methylic transesterification route, in addition to a loss of esters by emulsification of the system.

In this context, the control and optimization of ethylic biodiesel production process with homogeneous acid catalysis induced by microwave (2.45 GHz) was addressed. By doing so, was developed and discussed two proposals for batch-type reactors, with a capacity of 100 L, called microwave pilot reactor pilot (MPR) and microwave modified pilot reactor (MMPR). Furthermore, our work attempt to find a viable alternative to work with residual grease matter, enabling it to add value to this type of raw material and to minimize the environmental impacts that improper disposition of such material has caused. The advancement of microwave technology for biodiesel ethylic production, contributing to the diversity of the national technology park and energetic matrix was also a proposal of this work.

In the reactors were studied parameters such as efficiency of the adaptation of microwave via calorimetric tests, study the production process of biodiesel via transesterification of ethyl acid and monitoring the production process through composition measurements by nuclear magnetic resonance of hydrogen (NMR of ^1H).

The MPR has presented as best result an average efficiency of adaptation of the cavity around 74.50% and a conversion percentage of 98% for a stoichiometry of 1: 8 (raw material: alcohol) under a catalytic percentage of 3.77% V/V and with a reaction time of 60 minutes. The MMPR performed as best result an average efficiency of adaptation of the cavity around 74% and a conversion percentage larger than 99% for a stoichiometry of 1: 8 (raw material: alcohol) under a catalytic percentage of 3.77% V/V and with a reaction time of 70 minutes.

Keywords: Biodiesel, Microwaves, Transesterification, Reactors and Acid catalysis.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A busca de alternativas energéticas é foco constante na ciência. Neste contexto, a transesterificação de óleos vegetais via micro-ondas é uma alternativa para a produção de biodiesel. Atualmente, a metodologia utilizada envolve a catálise básica com aquecimento convencional do sistema reacional, onde o principal gargalo para a produção de biodiesel etílico é o tempo reacional maior, quando comparado à transesterificação metálica, além de uma perda de ésteres pela emulsificação do sistema. O uso da energia de micro-ondas em Química teve início em 1.969 com processos de polimerização. Hoje, muitos são os trabalhos realizados com a aplicação de micro-ondas, por exemplo: digestão de materiais para análises, secagem de sais e reagentes sólidos, sínteses inorgânica e orgânica. Os bons resultados obtidos demonstram potencialidades e vantagens do uso de micro-ondas quando comparados a métodos convencionais. Na Química, um grande número de reações podem ser potencializadas com o uso de micro-ondas, como por exemplo: esterificações e eterificações, que podem ser realizadas até 1.240 vezes mais rapidamente sob a ação de micro-ondas.

O Grupo de Pesquisa em Química de Produtos Naturais e Novas Metodologias Sintéticas Usando Micro-ondas da Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT, Coordenado pelo Professor Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio vêm desenvolvendo pesquisas em escala de bancada e piloto, utilizando micro-ondas (2,45 GHz) para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e etanol, em meio ácido ou básico, com excelentes resultados. Tais estudos possibilitaram a solicitação de registros em escritórios de patente (PI 0403530-5, PI 0405040-1, PI 0405041-0, PI 0406113-6) no Brasil, Japão, na Europa e nos Estados Unidos.

A continuidade dos estudos na área de desenvolvimento de reatores usando micro-ondas (2,45GHz) como fonte indutora e métodos para produção de biodiesel se faz necessário como alternativa tecnológica para a produção de biodiesel etílico em escala industrial, pois, a tecnologia em questão permite a utilização da catálise ácida e a incorporação da catálise heterogênea, que possuem vantagens do ponto de vista químico, quando comparados com catálise básica via aquecimento convencional (vapor, resistência elétrica e óleo térmico), como, por exemplo: a não formação de sabões, a possibilidade de utilizar matérias primas de menor valor agregado, como óleos e gorduras residuais.

Neste contexto, foi abordado como proposta de processo, a Produção de Biodiesel Etílico em Meio Ácido Induzido por Micro-ondas (2,45 GHz) em Reator de Escala Piloto, via catálise homogênea ácida, em reator do tipo batelada, com capacidade de 100 L, como solução a gargalos apresentados pela tecnologia convencional, visando o trabalho com matéria graxa residual, possibilitando com isso agregar valor a este tipo de matéria prima e minimizar o impacto ambiental que o descarte inadequado desse tipo de matéria prima tem causado e desta forma colaborar para a diversidade do parque tecnológico e da matriz energética nacional.

O presente estudo pretende atender os seguintes objetivos:

1.1 Objetivo Geral

- Contribuir com o conhecimento dos efeitos das micro-ondas (2,45GHz) em processos químicos com ênfase na transesterificação etílica catalisada por ácido.

1.2 Objetivos Específicos

- Propor e usar um reator piloto, do tipo batelada, com capacidade de 100 L, para produção de biodiesel etílico via catálise ácida induzido por micro-ondas (2,45GHz), considerando os modos de oscilação de ondas eletromagnéticas em cavidades ressonantes;
- Realizar testes experimentais visando obter dados de eficiência de adaptação das micro-ondas no reator proposto via dados calorimétricos;
- Estudar e otimizar a catálise ácida, usando ácido sulfúrico como catalisador para o processo de transesterificação etílica para produção de biodiesel em reator induzido por micro-ondas (2,45GHz);
- Estudar e otimizar a razão molar entre óleo/etanol/ácido via medidas de conversão por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) visando obter uma maior conversão da matéria prima em biodiesel.

***REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA***

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O BIODIESEL

O Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, tais como, a esterificação ou transesterificação por diversas rotas catalíticas. Pode ser produzido a partir de gorduras animais (ex. bovina, suína, etc.), de óleos vegetais e de microalgas (onde pesquisas apresentam alta produtividade, porém, altos custos de produção) existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras. Em processos de esterificação e transesterificação se faz necessário o uso de álcool como reagente, sendo os mais usados: metanol e etanol devido sua reatividade. 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. (Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel - CEIB, 2010).

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. (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da Resolução Nº 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

define o Biodiesel (B100) como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução. Ela estabelece como “BX” a mistura de óleo diesel/biodiesel e “X” como o volume percentual de biodiesel adicionado ao diesel que deverá atender a regulamentação vigente. Em todo o Brasil, desde 1º de janeiro de 2010 o percentual de biodiesel adicionado ao diesel é de 5% em volume (B5). (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

Segundo a *National Biodiesel Board (NBB)* o Biodiesel é um combustível composto de mono-alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100, e que cumpram os requisitos da norma *ASTM D 6751*. (National Biodiesel Board, 2011).

A importância do biodiesel para o Brasil provém principalmente dos argumentos: (1) ser uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo, ajudando a diversificar a matriz energética brasileira; (2) ser um componente obrigatório no curto/médio prazo na composição do óleo diesel comercializado no território nacional; (3) criar um novo mercado para as oleaginosas, possibilitando a geração de novos empregos em regiões carentes do país e aumentando seu valor agregado com a sua transformação em biodiesel; (4) proporcionar uma perspectiva de redução da emissão de poluentes e uma alternativa para exportação de créditos de carbono relativos ao Protocolo de Kyoto, contribuindo para uma melhoria no meio ambiente. (LEIRAS, 2006).

2.1.1 Biodiesel no Mundo

A utilização de óleos vegetais como combustível, em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Em 1900, *Rudolf Diesel* (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, utilizou óleo de amendoim para demonstrar seu invento em Paris. (RABELO, 2001).

A produção de biodiesel vem alcançando seu espaço, principalmente na Europa, onde sua utilização na forma pura (B100) tem sido viabilizada. Na Alemanha, a flexibilidade da produção é visível, com plantas industriais que variam em capacidade produtiva de 2 mil a 120 mil toneladas anuais, permitindo aos empreendedores diversas opções de investimentos como: projetos industriais de pequena, média e grandes escalas (TEIXEIRA, 2005).

No mundo multiplicam-se as iniciativas de utilização de óleos vegetais transesterificados como combustível ecológico auto-sustentável, ou renovável. Na Europa existe a possibilidade de se encontrar biodiesel nas bombas em postos de abastecimento comuns. Na Alemanha, o biodiesel é 12 % mais barato que o diesel comum, demonstrando uma forma de incentivo ao uso. Nos Estados Unidos, mais de 200 frotas rodam com biodiesel (SWCHARTZ, NORRGARD, CHRISTENSEN, & HEARLE, 2005).

Segundo VERHAEVEN, PELKMANS, & GOVAERTS (2005), em 2003 a União Européia adotou uma diretiva para promover os biocombustíveis para transporte. Esta diretiva estabelece objetivos para os membros de cada região da comunidade, iniciando com uma proporção de 2 % de biocombustíveis para transporte em 2005 chegando a 5,75 % em 2010. Os autores informam que os combustíveis com o maior potencial de mercado na Europa são o álcool e o biodiesel. Logo,

com a alta participação de veículos diesel na frota européia, o biodiesel se torna a alternativa com melhor propensão ao sucesso.

2.1.2 Biodiesel no Brasil

O decreto presidencial de 2 de julho de 2003 instituiu o Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) composto por representantes de diferentes órgãos governamentais, a fim de se estudar a viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel como fonte alternativa de energia. (BRASIL, 2003).

Embora o desenvolvimento de combustíveis alternativos no Brasil date o início do século passado, um apoio efetivo para pesquisas em biodiesel somente ocorreu na década de 1960 (DALL'OGGIO & SOUSA Jr., 2007).

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 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 (SUAREZ, MENEGHETTI, MENEGHETTI, & WOLF, 2007).

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. Um Grupo Diretor (GD) subordinado ao Ministro de Minas e Energia foi criado e em 2004, este grupo 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 prática (DALL'OGGIO & SOUSA Jr., 2007).

2.1.3 Normatização do Biodiesel

O biodiesel assim como os demais combustíveis segue normatizações, que podem variar de região para região, visando garantir a sua qualidade e funcionamento como combustível em motores ciclo-diesel. As especificações e procedimentos analíticos para a monitoria e determinação da qualidade do biodiesel baseiam-se em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, da *International Organization for Standardization (ISO)* e do *Comité Européen de Normalisation (CEN)*. No Brasil, as especificações foram editadas pela ANP que regula os padrões e procedimentos (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010).

Dentre as normas que regulam os padrões, os parâmetros e os procedimentos de controle de qualidade do Biodiesel temos:

- ***BS EN 14214 – Automotive Fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods -***

Este padrão Europeu especifica parâmetros e métodos testes

para comércio e transporte de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME), para ser usado como combustível automotivo para motores diesel em 100% de concentração, ou quando estender para combustível automotivo para motores diesel de acordo com os parâmetros da EN 590. Na concentração 100% este é aplicado como combustível e é destinado para veículos com motor diesel ou posteriormente adaptado para funcionar com 100% de FAME (European Biodiesel Standard, 2002).

- ***ASTM D 6751 – Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*** - este padrão Americano fornece parâmetros e métodos de análises para determinação da qualidade do Biodiesel (American Society for Testing and Materials).
- ***Resolução ANP N° 07, de 19/03/2008 – DOU 20/03/2008*** – estabelece o Regulamento Técnico ANP e a especificação do Biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

A **Tabela 1** mostra os parâmetros e especificações do Biodiesel de origem nacional ou estrangeira na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor (Resolução ANP N° 07, de 19/03/2008), e em misturas específicas autorizadas pela ANP, assim como os métodos normatizados para tal obtenção. Na tabela o LII significa límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio e o Anotar significa que o valor obtido na análise deve ser apenas informado.

Tabela 1: Especificações do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	FAIXA	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	Kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/Kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/Kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mínimo	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mínimo	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	15586	4530	-

Cinzas sulfatadas, máximo	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máximo	mg/Kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máximo	mg/Kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máximo	mg/Kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máximo	mg/Kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3 h à 50 °C, máximo	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máximo	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máximo	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104

Glicerol livre, máximo	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máximo	% massa	0,25	15344 -	6584	EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	EN 14105
Metanol ou Etanol, máximo	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100 g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação à 110 °C, mínimo	H	6	-	-	EN 14112

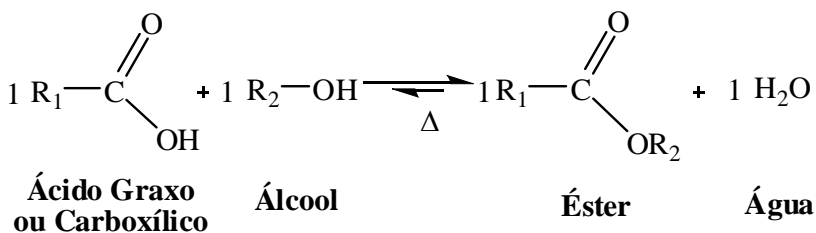
Fonte: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2010.

2.2 PROCESSOS REACIONAIS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O Biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido por processos de esterificação e transesterificação (mais usado industrialmente) por diferentes rotas catalíticas. Outra forma de obter biocombustíveis é o craqueamento catalítico, porém o produto obtido por esse processo não se enquadra na definição de biodiesel e, portanto não é considerado, mas será abordado nesse estudo como base de comparação e diferenciação dos processos de obtenção de Biodiesel.

2.2.1 Esterificação

A esterificação para produção de biodiesel consiste na reação de um ácido orgânico com um álcool (normalmente álcoois primários de cadeia curta e usualmente metanol ou etanol, por apresentarem velocidade reacionais maiores), numa estequiometria de 1:1 (normalmente um excesso de álcool é usado, visando um maior deslocamento do equilíbrio para produto), na presença ou não de catalisador. Esse processo gera como únicos produtos, ésteres de ácidos graxos e água, conforme representa na **Equação 1** (POUSA, 2007).



Equação 1: Reação de Esterificação

Em processos reacionais de esterificação direta catalisadores do tipo ácidos de Brønsted são os mais utilizados industrialmente, dentre eles o mais empregado é o ácido sulfúrico, mas também são empregados: ácido clorídrico, ácidos sulfônicos dissolvidos, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, misturas desses catalisadores, assim como resinas orgânicas contendo grupos sulfônicos ácidos (POUSA, 2007; HOYDONCKX, VOS, CHAVAN, & JACOBS, 2004).

Alguns catalisadores do tipo ácido de Brønsted têm sido desenvolvidos com o objetivo de realizar reações de esterificação com quantidades equimolares de reagentes, em baixas temperaturas, condições reacionais mais brandas, de fácil remoção e reutilização. O Trifalato de difenilamônio, por exemplo, é eficaz para esterificações de misturas de ácido graxo:álcool (1:1) à 110 °C sem que haja a necessidade de agentes desidratantes ou remoção azeotrópica de água (POUSA, 2007; OTERA, 2001; WAKASUGI, MISAKI, YAMADA, & TANABE, 2000).

Alguns catalisadores do tipo ácidos de Lewis são preferíveis em processos de esterificação quando comparados aos ácidos de Brønsted, por diversas razões, tais como: evitam a desidratação do álcool ou racemização pelo ácido de Brønsted ou por criarem condições que sejam compatíveis a grupos do tipo ácidos lábeis. Entretanto, a distinção entre ácidos de Lewis e Brønsted é freqüentemente imprecisa em uma reação que produz água. Grupos do tipo ácidos de Lewis contendo titânio [(TiCl₄, TiCl₂(ClO₄)₂, TiCl(OTf)₃, alcóxidos de titânio e complexos peróxi-titânio] e estanho (Me₂SnCl₂, Ph₂SnCl₂, n-Bu₂SnO e tetraorganodistanoxanas 1,3 - dissustituídas) apresentaram atividades excelentes para processos de esterificação (KUMAR &

CHATTOPADHYAY, 1987; OTERA, DAN-OH, & NOZAKI, 1991; POUSA, 2007).

Algumas zeólitas do tipo H-Y modificada, H-Beta e H-ZSM-5 foram utilizadas como catalisadores em reações de esterificação e apresentaram aumento de 1 a 4% no rendimento dessas reações quando comparados com o rendimento da reação não catalisada (KISS, OMOTA, DIMIAN, & ROTHENBERG, 2006; POUSA, 2007). O uso de pentóxido de nióbio como catalisador heterogêneo em reações de esterificação é reportado na literatura (POUSA, 2007).

PARK, WANG, KIM, & LEE (2010), visando maximizar a produção de biodiesel a partir de emulsões de sabão de soja, estudaram os efeitos da água sobre a esterificação de óleos com altos teores de ácidos graxos livres. Ácidos oléicos e óleos com altos índices de ácidos graxos livres (AIAGL) foram esterificados por reação com metanol na presença de *Amberlyst-15* como catalisador heterogêneo ou ácido sulfúrico como catalisador homogêneo. O rendimento de éster metílico de ácido graxo (*FAME*) foi estudado para proporções molares de óleo:metanol de 1:3 e 1:6 e temperaturas de reação de 60 e 80 °C. A taxa de esterificação de ácido oléico diminuiu significativamente aumentando o teor de água inicial em até 20% do óleo. A atividade de *Amberlyst-15* diminuiu mais rapidamente do que a do ácido sulfúrico, devido a ocupação direta dos sítios ácidos pela água. Esterificação com ácido sulfúrico não foi afetada pela água até que houve uma adição de água de 5% na proporção molar 1:6 de óleo para metanol. O conteúdo de *FAME* preparados a partir emulsão de sabão de AIAGL aumentou rapidamente para os primeiros 30 minutos de esterificação. Após a marca de 30 minutos, a taxa de produção *FAME* diminuiu

significativamente devido ao acúmulo de água. Quando metanol e *Amberlyst-15* foram removidos após 30 minutos de esterificação e adicionados metanol e catalisador (novos), o tempo necessário para atingir o conteúdo FAME 85% foi reduzido de 6 h para 1,8 h.

ALENEZI, LEEKE, WINTERBOTTOM, SANTOS, & KHAN (2010), estudaram a esterificação não-catalítica de ácidos graxos livres (AGL) com metanol supercrítico sob condições de reação de 250 a 320 °C à 10 MPa. Um programa experimental detalhado foi estabelecido para investigar a influência da temperatura, da velocidade de agitação e da relação molar de metanol/AGL na alimentação em um recipiente de reação do tipo batelada. Os produtos de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) com metanol supercrítico são ésteres metílicos de ácidos graxos (*FAME*) e água. Foi observado um aumento de rendimento de *FAME* com o aumento da temperatura, e com um aumento na razão molar de metanol/AGL. A taxa de produção de *FAME* não foi afetada por agitação maior que 850 RPM. As constantes de velocidade e energia de ativação foram numericamente avaliadas através da resolução de uma equação diferencial ordinária que descreve a cinética da reação. O modelo cinético proposto mostra uma reação reversível de segunda ordem e representando todos os dados experimentais de forma satisfatória, proporcionando uma compreensão mais profunda da cinética da reação.

PARK, et al. (2010), estudaram aplicações de zircônia óxido de tungstênio, sulfatados de zircônia e *Amberlyst-15* como catalisadores para a conversão de óleos vegetais usados (VOs) em ésteres metílicos de ácidos graxos (*FAMEs*). Dentre eles, a zircônia óxido de tungstênio foi um catalisador heterogêneo promissor para a produção de biodiesel a

partir de óleos vegetais usados, devido sua alta atividade na conversão (mais de 93%) e devido a não lixiviação do WO_3 na reação de esterificação. As condições de reação foram otimizados através de parâmetros de reação como: a temperatura de reação, velocidade de agitação, lixiviação de WO_3 por ZrO_3 e tempo de reação. O catalisador foi caracterizado por BET, DRX, FT-IR, e NH_3 -TPD. Com o aumento da carga de WO_3 por lixiviação com ZrO_2 , a fase triclínica de WO_3 aumentou e a fase tetragonal da zircônia foi claramente gerada. O aumento da concentração do ácido de 20% em peso do catalisador zircônia óxido tungstênio foi confirmado por análise de TPD- NH_3 e os resultados foram correlacionados com a maior atividade catalítica da reação de esterificação.

MAHMUD, SOFINSKI, NELSON, SIDHU, & ADESINA (2010), estudaram a esterificação etílica, catalisada por lipase, de ácidos oléicos em um reator de batelada em temperaturas entre 298 e 338 K usando uma ampla variação na taxa de reagentes, β ($0 < \beta < 2$). Todas as corridas cinéticas foram realizadas em condições de limitações de transporte insignificante. O comportamento senoidal evidenciado pela curva da taxa inicial da concentração do substrato sugere uma natureza alostérica do suporte acrílico da *Aspergillus lipase*, e portanto, os dados foram descritos por um modelo cinético de *Menten non-Michaelis*. O coeficiente de ligação associado ao ácido oléico e a constante de inibição do etanol foram obtidos como: 2.382 e 1.643 mmol/L, respectivamente. O efeito alostérico foi atribuído a mudança conformacional do sítio da enzima ocasionado pela presença de vestígios de água formados nos primeiros minutos da reação. De fato, o perfil transiente da água em diferentes concentrações revelou valores de

β que ultrapassaram a concentração inicial da água antes do relaxamento para um valor de equilíbrio final de cerca de 6 h. A aparente ultrapassagem da concentração inicial aumentou com a diminuição de β . A concentração de água é sintomática em dois processos de interação de primeira ordem: o alimentado por uma entrada de auto-propagação consistente com a proposição de duas enzimas com simetria de estado concertada e o de comportamento não-linear *feedback* auto-regulador. A taxa da temperatura sobrescrita mostra uma temperatura máxima por volta de 318 K, sugerindo a desnaturação de proteínas acima desta temperatura. Mesmo assim, um ajuste da taxa de dados obtidos entre 298-318K deu uma energia de ativação de 22,4 kJ/mol, típico de muitas reações enzimáticas. Espectros FTIR dos catalisadores apresentaram bandas em 1.723,23 e 1.666,12 cm^{-1} atribuído a grupos COO^- e NH_2^+ , respectivamente, para as espécies iniciais e usadas. Medições de BET (usando o *BET flow method on a Micrometrics Autochem 2910*), no entanto, revelou uma queda significativa na área de superfície entre os catalisadores inicial (165 m^2/g) e usados (5-20 m^2/g). Isto foi atribuído ao bloqueio dos poros da enzima imobilizada pelo complexo relativamente grande do oléico-acil-lipase após a reação.

SANTOS, MALVEIRA, CRUZ, & FERNANDES (2010), avaliaram a produção de ésteres metílicos a partir de óleo de *Oreochromis niloticus* (tilápia do Nilo) e metanol. A reação foi realizada com a aplicação de ultra-som de baixa frequência e de alta intensidade (40 kHz), sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada para avaliar a influência da relação molar óleo:álcool, a concentração de catalisador (ácido sulfúrico) e a temperatura sobre o rendimento de óleo de

Oreochromis niloticus em ésteres metílicos. A análise das condições de operação por RSM mostrou que a condição de operação mais importante, capaz de afetar a reação, é a razão molar de álcool/AGL (ácido graxo livre). O maior rendimento observado foi de 98,2% após 90 minutos de reação. A condição operacional ideal foi obtida aplicando uma relação molar de óleo:álcool de 1:9 e uma concentração do catalisador de 2,0% massa/massa e temperatura de 30 °C.

NASCIMENTO, ANGÉLICA, COSTA, ZAIMAN, & ROCHA FILHO (2011), estudaram os catalisadores para a esterificação de ácido oléico com metanol, preparados a partir de dois caulins da Amazônia (*Century* e *flint*) e dois padrões de *caulins* (KGA-1b e KGA-2) que foram tratados termicamente a 950 °C e lixiviados com solução de ácido sulfúrico 4 M. As amostras de *metakaolin* ativadas foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção-dessorção com N₂, estudos de adsorção usando piridina por TG/DTG e análise de FTIR. O *metakaolin* lixiviado preparado a partir de *Century* apresentou: um menor teor de Al (alumínio), um maior número de sítios ácidos (250,5 μmolPy/g) e ofereceu maiores valores de conversão. As influências de parâmetros de reação, como temperatura e tempo, também foram investigados. Baseado nos resultados catalíticos, o *kaolin* mostrou ser uma matéria-prima promissora para a produção de novos catalisadores ácidos sólidos para a esterificação de ácidos graxos livres (AGL).

VOLL, SILVA, ROSSI, GUIRARDELLO, OLIVEIRA, & CARDOZO-FILHO (2011) em seu trabalho, relatam uma análise termodinâmica da reação de esterificação de ácidos graxos sob baixa pressão, realizando uma minimização da energia livre de Gibbs, através

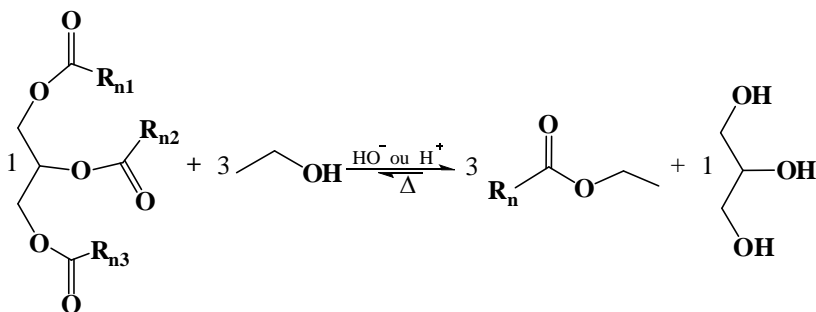
dos modelos termodinâmicos de UNIFAC e Wilson modificada por uma programação não-linear dos modelos. A metodologia empregada é mostrada para reproduzir as investigações mais relevantes envolvendo estudos experimentais e análise termodinâmica.

FARAG, EL-MAGHRABY, & TAH (2011), estudaram a esterificação metílica usando um ácido modelo produzido pela mistura de ácido oléico puro com óleo (50% de girassol; 50% óleo de soja). A melhor eficiência de conversão obtida foi de 96,6% para uma relação molar de 6:1 (álcool:óleo), a uma temperatura de 60 °C, 2,5% em massa de H₂SO₄ e velocidade de agitação 300 RPM.

ZHAI, NIE, YUE, HE, HUA, & GAO (2011), estudaram uma série de Fe₂O₃ dopados (0,2 - 3,0%) em óxidos de estanho sulfatados preparados por um método de co-precipitação, seguido de sulfatação e calcinação. A adição de pequenas quantidades de Fe₂O₃ em óxidos de estanho sulfatados resultou: num aumento da área superficial, conteúdo de sulfato e num número muito maior de sítios ácidos e ácidos fortes, o que torna os catalisadores dopados com Fe₂O₃ mais ativos do que os não dopados para a esterificação do ácido láurico com metanol e para a transesterificação de triacetina com metanol. O catalisador contendo 1,0% Fe₂O₃ apresenta uma maior atividade para as reações de formação de biodiesel, permitindo uma conversão de 88,9% de ácido láurico após a reação de esterificação de 6h e conversão de 92,1% de triacetina após a reação de transesterificação por 8h.

2.2.2 Transesterificação

A 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 (VOLLHARDT & SCHORE, 2004; GERIS, SANTOS, AMARAL, MAIA, CASTRO, & CARVALHO, 2007). É o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Na reação de transesterificação, representada na **Equação 2**, os triglicerídeos reagem com álcoois de cadeias curtas (metanol e etanol os mais usados) na presença ou não de um catalisador, dando origem a mono-ésteres e glicerina como co-produto (SUAREZ, MENEGHETTI, MENEGHETTI, & WOLF, 2007; ALVES, 2007).



Equação 2: Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação de triacilgliceróis é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG), como intermediários (ALVES, 2007; SCHUCHARDT, SERCHELI, & VARGAS, 1998). 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) (SUAREZ, MENEGHETTI, MENEGHETTI, & WOLF, 2007).

Dentre as rotas ou vias catalíticas temos:

- **Catálise Homogênea Básica (Rota Convencional):**

A transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos de baixo custo é uma reação relativamente simples, que ocorre à pressão atmosférica, em temperatura amena e com menor razão molar óleo/álcool (variando de 1:3 à 1:6) comparado com a catálise ácida homogênea. A taxa de reação é cerca de 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida quando utilizado a mesma quantidade de catalisador (LOTERO, LIU, LOPEZ, SUWANNAKARN, BRUCE, & GOODWIN JUNIOR, 2005). As condições operacionais mais brandas tornam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Todos estes fatores tornaram a transesterificação de óleo vegetais via catálise básica mais aplicada mundialmente para produção de biodiesel nos processos industriais (SOLDI, OLIVEIRA, RAMOS, & CÉSAR-OLIVEIRA, 2006).

Neste tipo de catálise, o hidróxido de sódio e o de potássio são os catalisadores mais utilizados para produzir o biodiesel (MA & HANNA, 1999). O metilato e o etilato de sódio ou potássio também podem ser utilizados. Normalmente a alcoólise alcalina de óleos vegetais é conduzida a temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, estando a temperatura correlacionada com o tempo de reação (MELO JÚNIOR, 2008).

A presença de água e ácido graxo em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a saponificação e a hidrólise do éster, principalmente em reações conduzidas a temperaturas altas. A reação de saponificação, além de diminuir o rendimento da transesterificação, gera emulsões e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos básicos em reações de transesterificação exige uma matéria-prima com especificações mais severas, envolvendo um número maior de etapas na produção do biodiesel (elevando os custos), gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na etapa de lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e não possibilitando a recuperação do catalisador. Tais desvantagens sugerem a necessidade de estudar processos alternativos para produção de biodiesel (SCHUCHARDT, GARCIA, TEIXEIRA, & MARCINIUK, 2006).

A **Figura 1** demonstra 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 (I). Então, uma carbonila de um triacilglicerídeo (TAG) sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (II), formando um intermediário tetraédrico. A partir de uma decomposição deste intermediário (reação III), formam-se o éster de mono-álcool e o ânion (reação III), o qual, após a desprotonação do ácido conjugado formado na reação (I), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo (DAG), reação (IV). Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo monoacilglicerídeos (MAGs), os quais, em processos similares,

formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres (RODRIGUES, 2008).

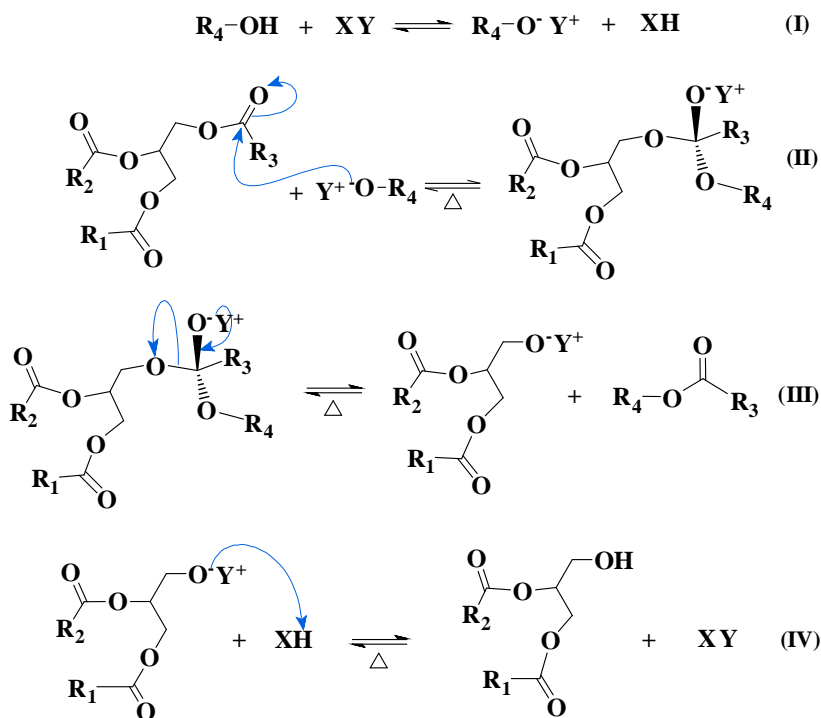


Figura 1: Mecanismo proposto para transesterificação alcalina

- **Catálise Homogênea Ácida (Rota Convencional):**

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 (RODRIGUES, 2008; RIBEIRO, 2004).

Na reação de transesterificação via catálise ácida, o TAG 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 2** ocorre via protonação da carbonila do TAG, levando à formação do carbocátion (reação V), que sofre ataque nucleofílico do álcool, produzindo o intermediário (reação VI), esse por sua vez elimina uma molécula de DAG e uma de monoalquil éster (reação VII). Reações similares irão ocorrer com os DAGs formados, produzindo MAGs, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres (RODRIGUES, 2008).

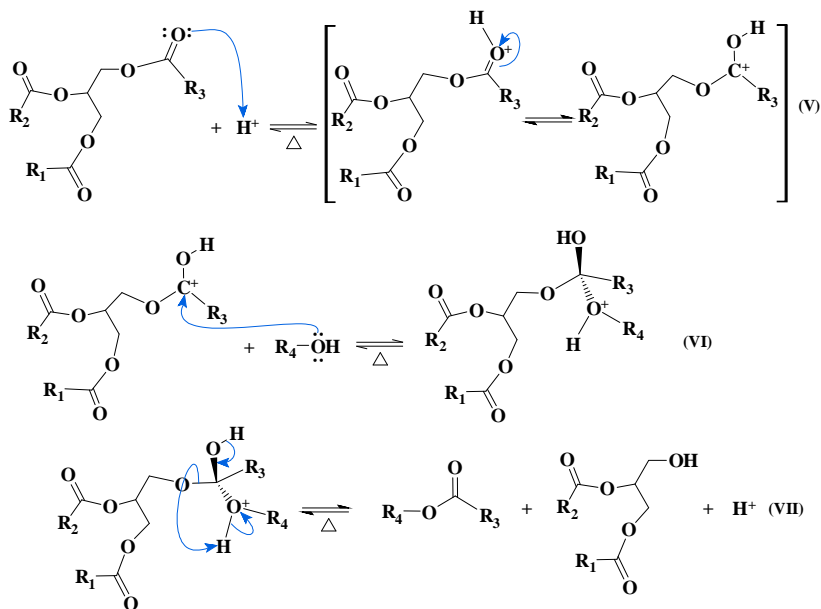


Figura 2: Mecanismo proposto para transesterificação ácida.

ZARAMELLO (2011), estudou o mecanismo de transesterificação do triglicerídeo do ácido butírico (TAG) catalisado por ácido empregando a aproximação de Hartree-Fock (HF) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A reação procede por meio de um mecanismo concertado, com um único estado transição, sem a formação de um intermediário tetraédrico. Primeiramente foram efetuados os cálculos para o monoglicerídeo do ácido butírico (MAG) empregando ambos os métodos, em três sistemas diferentes, não catalisado, catalisado, e catalisado com a presença do contra íon (HSO_4^-). O sistema completo, TAG, foi estudado apenas com o método DFT, sem a presença do contra íon, onde foram calculados os diferentes caminhos pelos quais a reação pode seguir. Uma melhor avaliação das energias de

ativação foi acessada através de cálculos empregando-se teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) em adição às correções térmicas que incluem automaticamente a correção da energia do ponto zero. Foram obtidos estados de transição com formação de ligação entre o carbono carbonílico e o oxigênio do nucleófilo e uma quebra de ligação entre este carbono e o oxigênio do grupo de saída, ocorrendo concomitantemente com a transferência de hidrogênio do oxigênio do nucleófilo para o oxigênio do grupo de saída. As ordens de ligação fornecem o grau de quebra e formação de ligação nos estados de transição ressaltando o papel do catalisador; mostrando estados de transição com maior grau de quebra do que formação de ligação, os quais são estabilizados por meio de interações com os grupos de ataque e saída. Para o sistema completo TAG, o caminho que possui menor custo energético é o que procede por ataque a carbonila central, seguido de ataque as carbonilas das pontas.

- **Catálise Homogênea Enzimática (Rota Não-Convencional):**

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente, principalmente nas áreas de engenharia de proteínas e enzimologia em meios não convencionais (solventes orgânicos, fluídos supercríticos, gases e substratos líquidos), as quais ampliaram consideravelmente o potencial de aplicação das enzimas como catalisadores em processos industriais (LIMA & ANGNES, 1999).

Entre os diversos tipos de enzimas disponíveis, as lipases são de especial interesse para a produção de biodiesel. São enzimas classificadas como hidrolases e comumente encontradas na natureza, podendo ser obtidas a partir de fontes animais, vegetais e microbianas

(JAEGER & REETZ, 1998). As reações lipolíticas ocorrem na interface água-lipídeo (SHARMA & BANERJEE, 2001). A determinação da estrutura tridimensional da lipase fornece uma explicação para a ativação interfacial. O sítio ativo das lipases é coberto por uma superfície entrelaçada, denominada de tampa (ou borda). Quando há ligação do substrato na superfície da enzima, esta tampa move-se, alterando a forma fechada da enzima para a forma aberta, com o centro ativo agora acessível ao substrato e, ao mesmo tempo, expondo uma larga superfície hidrofóbica que facilita a ligação da lipase à interface (JAEGER & REETZ, 1998).

Uma busca detalhada na literatura revela que diversos estudos apontam para o emprego de lipases como catalisadores para a reação de transesterificação, onde destacam-se: a *Lipozyme IM*, *Novozyme 435*, *Lipozyme RM IM*, *Lipozyme TL IM* e entre outras (MAMURO, CHENB, EGUCHI, KUDO, & SUREKA, 2001; OLIVEIRA, et al., 2005).

O processo enzimático apresenta várias vantagens em relação à via química, como a maior facilidade de separação do catalisador (suporte), obtenção de produtos com maior grau de pureza e possibilidade de utilizar etanol hidratado na reação. Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos na direção do desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em escala, de biodiesel com tais biocatalisadores (MADRAS, KOLLURU, & KUMAR, 2004; SILVA, et al., 2007).

- **Catálise Heterogênea (Rota Não-Convencional)**

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos em reações de produção de biodiesel traz uma série de vantagens ao processo: maior facilidade na separação dos produtos no final da reação, possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores e de condução da reação em regime contínuo. A maior facilidade de separação dos produtos no final da reação leva a uma redução significativa no volume de efluentes líquidos gerados, principalmente com a minimização do uso de água, que é empregada em grandes quantidades nos processos baseados em catalisadores homogêneos para neutralização do catalisador. Outra vantagem é que estes catalisadores não favorecem nem a saponificação e nem a corrosão. Contudo, em geral, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para álcoois de cadeias longas (DI SERIO, TESSER, PENGMEI, & SANTACESARIA, 2008).

Vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o uso de zeólitas, óxidos de magnésio e de nióbio, (DOSSIN, REYNIERS, & MARIN, 2006) alumina dopada com metais alcalinos (XIE, PENG, & CHEN, 2006) e zircônia (JITPUTTI, KITTYANAN, RANGSUNVIGIT, BUNYAKIAT, ATTANATHO, & JENVANITPANJAKUL, 2006). Dentre tais catalisadores, as hidrocalcitas (argilas aniônicas com estrutura lamelar formada por hidróxidos de magnésio e alumínio) apresentam-se atraentes para utilização como catalisadores heterogêneos, pois possuem alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis, além da estabilidade térmica. O desenvolvimento de catalisadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita permite aumentar a atividade e o

tempo de vida útil do catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa (DI SERIO, LEDDA, COZZOLINO, MINUTILLO, TESSER, & SANTACESARIA, 2006).

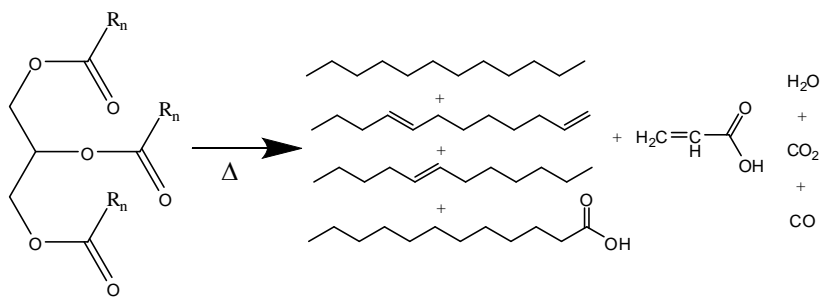
- **Supercrítica ou não-catalítica (Rota Não-Convencional)**

A produção de biodiesel em sistemas não-catalíticos ou supercríticos é dada pela reação entre um óleo (seja ele de qualquer natureza) e um álcool (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol e 1-octanol supercrítico como solvente/reagente) sob altas temperaturas e pressões. A cinética da reação é extremamente rápida e a separação dos produtos no final da reação é altamente facilitada devido a ausência de catalisadores, o que simplifica os processos de purificação (DEMIRBAS, 2003); (KARNE DE BOER, 2011).

A principal desvantagem desta metodologia reside nas elevadas pressões e temperaturas empregadas nas reações: em torno de 300 à 350 bar à 400 °C, respectivamente. No intuito de tornar as condições de processo mais amenas, CAO, HAN, & ZHANG (2005), utilizam pequenas quantidades de co-solvente (propano, dióxido de carbono) e como resultado, foram obtidas conversões completas dos TAGs em temperaturas da ordem de 280 °C e em pressões da ordem de 150 bar (SILVA, et al., 2007). Apesar de tal processo se mostrar bastante promissor, as elevadas temperaturas e pressões exigem aprimoramentos adicionais no processo (MELO JÚNIOR, 2008).

2.2.3 Craqueamento (Pirólise)

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas de óleos e gorduras, no qual, por destilação fracionada, leva a formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, podendo ser usados diretamente em motores convencionais de ciclo diesel (combustão interna com ignição por compressão). Esta reação é realizada sob altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, conforme **Equação 3** (POUSA, 2007; SUAREZ P. , 2005).



Nesta reação as quebras das moléculas dos TAGs levam a formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxidos e dióxidos de carbono e água. É importante salientar que o tamanho e o grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos TAGs e de reações consecutivas dos produtos formados (SCHWAB, DYSTRA, SELKE, SORENSON, & PRYDE, 1988).

Embora seja um processo simples, o craqueamento apresenta algumas desvantagens como: a obtenção de compostos oxigenados no produto final (os quais o tornam levemente ácidos, podendo promover corrosão no motor) e a baixa seletividade (diminuindo sua eficiência). Uma maneira de contornar estes problemas é o controle da temperatura associado o uso de catalisadores heterogêneos. Como exemplos de catalisadores usados nesse processo têm-se: zeólitas ácidas, halogenatos, carbonatos e hidróxidos metálicos (MELO JÚNIOR, 2008).

LUO, et al. (2010), estudaram uma série de reações de craqueamento térmico, do tipo batelada, utilizando óleos de soja e canola, sob diversas condições reacionais (temperatura reacional e tempo de residência), visando alto rendimento de produtos de cadeia curta, potencialmente mais valiosos como combustíveis ou produtos químicos. Um bom rendimento de alcanos, ácidos graxos (a partir de craqueamento de óleo) ou ésteres (de biodiesel) foram obtidos.

2.3 AS MICRO-ONDAS

2.3.1 História

Historicamente o primeiro anúncio de um forno de micro-ondas foi provavelmente em um artigo de revista sobre o desenvolvimento de um *Radarange* para uso em companhias áreas. Este equipamento, como foi chamado, poderia assar biscoitos em 29 segundos, cozinhar *hamburgers* em 35 segundos e grelhar *frankfurters* em 10 segundos (LOUPY, 2002; ANON, 1946).

O primeiro forno de micro-ondas comercial foi desenvolvido por *Percy L. Spencer* em uma companhia chamada *Raytheon*, em 1952. Alguns relatos sobre *Percy L. Spencer* afirmam que enquanto ele

estudava fontes de micro-ondas de alta potência para aplicações em radar, observou o derretimento de uma barra de chocolate que estava em seu bolso, outras histórias dizem que *Percy L. Spencer* observou o estouro de pipocas que estavam em seu bolso enquanto estava ao lado de uma fonte de micro-ondas. Esta idéia levou ao forno de micro-ondas em 1961 e a sua produção em massa para o mercado. O uso doméstico de fornos de micro-ondas ocorreu durante 1970-1980 como resultado da transferência da tecnologia Japonesa para o mercado global. Curiosamente, as aplicações industriais iniciaram a partir de fornos domésticos (LOUPY, 2002; SPENCER, 1950).

As micro-ondas desempenharam um papel preponderante durante a II Guerra Mundial, especialmente na batalha da Grã-Bretanha, onde aviões ingleses (através da sua aplicação como radar) venceram a batalha mesmo estando em menor número (cerca de três para um). O primeiro gerador de potência de micro-ondas para radar, chamado de magnetron, foi desenvolvido por *Randall e Booth na Universidade de Birmingham* por volta de 1940. Eles foram produzidos em massa nos Estados Unidos da América por empresas como a *Raytheon*. (LOUPY, 2002).

2.3.2 Aquecimento por Micro-ondas

A faixa de micro-ondas é definida como a região do espectro eletromagnético com comprimentos de onda que variam de 1 m para 1 mm, conforme **Figura 3**. Isso corresponde a frequências entre 0,3 e 300 GHz. Desde aplicações, tais como dispositivos sem fio (2,4 a 5,0 GHz; EUA), rádio por satélite (2,3 GHz) e controle de tráfego aéreo operam nesta faixa. Mesmo com essa ampla faixa do espectro eletromagnético,

as agências reguladoras permitem apenas o uso de cinco frequências específicas de micro-ondas (25,125; 5,80; 2,45; 0,915 e 0,4339 GHz), para a construção e operação de equipamentos para fins industriais, científicos e médicos. Os fornos domésticos operam em 2,45 GHz (comprimento de onda de 12,25 cm), sendo essa frequência amplamente empregada por empresas na fabricação de equipamentos de micro-ondas científicos aplicados em processos químicos, havendo poucas exceções. (LEADBEATER, 2010).

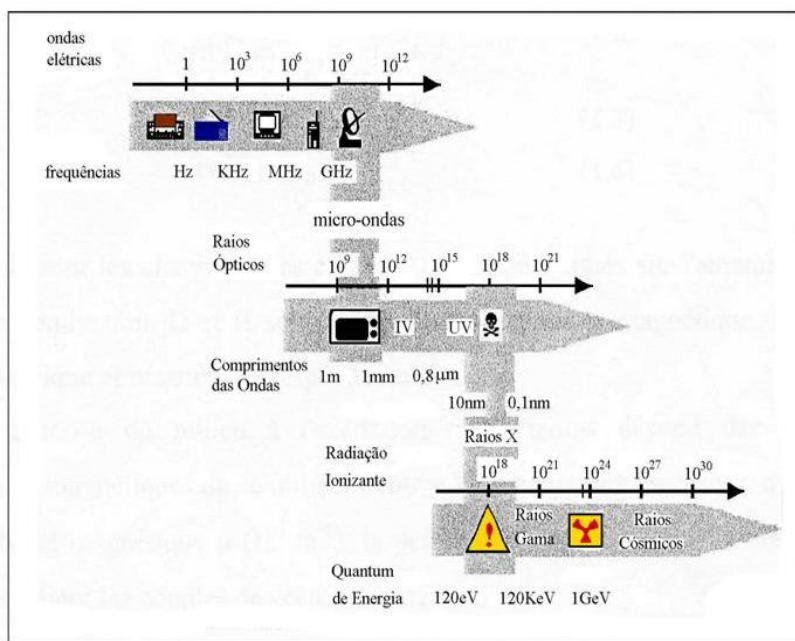


Figura 3: Espectro eletromagnético

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que consistem de componentes de campos: elétrico e magnético, conforme **Figura 4**. (KAPPE, DALLINGER, & MURPHREE, 2009).

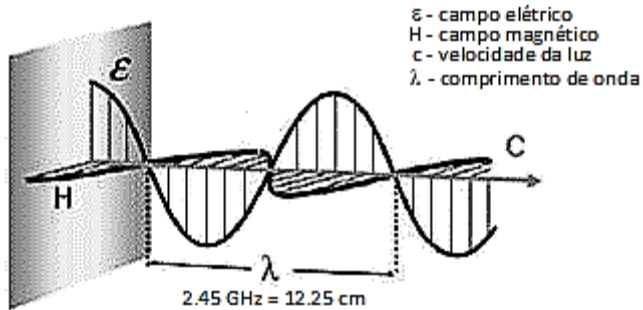


Figura 4: Componentes do campo elétrico e magnético

O aquecimento por micro-ondas é baseado na habilidade de uma substância particular tal como um solvente ou substrato em absorver energia de micro-ondas e efetivamente converter a energia eletromagnética em aquecimento (energia cinética). Algumas moléculas com um momento de dipolo (permanente ou induzido) na tentativa de alinhar-se com o campo elétrico oscilante promovido pela irradiação de micro-ondas sofrem rotações (Rotação Molecular). Em fase gasosa, essas rotações moleculares são eventos energeticamente discretos e podem ser observados usando espectroscopia de micro-ondas. Em fases líquidas e sólidas, essas rotações uma vez que quantizadas aglutinam-se em um amplo e contínuo evento rotacional que são rapidamente extintos através de colisões e movimento translacional (LEADBEATER, 2010; HOLLAS, 2004).

Diferentemente do aquecimento convencional, que é realizado por condução, irradiação e convecção, o aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico. Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado de rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos)

com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor. O aquecimento por rotação dipolo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação) (LEADBEATER, 2010; LOUPY, 2002).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético estático. O fator de perda dielétrica (ϵ'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ϵ') da substância é uma medida que indica a sua polaridade. Já a razão ϵ''/ϵ' , é numericamente igual a tangente δ , sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor. Quanto maior este valor, mais a substância é aquecida por micro-ondas (LEADBEATER, 2010; LOUPY, 2002).

A perda dielétrica ou valor $\tan\delta$ (tangente de perda) de uma molécula pode ser usado para avaliar a absorção de micro-ondas, o uso de algum parâmetro único "eficiência" simplifica drasticamente o problema do aquecimento por micro-ondas. Uma série de outros fatores contribuem para isso. Atributos como a capacidade de calor específico e calor de vaporização da substância, bem como a profundidade que a irradiação de micro-ondas pode penetrar na amostra, às vezes pode ter um impacto maior na taxa de aquecimento do que as perdas dielétricas ou do que a tangente de perda. A perda dielétrica e a constante dielétrica

são ambas, funções do comprimento de onda de irradiação, bem como da temperatura, da mudança do calor específico em função da temperatura e da mudança do calor de vaporização em função da pressão. Estes podem afetar a absorvidade das micro-ondas individualmente e em combinação (LEADBEATER, 2010; SCHMINK, KORMOS, DEVINE, & LEADBEATER, 2010).

A **Tabela 2** apresenta algumas propriedades físicas de alguns solventes, tais como: constante dielétrica, perda dielétrica e tangente de perda para uma frequência de 2,45GHz.

Tabela 2: Propriedades Físicas de Solventes em 2,45GHz à 25°C

Solvente	Constante Dielétrica (ϵ')	Perda Dielétrica (ϵ'')	Tangente de Perda (tan δ)
Água	80,4	9,89	0,123
Etanol	24,3	22,9	0,941
Dimetilsulfóxido	45	37,1	0,825
Dimetilformamida	37,7	6,07	0,161
Acetonitrila	37,5	2,32	0,062
Acetona	20,7	1,11	0,054
Diclorometano	9,1	0,382	0,042
Tetrahidrofurano	7,4	0,348	0,047
Etil	6	0,354	0,059
Tolueno	2,4	0,096	0,040
Hexano	1,9	0,038	0,020

Fonte: Data from Hayes, B.L., *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2006.

2.3.3 Efeitos das Micro-ondas

O aquecimento por micro-ondas pode aumentar a taxa de reações e em muitos casos, melhorar o rendimento do produto. Inúmeras tentativas têm sido realizadas para determinar diferenças entre o aquecimento por micro-ondas com relação ao aquecimento convencional, sendo essas diferenças divididas em três tipos de efeitos discutidos abaixo.

- **Efeitos Térmicos:**

Segundo a literatura, a razão para uma melhoria da taxa reacional observada na aplicação de micro-ondas em processos químicos, é um efeito puramente térmico/cinético, isto é, uma consequência das altas temperaturas de reação que podem ser rapidamente alcançados quando se irradia materiais polares com micro-ondas. Foi observado em perfis de experimentos aquecidos por micro-ondas com relação ao aquecimento convencional, que o aquecimento por micro-ondas pode levar a produtos de reação diferentes se o perfil cinético da reação for dependente da temperatura, podendo levar a produtos mais puros e com menos subprodutos. Ao mesmo tempo, aquecimentos com micro-ondas nem sempre favorecem a um caminho de reação desejado, gerando produtos indesejados em função das temperaturas reacionais atingidas (LOUPY, 2002; KAPPE, DALLINGER, & MURPHREE, 2009; LEADBEATER, 2010).

- **Efeitos Específicos de Micro-ondas:**

Os efeitos específicos de micro-ondas são efeitos causados pela singularidade dos mecanismos de aquecimento do dielétrico. Eles são definidos como as acelerações das transformações químicas em um campo sob ação de micro-ondas que não podem ser alcançadas ou duplicadas por um aquecimento convencional, sendo ainda um efeito essencialmente térmico. Como exemplo de efeitos específicos, temos: os efeitos de parede, onde geralmente a parede/carcaça não é aquecida, pois a energia é dissipada no interior do líquido, sendo a temperatura interna do reator menor que a do interior do líquido; outra característica específica do fenômeno de aquecimento dielétrico por micro-ondas é o rápido aquecimento da massa e até mesmo de toda a mistura reacional (aquecimento volumétrico); provavelmente um dos mais importantes efeitos específicos das micro-ondas resulta do forte aquecimento seletivo a partir da absorção de micro-ondas por catalisadores heterogêneos ou reagentes em um meio de reação de média polaridade; outro efeito específico das micro-ondas é o aquecimento diferencial de sistemas bi ou multifásicos líquido/líquido (LOUPY, 2002; KAPPE, DALLINGER, & MURPHREE, 2009; LEADBEATER, 2010).

- **Efeitos Não Térmicos ou Atérmicos das micro-ondas:**

Os efeitos não térmicos ou atérmicos das micro-ondas são definidos como acelerações de transformações químicas em um campo de micro-ondas que não pode ser racionalizado como efeitos puramente térmicos/cinéticos ou de micro-ondas. Essencialmente, os efeitos não térmicos das micro-ondas são resultados de uma interação direta do campo elétrico com moléculas específicas no meio reacional. Como

exemplo de alguns efeitos não térmicos observados temos: o efeito de orientação de moléculas bipolares gerando mudanças no fator pré-exponencial ou da energia de ativação (termo entrópica) da equação de Arrhenius, promovidos pela ação do campo elétrico; outro efeito observado foi em mecanismos de reações polares, onde, observou-se o aumento da polaridade durante as etapas, desde o estado fundamental até o estado de transição, resultando num aumento da reatividade e numa redução da energia de ativação (LOUPY, 2002; KAPPE, DALLINGER, & MURPHREE, 2009; LEADBEATER, 2010).

JOBIC, et al., 2011, estudaram *in situ* o efeito de substâncias no interior de zeólitas via espalhamento quase-elástico de nêutrons (QENS) sob irradiação de micro-ondas e compararam com simulações de dinâmica molecular correspondentes. Ambos, experimentos e simulações revelaram aquecimento seletivo do metanol em *silicalite*, mas pouco ou nenhum aquecimento do benzeno em *silicalite*. Temperaturas efetivas translacionais e rotacionais extraídas a partir de dados do QENS em aquecimento por micro-ondas foram determinados como dependente da energia de micro-ondas. De acordo com simulação e o QENS, temperaturas rotacionais excedem significativamente as translacionais em altas potências de micro-ondas, proporcionando assim a primeira prova microscópica, de efeitos atérmicos em aplicações de micro-ondas em nano poros.

2.3.4 Aplicadores, Guia de Ondas e Cavidades

O aplicador de micro-ondas é o componente de um sistema de processamento (equipamento) onde a energia é aplicada ao produto a ser aquecido. O objetivo de projetar o equipamento é assegurar que isso seja

feito da maneira mais eficiente possível. Em aplicações químicas, o objetivo é alcançar o produto ou reação desejável (LOUPY, 2002; DECAREAU & PETERSON, 1986).

Micro-ondas de alta potência são geradas em válvulas diodo a vácuo. O *magnetron* e o *klystron* são os tipos de válvulas comumente usados para a geração de ondas contínuas de energia para processos com micro-ondas. A energia é normalmente emitida pela antena da válvula de micro-ondas na linha de transmissão ou guia de onda, que se propaga para uma carga ou termina como uma antena ou em um aplicador de aquecimento por micro-ondas (LOUPY, 2002).

Circuitos integrados com capacitores e indutores usados em baixas radiofrequências não são usados em frequências de micro-ondas. Em linhas de transmissões abertas não se usa frequências de micro-ondas devido a sua excessiva radiação. Isso levou ao uso de guias de ondas como meios de transmissão e em cavidades ressonantes como aplicadores. Os guias de ondas são tubos metálicos com secção transversal circular ou retangular. A corrente e a voltagem não é uma preocupação fundamental. Na verdade, a energia é considerada propagando-se na linha de transmissão na forma de ondas eletromagnéticas que consistem de um campo elétrico e um campo magnético alternado. Quando a energia é lançada no guia de onda, muitos modos podem ser excitados. Para um guia de onda, um número infinito de *modos* ou configurações de onda pode existir. Somente aqueles *modos* acima do *cutoff* serão atenuados em uma distância curta. As condições de *cutoff* são definidas pelas dimensões da seção transversal do guia de onda. Descontinuidades no interior do guia de onda podem excitar *modos* de ordem superior, resultando em uma alta

energia armazenada na descontinuidade. Assim como em guias de onda, um número infinito de *modos* ou configurações de onda pode existir em cavidades de micro-ondas. De acordo com a geometria e dimensões da cavidade, *monomodos* ou *multimodos* podem ser obtidos. Um forno doméstico é um exemplo de cavidade *multimodos*, possuindo aproximadamente 200 *modos* (LOUPY, 2002; GERLING, 1987).

Quando as micro-ondas se propagam ao longo de um guia de onda, aplicado para aquecimento, ao fim dele, a onda refletida viaja de volta para a fonte. A onda que se propaga na direção fim do guia de onda é chamada de onda incidente e a onda que retorna em direção ao *magnetron* é chamada de onda refletida. O objetivo num projeto de forno de micro-ondas é assegurar que toda a energia incidente seja absorvida pela carga/dielétrico. Em outras palavras, a frequência ressonante usada no forno deve estar próxima a frequência do *magnetron* (ex. 2,45GHz). Se muita energia é refletida de volta para a fonte, o *magnetron* pode ser danificado. Essa é razão pela qual não se aconselha a utilização de fornos domésticos vazios. Entretanto, muitos fornos comerciais são protegidos por um sensor térmico de desligamento automático em caso de adaptação ruim ente o magnetron e o forno (LOUPY, 2002).

2.3.5 Monomodo ou Multimodo

O campo elétrico padrão produzido pelas ondas estacionárias dentro da cavidade pode ser extremamente complexo. Algumas áreas podem receber grandes quantidades de energia enquanto outras pequenas quantidades de energia. A fim de minimizar esse fato, fornos domésticos usam modelos de agitadores com pás tipo leques ou do tipo toca-discos.

Conseqüentemente, o uso de fornos domésticos em laboratórios como proposta para pequenas quantidades reacionais, pode gerar perdas médias devido a más condições operacionais e especialmente dificuldades de reprodução. O uso de cavidades *monomodos* ou quase *monomodos* permite definir com precisão a posição dentro da cavidade onde a intensidade do campo elétrico é máxima. Além disso, a intensidade do campo elétrico é muito mais alto do que os obtidos em dispositivos *multimodos* (LOUPY, 2002).

No entanto, o uso de cavidades *monomodos* é mais complexo, pois, à inserção da perda de amostra altera a frequência de ressonância do dispositivo. Uma cavidade *multimodo* é mais versátil que um dispositivo *monomodo* devido ao número de *modos*. Um sistema de *tuning* (baseado em um sistema de êmbolos móveis) pode permitir a sintonia da cavidade, assegurando um bom desempenho da fonte. Como as propriedades dielétricas dos materiais são extremamente dependentes da temperatura, sintonias em tempo real são necessárias durante o processo de aquecimento. O uso de um circulador que direciona a energia refletida para a água é necessário para evitar danos ao magnetron (LOUPY, 2002).

Em laboratório, o uso de sistema multimodo com o propósito de reprodutibilidade das condições operacionais implica em: mesma geometria, volume e posição da amostra a ser aquecida e comutação de pequenos ciclos de tempo de acordo com a cinética química da reação estudada. O uso de cavidade *monomodo* parece ser de particular importância por permitir uma eficiente aplicação da energia de micro-ondas. Um erro é acreditar que uma cavidade *monomodo* implica em

pequenos volumes de trabalho/operação perto de alguns centímetros cúbicos (LOUPY, 2002).

2.3.6 Monitoramento da Temperatura em Processos Químicos com Micro-ondas

A medição da temperatura correta em sistemas reacionais assistidos por micro-ondas é um problema, já que os sensores de temperatura clássicos, como termômetros ou termopares com base metálica, sofrem distorção por fortes correntes elétricas induzidas, aplicadas aos fios metálicos conectados no sensor de temperatura. Uma solução tecnológica é o termômetro de fibra ótica, que em contraste com sensores clássicos são imunes a interferências eletromagnéticas e de alta tensão, não requerem blindagem, não faíscam e não transmitem corrente. Entretanto, a medida de temperatura limita-se em 250 °C, são caros, fenômenos de envelhecimento já tem sido observado em temperaturas acima de 250 °C após algumas horas, são sensíveis com relação ao estresse mecânico. Para valores maiores a temperatura da superfície/carcaça pode ser estimada por sensores do tipo: câmera de termovisão, infravermelho ou pirômetro. Devido ao caráter volumétrico do aquecimento por micro-ondas, a temperatura da superfície é muitas vezes inferior à temperatura do núcleo (LOUPY, 2002; KAPPE, DALLINGER, & MURPHREE, 2009).

2.3.7 Algumas Aplicações de Micro-ondas em Processos de Produção de Biodiesel.

DALL'OGGIO, GARAFALO, & SOUSA JR. (2006), patentearam a produção de monoalquil ésteres de ácidos graxos através de reações de transesterificação ou esterificação a partir de óleos vegetais, gorduras animais e ácidos graxos com álcoois em geral, em meio ácido ou alcalino, usando um reator adaptado para o uso de energia na faixa de frequência das micro-ondas (915 MHz ou 2.450 MHz).

AZCAN & DANISMAN (2007), estudaram a transesterificação do óleo de algodão na presença de metanol e hidróxido de potássio (KOH), assistida por micro-ondas, na busca de condições reacionais ótimas, tais como: quantidade de catalisador, tempo de reação e temperatura, visando comparações com sistemas de aquecimento convencional. Como resultado de condições reacionais ótimas para o aquecimento com micro-ondas obteve: o tempo de reação de 7 minutos; 333 Kelvins de temperatura; 1,5% (massa/massa) para relação catalisador/óleo. Resultados semelhantes foram encontrados para o aquecimento convencional, mas com tempo reacional de 30 minutos. Conteúdos de Mono, di e triglicerídeos dos ésteres metílicos de algodão (biodiesel) foram determinados por análise de cromatografia gasosa apresentando rendimento e pureza do biodiesel na faixa de 89,5-92,7% e 78,9-99,8%, respectivamente. Os resultados mostraram que o aquecimento por micro-ondas efetivamente reduziu o tempo de reação.

GEVENS, et al. (2008), estudaram métodos para a conversão de óleo de colza em ésteres butílicos de ácidos graxos, via transesterificação com 1-butanol em condições quase-críticas ou supercríticas, sob a irradiação de micro-ondas, sem o uso de um

catalisador e em regime de batelada em vários tipos de reatores. Obtiveram como melhor resultado uma conversão de 91% em ésteres butílicos de ácidos graxos (por análise via cromatografia por exclusão de partículas por permeação em meio gel – GPSEC, usando eluição isocrática com THF e detecção por índice de refração), sob condições supercríticas de 310 °C e 80 bar usando um sistema reacional do tipo autoclave de micro-ondas.

ZHANG, ZU, FU, LUO, ZHANG, & EFFERTH (2010), desenvolveram uma técnica eficiente de transesterificação assistida por micro-ondas (MAT) para produção de biodiesel a partir de óleo de *Yellow-Horn* (*Xanthoceras sorbifolia Bunge*) com um catalisador heteropoliácido chamado de $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Realizaram a otimização das condições reacionais, tais como: temperatura de reação, tempo, razão molar de metanol/óleo, a quantidade de catalisador, e número de reciclagem do catalisador. Como resultado desse estudo eles obtiveram: uma conversão máxima de 96,22% em FAMES por análise via cromatografia gasosa e sob condições ideais de: temperatura de 60 °C; tempo reacional de 10 minutos; razão molar de metanol/óleo (12:1); 1% (massa/massa com relação ao óleo) de catalisador e número mínimo de ciclos de nove vezes. Os resultados mostraram que o catalisador heterogêneo ácido ($\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) apresentou maior eficiência na transesterificação sob irradiação de micro-ondas do que com o método convencional. As propriedades obtidas para o biodiesel de *Yellow-Horn* estão de acordo com os padrões EN 14214.

DUZ & SAYDUT (2011), estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo de Cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) extraído de sementes de Cártamo que cresce em *Diyarbakir, SE Anatólia* na

Turquia. O biodiesel foi produzido por transesterificação metílica sob irradiação de micro-ondas, numa relação molar de 1:10 (óleo:metanol) e 1,0% de catalisador (NaOH). A conversão do óleo de *Carthamus tinctorius L.* em éster metílico foi mais de 98,4% em 6 minutos. As importantes propriedades do combustível de óleo de cártamo e seus ésteres metílicos (biodiesel), como a densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, índice de iodo, o número de neutralização, ponto de fluidez, ponto de névoa e número de cetano apresentaram resultados que estão fora dos padrões estabelecidos pelas normas: diesel de petróleo nº 2, ASTM e EN biodiesel. Em comparação com métodos convencionais de aquecimento, o processo usando irradiação de micro-ondas mostrou ser um método mais rápido para a alcoólise de TAGs com metanol, levando a altos rendimentos de biodiesel.

2.4 CONTROLE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

A necessidade atual em diminuir as variações existentes na qualidade dos produtos, acoplada a uma rigorosa regulamentação ambiental nas indústrias de processos químicos motiva o melhoramento de sistemas de controle, bem como da forma em controlar estes processos. Na indústria de processos existe uma área pouco conhecida e muito interessante, a de aplicações para controle de processos. Os sistemas para controle de processos são desenvolvidos de forma a maximizar a produção e minimizar seus custos, além de eliminar possíveis riscos envolvidos na produção. A implantação de um sistema de supervisão e controle de processos requer, necessariamente, a otimização da planta de produção. Não faz sentido investir em tecnologias e equipamentos caros para supervisionar e controlar

processos pouco eficientes. É até difícil especificar o que deve ser controlado ou manipulado. Após a etapa de otimização defini-se a estratégia de controle a ser implementada. Nesta etapa são especificadas as variáveis a serem controladas (como por exemplo: a temperatura), as variáveis a serem manipuladas (como por exemplo: a vazão) e toda a instrumentação necessária (sensores, válvulas, etc.). Adicionalmente, os sistemas de controle podem ser instalados de tal maneira que seja possível integrá-los num sistema de supervisão. A utilização de um sistema de supervisão e controle de processos possibilita a disponibilidade de informações sobre os estados da planta em tempo real, programação da produção, determinação de custos, etc. (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

2.4.1 Conceitos

Um dos conceitos mais aplicados em controle de processos é o de estado estacionário, visto que esta simplificação é extremamente útil para o dimensionamento de equipamento, já que reflete a condição de operação desejável. Mas o estado estacionário, na maior parte das vezes, é somente um objetivo desejado, mas nem sempre atingido ou mantido por muito tempo, pois em qualquer processo industrial, as condições de operação estão sujeitas a mudanças ao longo do tempo. Controlar um processo significa atuar sobre ele, ou sobre as condições a que o processo está sujeito, de modo a atingir algum objetivo. Controlar significa manter as condições desejadas em um sistema físico através do ajuste de variáveis selecionadas no sistema (SEBORG, EDGAR,

MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

O incentivo à implementação de um sistema de controle é baseado na segurança do processo, especificação dos produtos, regulamentação ambiental, restrições de operação e necessidade de economia no processo. Pode-se classificar em três, as necessidades que um sistema de controle deve satisfazer: rejeitar perturbações externas; garantir a estabilidade do processo; otimizar a performance do processo. Controlando um processo (automaticamente) consegue-se, basicamente, a uniformidade de operação, mas controlando automaticamente e de forma eficiente, consegue-se: maior qualidade do produto; melhor reprodutibilidade de resultados; maior eficiência no uso de matérias primas e energia; aumento de produção; menor desgaste de equipamentos; menor poluição e maior segurança (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Assim, os principais objetivos de controle são: segurança operacional e pessoal; rejeição a perturbações externas; estabilidade operacional; garantir a especificação do produto; redução do impacto ambiental; adaptação às restrições inerentes (equipamentos, materiais, etc.); produção em condições operacionais ótimas; e economia de custos de processo. O estado atual de um processo é usualmente indicado pelos valores de variáveis como temperatura, vazão, pressão, composição, etc. Estas variáveis são chamadas de *variáveis de processo*. As variáveis de processo podem ser divididas em duas categorias: *variáveis de entrada* (são aquelas que de forma independente podem provocar modificações nas condições internas do processo), *variáveis de saída* (são aquelas que

fornece informações sobre o estado interno do processo). Normalmente as variáveis de saída são diferenciadas das variáveis de estado, sendo as variáveis de estado um conjunto mínimo de variáveis essenciais para descrever completamente o estado interno (ou condição) de um processo (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

As variáveis de estado são os verdadeiros indicadores do estado interno do processo. A medida da manifestação do estado interno é que fornece o valor da variável de saída. Esta variável de saída é, na verdade, a medida de uma variável de estado ou de combinação de variáveis de estado. As variáveis de estado podem ser classificadas como: *variáveis manipuladas ou manipuláveis* (ex. vazão) ou *perturbações* (ex. temperatura), que são variáveis sobre as quais se pode agir, modificando-as livremente (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

O desenvolvimento de equações que relacionam as diferentes variáveis de um processo (entrada e saída) e a determinação de parâmetros associados é conhecido como *modelagem matemática de processos*. Uma forma de se construir modelos matemáticos de processos é pela utilização de equações de balanço (massa, energia e momento) que descrevem o comportamento do processo a partir das leis que regem os fenômenos físicos e químicos (*Modelagem Fenomenológica*). Outra forma de modelar é a de *Identificação de Processos* obtidos por equações empíricas e parâmetros obtidos a partir de dados experimentais, por correlação ou ajuste. Uma vez determinado o modelo do processo, a resolução numérica das equações permite determinar os valores que as *variáveis de saída* deverão adotar em

diferentes condições de operação (*variáveis de entrada*) (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Os modelos matemáticos são ferramentas preciosas na análise e no controle de processos, através da simulação e, portanto com o conhecimento de modelo do processo, é possível analisar o seu comportamento para diferentes condições de operação. Cabe ressaltar que esta forma de análise é mais rápida e segura do que realizar testes em uma planta real. No entanto, cabe salientar que o modelo é uma aproximação das “leis” que regem o comportamento do processo e, portanto poderão ocorrer diferenças entre o comportamento do processo e o comportamento previsto pelo modelo (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Em um processo o *sistema de controle* é a entidade responsável pela monitoração das saídas, pela tomada de decisões e pela implementação efetiva destas decisões no processo. O *sistema de controle* pode ser dividido em: *sistema de controle manual* onde as tarefas são realizadas por um operador humano; *sistema de controle automático* onde as tarefas são realizadas por sistemas que operem automaticamente. Com algumas exceções do sistema de controle manual todos os outros sistemas de controle requerem certos elementos e equipamentos para executar tarefas. Os elementos para instalação de um sistema de controle são: *de medida, de tomada de decisão e para implementação da ação corretiva* que podem ser divididos de acordo com os equipamentos necessários, que são: *sensores* (chamado de instrumento de medida, ex. temperatura, pressão, nível etc.); *controladores* (equipamento

responsável pela tomada de decisão sobre a melhor forma de corrigir os desvios que possam surgir nas variáveis de saída; ex. pneumáticos e eletrônicos); *transmissores* (equipamento responsável pela transmissão da informação do elemento de medida); *elemento final de controle* (é o equipamento responsável pela implementação da ação de controle; ex. resistências elétricas, variadores de frequências); *outros elementos* (são dispositivos que durante a transmissão da informação entre o processo e o controlador são necessários para converter alguns tipos de sinais em outros) (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Dependendo da estrutura primária da de decisão em relação à aquisição da informação e implementação final da decisão, um sistema de controle pode ser configurado de várias maneiras, tais como:

- **Controle com Retroalimentação (Controle “*Feedback*”):**

Esse sistema de controle opera pela retroalimentação da informação da saída do processo para o controlador. As decisões baseadas na informação retroalimentada são implementadas no processo pelo elemento final de controle. As decisões implementadas alteram a saída do processo e o sensor mede os novos valores da saída e retransmite o sinal para o controlador, que toma nova decisão. O ciclo se repete de forma indefinida mesmo que a saída atinja a situação desejada, pois durante a operação poderão ocorrer perturbações que irão interferir no processo (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

A **Figura 5** representa um diagrama de blocos de um controle “*feedback*”.

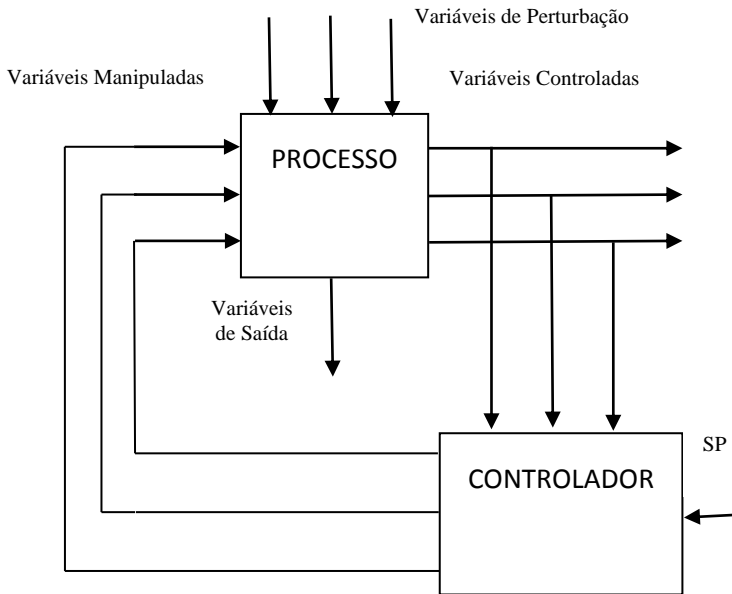


Figura 5: Diagrama de um Controle com Retroalimentação

- **Controle Antecipativo (Controle “*Feedforward*”):**

Esse tipo de controle mede as variáveis de perturbação na entrada do processo, antes que ocorram desvios na saída. Os valores das perturbações são enviadas ao controlador que, através de um modelo do processo, estima quais serão as alterações que ocorrerão na saída. A partir dos desvios estimados a decisão é tomada e implementa-se uma ação que antecipa o erro na saída. Ou seja, o sistema é corrigido antes que ocorram desvios na saída (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Na **Figura 6** é representada um diagrama de blocos de uma malha de controle antecipativo.

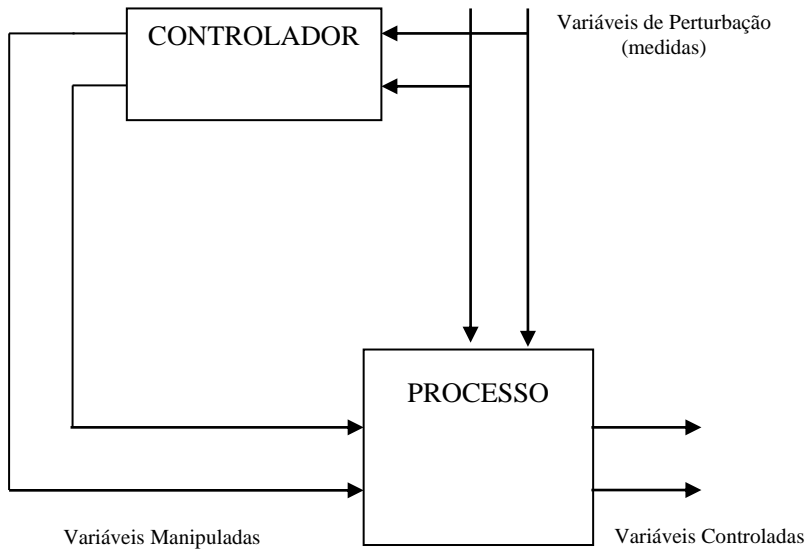


Figura 6: Diagrama de um Controle Antecipativo

- **Controle Malha Aberta (“Open Loop Control”):**

Nesse tipo de controle a decisão do controlador não é baseada em qualquer tipo de informação do processo, somente a partir de alguma estratégia interna, ou seja, o controlador toma decisões sem quaisquer informações que feche a malha entre a saída e a entrada do processo (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

A **Figura 7** representa um diagrama de blocos de um sistema de controle de malha aberta.

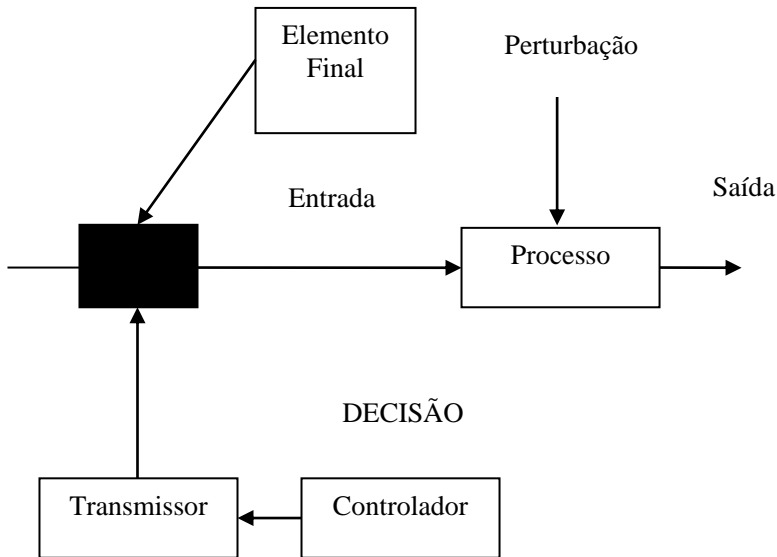


Figura 7: Diagrama de um Controle de Malha Aberta

- **Controle de Malha Fechada (“Closed Loop Control”):**

No controle em malha fechada a decisão do controlador é baseada em qualquer tipo de informação do processo. Portanto, é necessário que a malha entre a entrada e a saída do processo esteja fechada para que o controlador tome decisões a partir das informações do processo. Neste tipo de controle existe uma avaliação do processo, onde, a variável desejada é medida e comparada com seu valor de referência, determinando assim a correção (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

A **Figura 8** representa um diagrama de blocos de um sistema de controle de malha fechada.

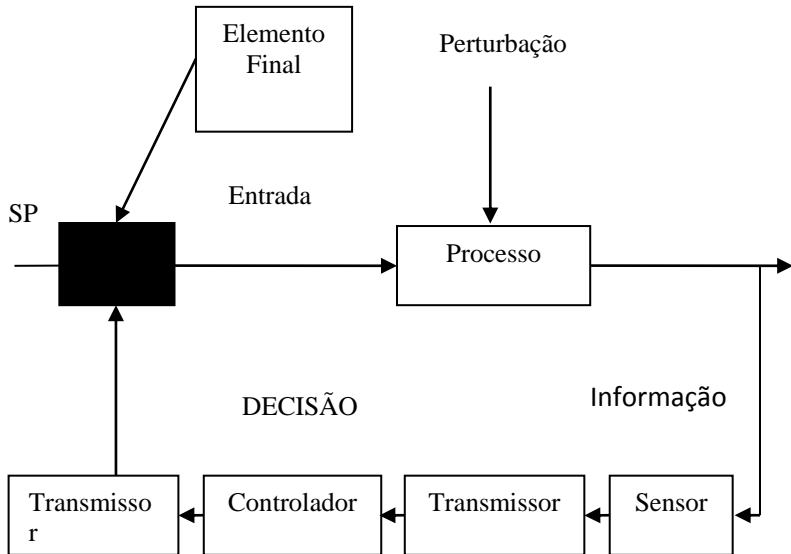


Figura 8: Diagrama de um Controle de Malha Fechada.

2.4.2 Instrumentação

A instrumentação é o ramo da engenharia que trata do projeto, fabricação, especificação, montagem, operação e manutenção dos instrumentos para medição, alarme, monitoração e controle das variáveis de processo industrial (MEIER & MEIER, 2011; ANDERSON, 1997).

Do ponto de vista técnico, a medição é empregada para monitorar, *controlar ou investigar* um processo ou fenômeno físico. A análise sistêmica de diversos sistemas de medição revela a existência de três elementos funcionais bem definidos que se repetem com grande frequência na maioria dos sistemas de medição em uso. Em termos

genéricos, um sistema de medição poder ser dividido em três módulos funcionais: o *sensor/transdutor* (o transdutor é o módulo do sistema de medição que está em contato com o mensurando, ele gera um sinal proporcional ao mensurando segundo uma função bem definida, normalmente linear, baseada em um ou mais fenômenos físicos; o sensor é o primeiro módulo do transdutor sendo a parte que entra em contato direto com o mensurando), a *unidade de tratamento do sinal* (amplifica o sinal do sensor/transdutor, podendo assumir funções de filtragem, compensação, integração, processamento, etc.) e o *dispositivo mostrador* (é aquele que recebe o sinal tratado e através de recursos mecânicos, eletromecânicos, eletrônicos ou outro qualquer, transforma-o em um número inteligível ao usuário, ou seja, produz uma indicação direta perceptível). Cada módulo pode constituir uma unidade independente ou pode estar fisicamente integrada ao sistema de medição. A seleção de um sistema de medição para um processo deve ser baseada em alguns critérios, tais como: desempenho, confiabilidade, materiais de construção, uso anterior, acesso físico, custo e geração de emissões para o meio ambiente (MEIER & MEIER, 2011; ANDERSON, 1997).

O sucesso de uma instrumentação bem sucedida em uma operação de uma planta produtiva depende da existência de um conjunto de fatores e condições que possibilitem a obtenção do produto final na forma desejada. Para que isso seja possível é importante conhecer as variáveis de entrada que influenciam as variáveis de saída bem como controlar as saídas para se obter as condições ótimas de operação. O acompanhamento das variáveis permite o monitoramento do processo e seu controle. Desta forma, é possível acompanhar o progresso da

produção, indicando tempos ótimos de operação e até mesmo detectar a existência de alguma anormalidade no processo (MEIER & MEIER, 2011; ANDERSON, 1997).

Existem três classes principais de sensores: os que devem ser instalados no interior do equipamento; os que operam com amostras que são tomadas continuamente do processo; e os que não entram em contato com o produto. Os sensores de acordo com sua aplicação no controle de processo são caracterizados como: *in-line* (são sensores integrados ao equipamento ou planta, cujos valores medidos podem ser usados diretamente no controle do processo, são sensores com retransmissão de sinal ou em linha); *on-line* (são sensores que apesar de fazerem parte do equipamento, os valores medidos não podem ser usados diretamente para propósitos de controle, pois não possuem retransmissão de sinal), *off-line* (são sensores que não fazem parte integrante do equipamento e o valor medido não pode ser usado diretamente para propósito de controle) (MEIER & MEIER, 2011; ANDERSON, 1997).

2.4.3 Controle Clássico

Uma malha de controle consiste, basicamente, de quatro componentes: do elemento de medida, do controlador, do elemento final de controle e do processo a ser controlado. Os sistemas de controle clássicos podem ser divididos em:

Controle Manual - onde a execução do controle é realizada por um operador, onde a qualidade do controle está diretamente relacionada ao grau de treinamento do operador e a sua sensibilidade no manuseio das funções. Este tipo de controle possui um custo elevado, em termos de

trabalho, e somente pode ser utilizado se desvios relativamente grandes da referência forem permitidos. Conseqüentemente, sua utilização somente é justificável se os ajustes requeridos forem mínimos (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

Controle Automático – em sistema de controle automático o elemento de medida deve gerar um sinal de saída que possa ser monitorado por um instrumento. Os sistemas de controle automático clássicos podem ser classificados em quatro tipos principais: controlador de duas posições, também chamado de *ON/OFF* ou *bang-bang*; controlador proporcional (P); controlador proporcional – integral (PI); controlador proporcional – integrativo – derivativo (PID) (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

2.4.4 Controle Avançado

Em inúmeros processos o ponto de operação ótimo é determinado por alguma restrição. Na maioria das aplicações um sistema regulatório não é capaz de agir de forma eficiente diante de restrições no processo ou do equipamento. Dessa maneira, estratégias de controle avançado são aplicadas com o objetivo de reduzir variações em uma variável controlada. Dentre as estratégias de controle avançado tem-se: o controle *feedforward*, controle em cascata, compensação de tempo morto, controle de razão, controle seletivo, controle adaptativo, controle interferencial, controle multivariável, controle estático de processos. Outros tipos/estratégias de controle avançado podem ser implementadas para o controle de processos, tais como: controle supervisorio, controle

multivariável, controle não linear e o controle preditivo (SEBORG, EDGAR, MELLICHAMP, & DOYLE III, 2010; SMITH & CORRIPIO, 2005; OGATA, 2001).

2.4.5 Algumas aplicações de Controle em Processos de Produção de Biodiesel

PINZI, CAPOTE, JIMÉNEZ, DORADO, & LUQUE DE CASTRO (2009), apresentou um método automático on-line para monitorar a produção de biodiesel via determinação de glicerol livre e combinado. O método é baseado na extração líquido-líquido de glicerol do biodiesel em fase aquosa de etanol onde o glicerol é oxidado a formaldeído com meta periodato e posteriormente reagido com acetilacetona. O produto da reação foi medido por fotometria a 410 nm. O glicerol livre e combinado foi diferenciado por hidrólise dos glicerídeos com etilato de potássio. Os resultados mostraram que a proposta de método automatizado on-line é uma opção adequada na análise de rotina durante a produção de biodiesel.

MJALLI, SAN, YIN, & HUSSAIN (2009), apresentou uma estratégia multi-modelo de controle adaptativo (MMAC) visando obter um controle de processo eficiente para a não linearidade de reatores de produção de biodiesel via transesterificação, ocasionada pela variação de parâmetros reacionais e por efeitos de distúrbios. Para implementar o controlador adaptativo, um modelo mecanístico rigoroso do reator de transesterificação de biodiesel foi desenvolvido e validado com resultados experimentais publicados. A partir do modelo validado foi analisado a estabilidade e a não-linearidade. A análise revelou que o sistema é estável. No entanto, a sua alta não-linearidade exige uma

estratégia de controle avançado a ser considerado. A relação entrada-saída entre as variáveis efetivas de processo foram estudadas e a sua síntese revelou um sistema de controle do tipo *two-by-two* (dois-por-dois). Dois tipo de controle adaptativo foram então projetados e ajustados para otimizar o desempenho do controlador. Finalmente, uma comparação com os controladores convencionais revelou a superioridade do novo sistema de controle em termos de *set-point* de rastreamento e rejeição de perturbação. Os resultados deste trabalho comprovam que um sistema de controle adaptativo adequadamente projetado pode ser usado para melhorar o desempenho do reator de transesterificação.

KUEN, MJALLI, & KOON (2010), estudaram um novo esquema de controle adaptativo implementado para ajustar automaticamente o controlador, através da mais recente base da dinâmica de processo atual. Este esquema demonstrou uma integração de uma ferramenta poderosa de modelagem processo online (recursivo dos mínimos quadrados - RLS) com um renomado e ainda assim simples método de controle de processo (modelo de controle interno - IMC). Dois tipos de controle adaptativo foram concebidos, onde a amostragem de tempo algoritmo RLS e a constante tempo do circuito fechado IMC foram determinadas através de otimizações de restrições com algoritmo genético. Em comparação com os controladores “*PID*” convencionais o novo esquema de controle adaptativo revelou-se superior no rastreamento de pontos setados. Boas propriedades na rejeição perturbação também foram demonstradas pelo novo esquema de controle adaptativo. Os resultados obtidos demonstraram que um esquema de controle

adaptativo pode ser implementado para os reatores de transesterificação de biodiesel com conhecimento mínimo sobre o modelo de processo.

BILDEA & KISS (2011), estudaram o controle do processo de produção de biodiesel por absorção reativa, tendo como objetivo principal obter uma estrutura de controle eficiente que: garanta o excesso de metanol necessário para a conversão total dos ácidos graxos; e previna separações difíceis, mantendo elevado grau de pureza da água (subproduto). Rigorosas simulações foram realizadas - usando *Aspen Plus e Aspen Plus Dynamics* como ferramenta de ajuda computacional para simulação de processos em engenharia - para uma usina de produção de biodiesel de 10 *ktpy* (quilo toneladas por ano) a partir de resíduos óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres, usando como catalisadores: ácidos sólidos verde.

BALABIN, LOMAKINA, & SAFIEVA (2011), estudaram métodos de controle online baseado em técnicas de calibração linear e não linear – tais como, regressão linear múltipla – MLR; regressão de componentes principais – PCR; regressão parcial de quadrados mínimos (PLS); versões polinomial e Spline-PLS; e redes neurais artificiais (ANN) - para predição de propriedades de biodiesel a partir de espectros de infravermelho próximo.

***MATERIAIS E
MÉTODOS***

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Tabela 3: Relação de Materiais para Experimentos

Vidraria		
Descrição	Marca	Volume
Bastão de vidro	Dist	----
Bureta	Dist	10, 25 e 50 mL
Barra magnética	Dist	----
Béqueres	Dist	100 mL
Funil de Decandatação	Dist	1000 mL
Pipetas de Pausteur	Dist	----
Suporte Universal	Dist	----
Totem	Lucanam	1000 L
Tambores	Lucanam	50, 100 e 200 L
Provetas	Dist	25 mL
Elermeyers	Dist	125 mL
Baldes	Lucanam	20 L
Reagentes		
Descrição	Tipo	Fornecedor
Etanol	Anidro	Petroluz
Carbonato de Sódio	P.A.	Dinâmica
Ácido Sulfúrico	P.A.	Chemis
Óleos de: soja e girassol	Degomado	Biopar
Óleo de Castanha	Degomado	Cooperativa Mista de Guariba

Clorofórmio	Deuterado	TediaBrasil	
Gordura de Frango	Rejeito de flotorador	Sadia	
Água	Destilada	LPQPNC A	
Papel Tornassol e pH	0 à 14	SIGMA	
Equipamentos			
Descrição	Marca	Modelo	
Cronômetro	TECHNOS	11047-PI019	
Pipeta automática	Research	Eppendorf 1000	
Gerador de Micro-ondas Industrial (GMI)	Gerador de alta tensão	Alter	SM 1150 D
	Testa, com potência real de 3 kW	Alter	TM030
	Guia de Onda	Alter	WR 340
	Sensor de potência de retorno	Alter	RD 8400
	Circulador	National Eletronics	2.450 MHz
	Tuning	Alter	AG340M3
Sistema de geração de micro-ondas doméstico (SGMD)	Sistema de geração de alta tensão composto de: transformador, diodo e capacitor	Panasonic	-----
	Guia de Onda	LPQPNC A	WR 340
	Magnetron, com Potência real de 600 W	Panasonic	2,45 GHz
Bomba centrífuga	Bombinox	BL10	

Bomba de Diafragma, Monofásica: 220 V; Vazão: 20L/min	Bombinox	-----
Bomba de Vácuo	Omel	BVM/II-127/60
Sistema de agitação mecânica com motor de 0.5 cv; trifásico: 220/380 V; 60 Hz; 1720 RPM	WEG	-----
Vacuômetro	WOLER	$\frac{3}{4}$ "; (-1 a 0 Kgf/cm ²)
Manômetro	WOLER	$\frac{3}{4}$ "; (0 a 4 Kgf/cm ²)
Controlador Lógico Programável	WEG	TPW-03/30HR-A/8AD
Inversor de frequência	Siemens	G110/CPM110 AIN
Sistema de monitoramento de temperatura interna do Reator, com sensor de fibra óptica.	Neoptix	Reflex-4
Sistema digital de monitoramento da temperatura interna do Reator, com sensor do tipo termopar do tipo K.	Minipa	ET 2609
Quadro de elétrico e comando	LPQPNCA	LPQPNCA
Condensador/coluna de refluxo	LPQPNCA	LPQPNCA
Válvula solenoide	ASCO	8210C007
Sistema de Recuperação de Etanol	LPQPNCA	LPQPNCA
Ressonância Magnética Nuclear ¹ H	Varian	Mercury 300

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 A construção do Reator de Micro-ondas Piloto (RMP)

O Reator de Micro-ondas Piloto (RMP) do tipo batelada (**Figura 9**) foi todo usinado em aço inox 304, com geometria e adaptação fundamentadas na concepção de cavidades ressonantes multimodos cilíndricas operando em modo TE_{101} (METAXAS & MEREDITH, 1983); com capacidade de 100 L, isolado termicamente; dotado de: 10 sistemas de geração de micro-ondas doméstico (SGMD) totalizando uma potência real 6 kW; um sistema de agitação mecânica controlado por inversor de frequência; um sistema digital de monitoramento da temperatura interna via sensor do tipo termopar; um medidor de pressão (manômetro) analógico para monitoramento da pressão; um medidor de vácuo analógico (vacuômetro) para monitoramento de vácuo; um Controlador Lógico Programável; um condensador/coluna de refluxo (para o etanol) com controle de pressão por válvula solenoide; sistema de recuperação de etanol (ao término do processo de transesterificação); quadro elétrico e comando montado para atender a demanda de todo o equipamento; bomba do tipo deslocamento positivo de diafragma (para agitação durante o processo reacional e para carga e descarga de matéria prima e produto); bomba centrífuga (para transferência do etanol recuperado); bomba de vácuo (para procedimento de recuperação do etanol ao término da reação); um sistema tubulação para transferência de produto em inox 304 de 1" e tubo de interligação do Reator com o Sistema de Recuperação de Etanol de 4" em inox 304.

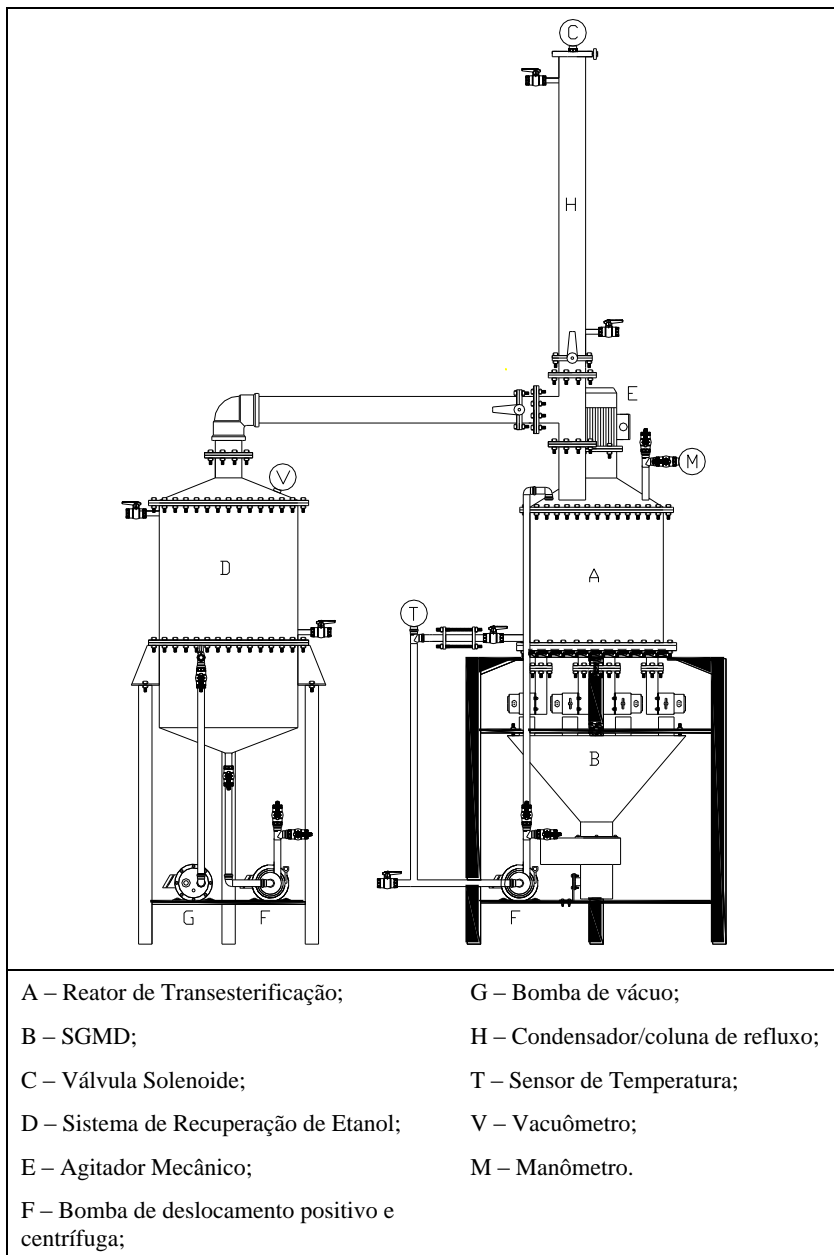


Figura 9: Reator de Micro-ondas Piloto (RMP)

3.2.2 A Modificação do Reator de Micro-ondas Piloto (RMP)

A modificação do RMP baseou-se na alteração da concepção do reator pela instalação de um Gerador de Micro-ondas Industrial (GMI) na lateral do reator, perpendicular ao eixo de agitação mecânica, formando um ângulo de incidência de micro-ondas de 90° com relação ao SGMD, como alternativa de solução a problemas reacionais no processo de produtivo de biodiesel; e pela instalação de um sistema de monitoramento de temperatura interna via sensor de fibra óptica, pois, foi observado que sensores do tipo termopar, quando instalado diretamente no corpo do RMP, sob ação das micro-ondas, sofrem ionização, motivo pelo qual o sensor foi posicionado na linha de recirculação do RMP, visando com isso verificar se existe alteração da temperatura reacional observada no RMP, recebendo a partir disso a nomenclatura de Reator de Micro-ondas Piloto Modificado (RMPM).

3.2.3 O Reator de Micro-ondas Piloto Modificado (RMPM)

O RMPM do tipo batelada (**Figura 10**) foi todo usinado em aço inox 304, com geometria e adaptação fundamentadas na concepção de cavidades ressonantes multimodos cilíndricas operando em modo TE₁₀₁ (METAXAS & MEREDITH, 1983); com capacidade de 100 L, isolado termicamente; dotado de: 10 sistemas de geração de micro-ondas doméstico (SGMD) totalizando uma potência real 6 kW; um gerador de micro-ondas industrial (GMI); um sistema de agitação mecânica controlado por inversor de frequência; um sistema digital de monitoramento da temperatura interna via sensor do tipo termopar; um sistema de monitoramento de temperatura interna durante a emissão de

micro-ondas via sensor de fibra óptica; um medidor de pressão (manômetro) analógico para monitoramento da pressão; um medidor de vácuo analógico (vacuômetro) para monitoramento de vácuo; um Controlador Lógico Programável; um condensador/coluna de refluxo (para o etanol) com controle de pressão por válvula solenoide; sistema de recuperação de etanol (ao término do processo de transesterificação); quadro elétrico e comando montado para atender a demanda de todo o equipamento; bomba do tipo deslocamento positivo de diafragma (para agitação durante o processo reacional e para carga e descarga de matéria prima e produto); bomba centrífuga (para transferência do etanol recuperado); bomba de vácuo (para procedimento de recuperação do etanol ao término da reação); um sistema tubulação para transferência de produto em inox 304 de 1” e tubo de interligação do Reator com o Sistema de Recuperação de Etanol de 4” em inox 304.

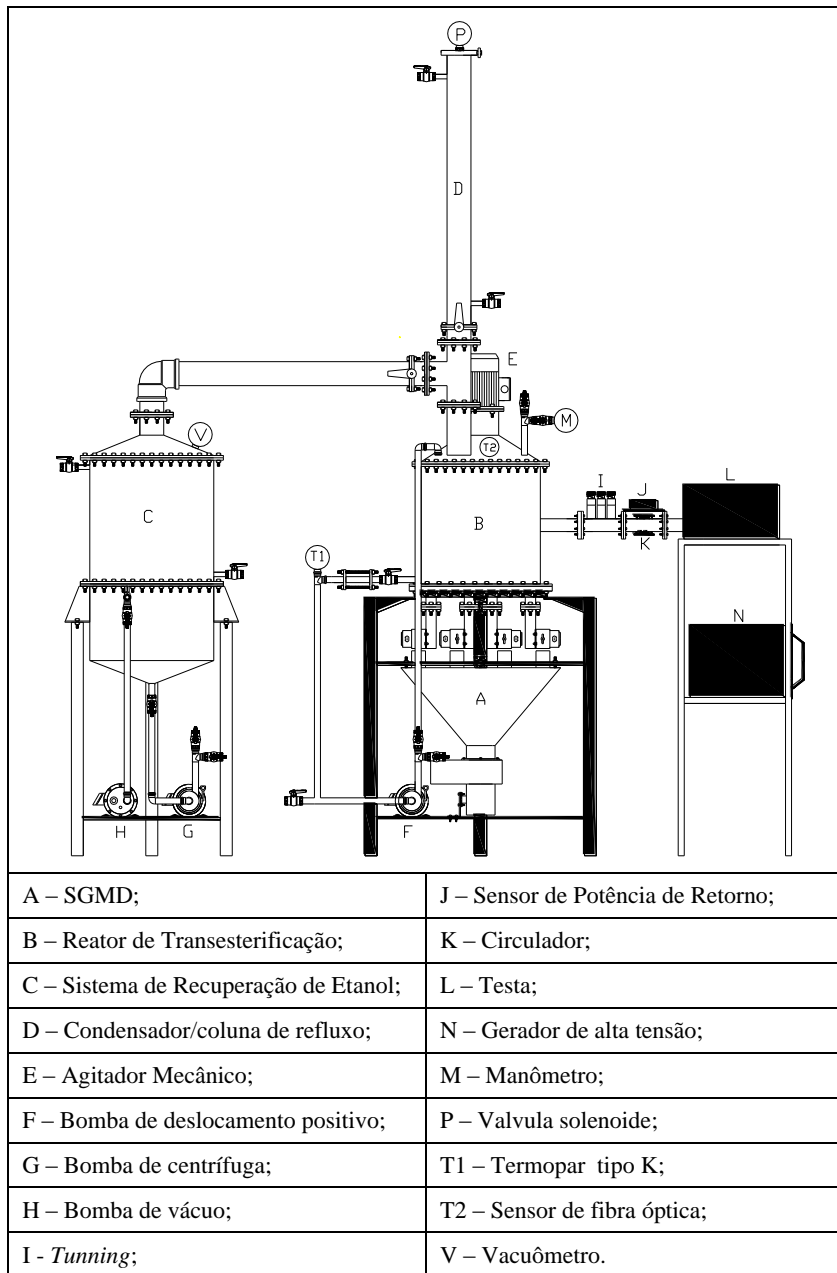


Figura 10: Reator de Micro-ondas Piloto Modificado (RMPM)

3.2.4 A adaptação Via Teste Calorimétrico

Os testes calorimétricos foram realizados segundo (METAXAS & MEREDITH, 1983), no qual, por meio da **Equação 4**, relacionou-se a potência absorvida pelo material/dielétrico em função da variação da temperatura num intervalo de tempo.

$$P = \frac{M_a c_p (T - T_0)}{t}$$

Equação 4: Equação da Potência Absorvida.

sendo: M_a - massa do material em kg;

c_p - capacidade calorífica do material em kJ/Kg.°C;

T - temperatura final atingida pelo material em °C;

T_0 - temperatura inicial do material em °C;

t - tempo em segundos.

A calorimetria foi dividida em:

- **Aferição da Potência Real do SGMD do RMP em um sistema de reator do tipo Monomodo:**

Para a determinação da potência real dos magnetrons que compõem os 10 SGMD, em virtude deles não serem novos e pelo fato da válvula magnetron ser composta de um filamento que em função da sua ionização promove uma redução da potência real emitida, utilizou-se uma cavidade monomodo. Para determinação da potência real realizou-se o seguinte procedimento: mediu-se 0,040 kg de água, transferiu-se para o reator e mediu-se a temperatura inicial, emitiu-se micro-ondas por 10 s e mediu-se a temperatura final. Através da **Equação 4** determinou-se a potência real de cada magnetron que compõe cada

SGMD. As medidas foram realizadas em triplicata para cada magnetron e através da soma da potência média de cada magnetron, determinou-se a potência real dos 10 SGMD.

- **Calorimetria do RMP**

Carregou-se o RMP (devidamente isolado termicamente) com 80 kg de água da torneira e aguardou-se o equilíbrio da temperatura da água com a carcaça do reator. Após o equilíbrio da temperatura da água com a carcaça do reator, mediu-se a temperatura inicial da água. Ligou-se a emissão das micro-ondas usando os 10 geradores de micro-ondas doméstico, de potência real de 600 W que totalizam 6 kW, durante um tempo de 600 s e mediu-se a temperatura final da água. As medidas de temperatura nesse procedimento foram realizadas utilizando o sistema digital de monitoramento de temperatura interna, usando sensor do tipo termopar (do tipo K). Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada medida realizada, sendo realizadas as seguintes variações: água parada, agitando somente com agitador mecânico, agitando somente com a bomba e agitando com o agitador mecânico e bomba. Após as medidas, coletaram-se os resultados para posterior tratamento.

- **Calorimetria do RMPM**

Carregou-se o RMPM (devidamente isolado termicamente) com 80 kg de água da torneira e aguardou-se o equilíbrio da temperatura da água com a carcaça do reator. Após o equilíbrio da temperatura da água com a carcaça do reator, mediu-se a temperatura inicial da água. A calorimetria neste reator foi realizada de duas formas: uma usando somente o GMI e a outra usando o GMI mais os 10 SGMD. Na calorimetria usando somente o GMI, ligou-se a emissão das micro-

ondas usando 80% de sua potência que seria 2,4 kW, durante um tempo de 600 s e mediu-se a temperatura final da água. Na calorimetria usando o GMI mais os 10 SGMD, ligou-se a emissão das micro-ondas usando 80% da potência do GMI, que seria 2,4 kW, mais os 6 kW dos 10 SGMD, totalizando uma potência emitida de 8,4 kW, durante um tempo de 600 s e mediu-se a temperatura final da água. Nesse procedimento a temperatura foi monitorada usando o sistema digital de monitoramento de temperatura com sensor de fibra óptica. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada medida realizada e nas seguintes variações: água parada, agitando com agitador mecânico, agitando com a bomba e agitando com agitador mecânico e bomba. Após as medidas, coletaram-se os resultados para posterior tratamento.

3.2.5 Processo de Produção de Biodiesel nos Reatores

Os experimentos no RMP e RMPM foram realizados em regime de batelada, onde, utilizou-se etanol anidro (como reagente), ácido sulfúrico (como catalisador) e matérias primas (gordura de frango, óleo de soja, óleo de girassol e óleo de castanha), buscando avaliar a conversão em função dos seguintes parâmetros: tempo de irradiação de micro-ondas, percentagem de ácido e razão molar dos reagentes.

No RMP realizou-se o seguinte procedimento: carregou-se o reator com a matéria prima; adicionou-se o catalisador, sob agitação mecânica de 860 RPM e agitação por bomba numa vazão de 20 L/min; homogeneizou-se por 5 minutos, adicionou-se o etanol anidro, agitou-se por mais 5 minutos; sob agitação mecânica e por bomba conforme dados acima, ligou-se a emissão de micro-ondas, aplicando uma potência de 6 kW. Durante o experimento, após a temperatura atingir 80 °C coletou-se

amostras (conforme: **Tabela 7**) para posterior análise de conversão por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H).

No RMPO realizou-se o seguinte procedimento: carregou-se o reator com a matéria prima; adicionou-se o catalisador, sob agitação mecânica de 860 RPM e agitação por bomba numa vazão de 20 L/min; homogeneizou-se por 5 minutos, adicionou-se o etanol anidro, agitou-se por mais 5 minutos; sob agitação mecânica e por bomba conforme dados acima, ligou-se a emissão de micro-ondas, aplicando uma potência de 8,4 kW (sendo: 2,4 kW do GMI e 6 kW dos 10 SGMD). Durante o experimento, após atingir uma temperatura de 80 °C coletou-se amostras de 10 em 10 minutos (conforme: **Tabela 8**) para posterior análise de conversão por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H).

Os testes experimentais realizados no RMPM foram baseados nos melhores resultados experimentais obtidos no RMP, visando com isso testar a modificação realizada no reator.

3.2.6 O Monitoramento do Processo de Produção de Biodiesel nos reatores

O monitoramento do processo de produção de biodiesel etílico no RMP e no RMPM baseia-se num sistema de monitoramento manual, onde, medidas de composição para determinação do porcentual conversão foram realizadas via RMN ^1H . A análise de RMN ^1H foi realizada em um espectrômetro Varian Mercury 300 MHz, com amostras coletadas durante os experimentos realizados, tanto no RMP quanto no RMPO. Coletou-se 50 μL da amostra e transferiu-se para o tubo de ressonância e adicionou-se 650 μL de clorofórmio deuterado para solubilização. Adquiriu-se o espectro de RMN ^1H em temperatura

controlada de 30 °C. O procedimento analítico de tratamento dos dados foi baseado na metodologia desenvolvida por (GONZALEZ, GARÇÃO, & VELLOSO, 2005) que se baseia na diferença observada no espectro de RMN ^1H do biodiesel etílico com relação ao espectro de RMN ^1H da matéria prima para determinar a conversão, dado pelo desaparecimento dos hidrogênios glicéridos do óleo (4,3 ppm) e com o conseqüente aparecimento dos sinais dos hidrogênios do éster etílico (4,15 ppm).

Nas **Figuras 11 e 12** são mostradas essas diferenças.

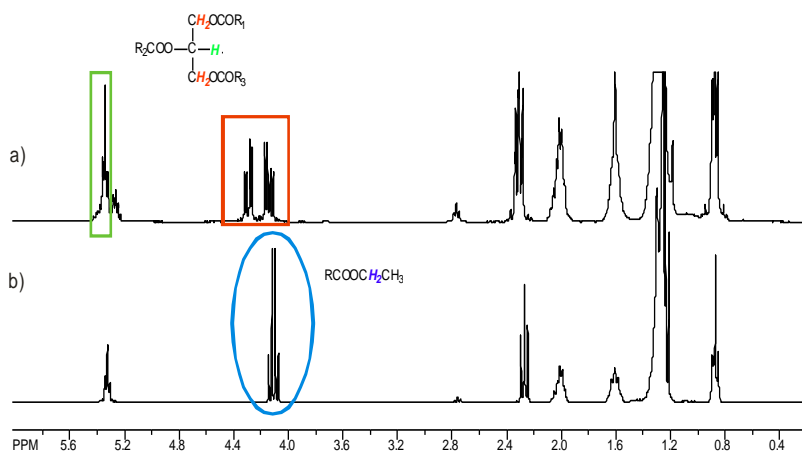


Figura 11: Espectro de RMN de ^1H do óleo de Dendê.

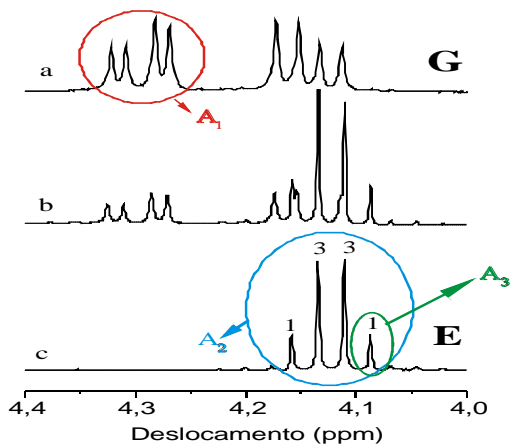


Figura 12: Região de mudança dos deslocamentos químicos dos hidrogênios glicérideos num espectro de RMN ^1H .

Através da **Equação 5** obtêm-se os valores de conversão do óleo em biodiesel etílico via RMN ^1H . Sendo A_1 e A_3 as áreas dos picos, conforme apresentado na **Figura 12**.

$$C_{BIO} = \frac{\frac{4 \times A_3}{3}}{\frac{4 \times A_3}{3} + \frac{A_1}{2}} \times 100$$

Equação 5: Conversão da matéria prima em biodiesel etílico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adaptação Via Teste Calorimétrico do RMP

O teste calorimétrico do RMP possibilitou determinar a potência absorvida em *Watts* por uma determinada massa (80 kg) de dielétrico (água) num intervalo de tempo de 600 s, considerando a capacidade calorífica da água de 4,18 kJ/(Kg °C) e que 1 kJ/s = 1000 *Watts*, para uma potência teórica aplicada de 6 kW. As medidas foram realizadas para as seguintes situações: sistema parado; sob agitação mecânica; sob agitação com bomba; e sob agitação com bomba e agitação mecânica.

Os dados obtidos nessas medidas estão apresentados na **Figura 13**.

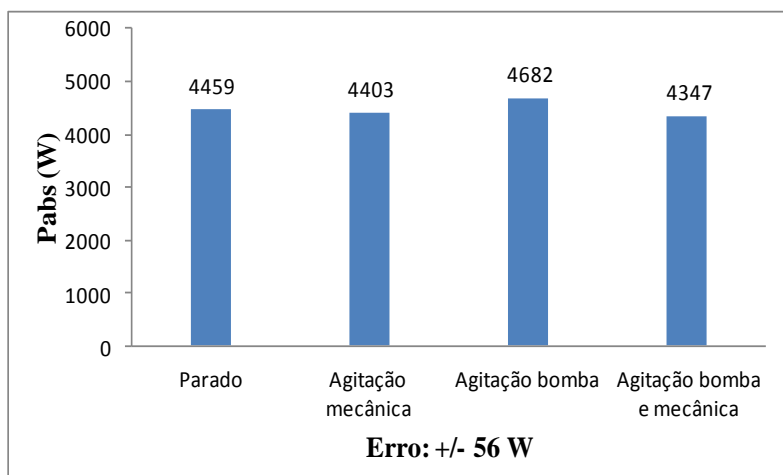


Figura 13: Gráfico da calorimetria do RMP

De posse dos resultados de potência absorvida em cada situação, determinou-se a eficiência (E) que expressa o valor do aproveitamento da potência teórica aplicada, dada pela relação entre a potência absorvida (P_{ABS} em W) e a potência teórica aplicada ($P_{TEÓRICA}$ em W) em função do tipo de agitação: parado; sob agitação mecânica, sob

agitação da bomba e sob agitação da bomba mais agitação mecânica; conforme **Equação 6**.

$$E = \frac{P_{ABS}}{P_{TEÓRICO}} \times 100$$

Equação 6: Equação da Eficiência da Adaptação das Micro-ondas

Os dados de eficiência para cada situação estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Eficiência do RMP

Situação	P_{ABS} (W)	$P_{TEÓRICA}$ (W)	E (%)
Parado	4459	6000	74,3
Agitação Mecânica	4403	6000	73,4
Agitação Bomba	4682	6000	78,0
Agitação Bomba e Mecânica	4347	6000	72,4
Eficiência do RMP			74,5
Erro da E (%): +/- 1%			

Na **Tabela 4**, foi observado que a agitação com bomba apresentou o melhor resultado de eficiência (78,0%), dentre as situações testadas. A menor eficiência das outras situações é atribuída a uma interferência no regime/absorção das micro-ondas pela posição central do eixo de agitação mecânica (composto de uma hélice do tipo naval e eixo com diâmetro de 1 polegada), estando a hélice de frente para a posição de entrada onde ocorre a emissão das micro-ondas.

Através desses resultados determinou-se que a eficiência do RMP usando os 10 SGMD, pela média da eficiência de todas as situações testadas. A eficiência do RMP é de 74,5%, ou seja, dos 6 kW de

potência teórica aplicada, 74,5% deles foram absorvidos pelo dielétrico e transformados em energia térmica.

4.2 Adaptação Via Teste Calorimétrico do RMPM

A calorimetria neste reator foi realizada de duas formas: uma usando somente o GMI aplicando uma potência teórica de 2,4 kW e a outra usando o GMI mais os 10 SGMD aplicando uma potência teórica de 8,4 kW. Através destes testes foi possível determinar se houve alteração na eficiência em função da modificação realizada no RMP.

- **Calorimetria usando somente o GMI**

O teste calorimétrico do RMPM usando somente GMI possibilitou determinar a potência absorvida em *Watts* por uma determinada massa (80 kg) de dielétrico (água) num intervalo de tempo de 600 s, considerando a capacidade calorífica da água de 4,18 kJ/(kg °C) e que 1 kJ/s = 1000 *Watts*, para uma potência teórica aplicada de 2,4 kW.

As medidas foram realizadas para as seguintes situações: sistema parado; sob agitação mecânica; sob agitação com bomba e sob agitação com bomba mais agitação mecânica, cujos resultados são apresentados na **Figura 14**.

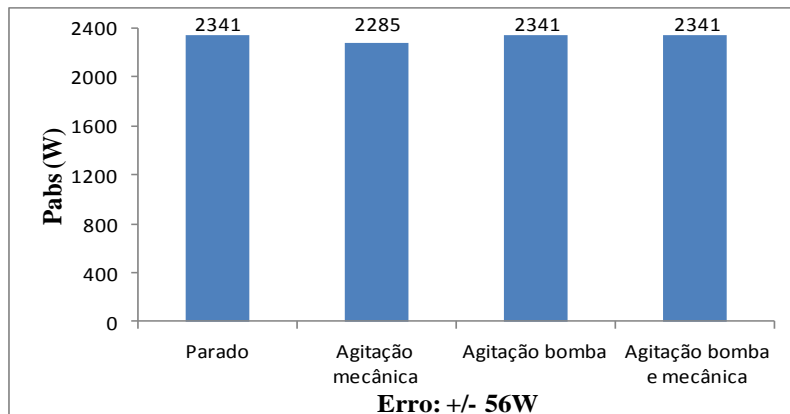


Figura 14: Gráfico da calorimetria do RMPM usando somente GMI

De posse dos resultados de potência absorvida em cada situação, determinou-se a eficiência (E), conforme **Equação 6**, que expressa o valor do aproveitamento da potência teórica aplicada, dada pela relação entre a potência absorvida (P_{ABS} em W) e a potência teórica aplicada ($P_{TEÓRICA}$ em W) em função do tipo de agitação: parado; sob agitação mecânica, sob agitação da bomba e sob agitação da bomba mais agitação mecânica.

Os dados de eficiência para cada situação estão apresentados na

Tabela 5.

Tabela 5: Eficiência do RMPM usando somente GMI

Situação	P_{ABS} (W)	$P_{APLICADA}$ (W)	E (%)
Parado	2341	2400	97,5
Agitação Mecânica	2285	2400	95,2
Agitação Bomba	2341	2400	97,5
Agitação Bomba e Mecânica	2341	2400	97,5
Eficiência do RMPM usando GMI			96,9
Erro da E (%): +/- 1%			

Observa-se na **Tabela 5**, que praticamente não houve variação da potência absorvida em função do tipo agitação utilizada, havendo uma pequena variação na agitação mecânica que pode estar atribuído as interferências no regime/propagação das micro-ondas (conforme discutido na calorimetria do RMP). A alta eficiência obtida é atribuída ao uso de sistemas de controle contidos no GMI, tais como: *tunning*, circulador e sensor de potência de retorno que possibilitam que a potência real aplicada seja muito próxima da teórica. Através do observado, nota-se que o uso de um sistema industrial de geração de micro-ondas onde se detém um melhor aproveitamento/controle da potência emitida/retorno, em virtude das ferramentas de controle/ajuste, torna-se desnecessário o uso métodos de agitação mecânica como ferramenta para o melhoramento do aproveitamento da potência aplicada. O melhor resultado foi de 97,5% de eficiência sob as situações: parado, agitando somente com bomba e agitando com bomba e mecânica.

Através desses resultados determinou-se a eficiência do RMPM usando somente o GMI, pela média dos resultados de eficiência em cada situação testada. A eficiência do RMPM usando o GMI foi de 96,9%, ou seja, dos 2,4 kW de potência teórica aplicada, 96,9% deles foram absorvidos pelo dielétrico e transformados em energia térmica.

- **Calorimetria usando o GMI mais os 10 SGMD**

O teste calorimétrico do RMPM possibilitou determinar a potência absorvida em *Watts* por uma determinada massa (80 Kg) de dielétrico (a água) num intervalo de tempo de 600 s, considerando a capacidade calorífica da água de 4,18 kJ/(kg °C) e que 1 kJ/s = 1000 *Watts* para uma

potência teórica aplicada de 8,4 kW (sendo: 2,4 kW do GMI e 6 kW dos 10 SGMD).

As medidas foram realizadas para as seguintes situações: sistema parado; sob agitação mecânica; sob agitação com bomba e sob agitação de bomba mais agitação mecânica, cujos resultados são apresentados na

Figura 15.

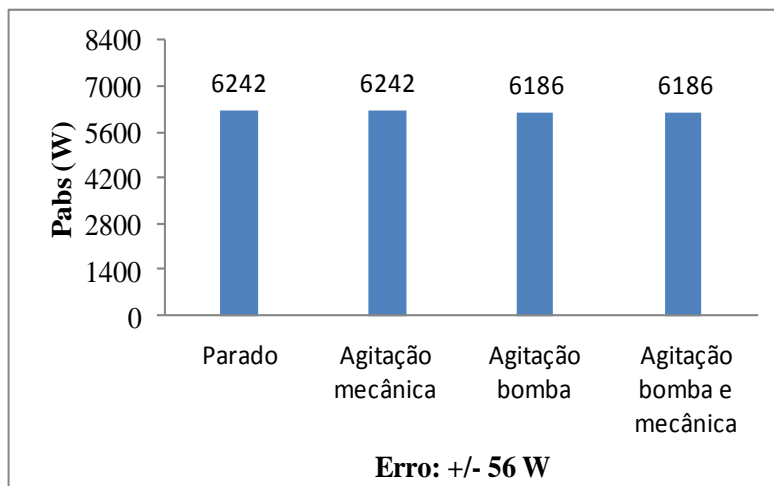


Figura 15: Gráfico da calorimetria do RMPM usando GMI mais os 10 SGMD.

De posse dos resultados de potência absorvida em cada situação, determinou-se a eficiência (E), conforme **Equação 6**, que expressa o valor do aproveitamento da potência teórica aplicada, dada pela relação entre a potência absorvida (P_{ABS} em W) e a potência teórica aplicada ($P_{TEÓRICO}$ em W) em função do tipo de agitação: parado; sob agitação, sob agitação com bomba e sob agitação com bomba mais agitação mecânica.

Os dados de eficiência para cada situação estão apresentados na

Tabela 6.

Tabela 6: Eficiência do RMPM usando GMI mais os 10 SGMD

Situação	P_{ABS} (W)	$P_{TEÓRICO}$ (W)	E (%)
Parado	6186	8400	73,6
Agitação Mecânica	6186	8400	73,6
Agitação Bomba	6242	8400	74,3
Agitação Bomba e Mecânica	6242	8400	74,3
Eficiência do RMPM usando GMI mais os 10 SGMD			74,0
Erro da E (%): +/- 1%			

Nota-se pela **Tabela 6**, que a agitação pouco contribuiu para a melhoria dos resultados de eficiência, fato esse atribuído a alta eficiência obtida pelo uso do GMI e seus sistemas de controle, confirmando através disso, que métodos de agitação mecânica, como possibilidade de melhoria de resultados de eficiência, quando se tem o uso de GMI, não são necessários. Uma pequena variação na eficiência foi observada entre o RMP e RMPM, podendo ser considerado uma variação proporcionada pela faixa de erro da medida e não uma alteração na adaptação da cavidade, ou seja, as modificações realizadas no RMP não proporcionaram alterações de eficiência da adaptação da cavidade.

A diferença de eficiência obtida entre as calorimetrias usando somente o GMI (no RMPM) e o GMI mais os 10 SGMD (no RMPM) ou somente os 10 SGMD (no RPM) é atribuída ao sistema de controle de emissão das micro-ondas que compõe o GMI e que não estão contidos nos SGMD e que possibilitam que o valor real da potência aplicada seja o mais próximo da potência teórica.

Através desses resultados determinou-se a eficiência do RMPM usando o GMI mais os 10 SGMD, pela média dos resultados de eficiência em cada situação testada. O resultado da eficiência do RMPM sob uma potência aplicada de 8,4 kW foi de 74%, ou seja, dos 8,4kW de potência teórica aplicada, 74% deles foram absorvidos pelo dielétrico e transformados em energia térmica.

Cabe ressaltar que em todos os experimentos de calorimetria realizados acima, não foram contabilizados em seus resultados algumas perdas inerentes ao processo, tais como: perdas térmicas para meio externo. Dados esses que se fossem contabilizados, melhorariam ainda mais a eficiência dos Reatores RMP e RMPM. Outra forma de melhorar a eficiência do RMP e do RMPM seria a instalação de *tunnings, circuladores e sensores de potência de retorno* nos SGMD, para com isso, ajustar a impedância da cavidade com relação ao dielétrico e com isso obter uma maior transferência da potência teórica aplicada para o dielétrico, assim como minimizar a potência de retorno, ou seja, o ajuste possibilitaria um melhor aproveitamento energético potência teórica aplicada.

4.3 O Monitoramento e o Processo de Produção de Biodiesel no RMP

Através de um monitoramento manual, medidas de composição via RMN ^1H foram realizadas, para determinar a conversão da matéria prima em biodiesel, durante o processo produtivo.

Na **Tabela 7** são apresentados os percentuais de conversão com a variação da proporção matéria prima:álcool, percentual de ácido, tempos de irradiação e tipos de matérias primas utilizadas, nos experimentos

realizados no RMP. A temperatura em todos os experimentos ficou entre 80 a 84 °C. Nos experimentos 1, 2, 3 o tempo reacional foi de 60 minutos e nos experimentos 4 e 5 os tempos reacionais foram de 48 e 22 minutos respectivamente.

Tabela 7: Produção de biodiesel no RMP

Exp.	Matéria Prima	Volume (L)	(X:Y) ^a	Etanol (L)	H ₂ SO ₄ (% V/V)	Tempo MO ^b (min)	Conversão (%)
1	Gordura de Frango	60	1:8	30	2,00	60	72,00
2	Gordura de Frango	60	1:8	30	3,00	60	82,00
3	Gordura de Frango	60	1:8	30	3,77	60	98,00
4	Óleo de Soja	18	1:9	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	Óleo de Girassol	25	1:6	10	2,00	8	-
						13	65,44
						16	73,35
						22	90,57

a – Proporção matéria prima:álcool; b – Tempo de irradiação de micro-ondas.

Através dos experimentos 1, 2 e 3 da **Tabela 7** observa-se um aumento da conversão da matéria prima (gordura de frango) em biodiesel etílico em função do aumento do porcentual (ou concentração) de ácido (ácido sulfúrico). Nos experimentos 4 e 5 da **Tabela 7**,

observa-se um aumento da conversão da matéria prima (óleos: soja e girassol) em biodiesel etílico em função do aumento do tempo de emissão de micro-ondas/tempo reacional e que o aumento da proporção de etanol não teve contribuições para o aumento da conversão.

Tais resultados no que tange a construção de uma alternativa tecnológica para a produção de biodiesel etílico, embora promissores, ainda não são definitivos, pois, durante a execução dos experimentos foi observado que após uma conversão em torno de 80% ocorre a separação da glicerina na reação, acarretando um aumento no tempo reacional e um escurecimento do biodiesel formado, tornando o processo de purificação mais dispendioso. Fatos atribuídos a uma incidência maior das micro-ondas sobre a glicerina, visto que a entrada das ondas no reator é realizada pelo fundo, onde estão conectados os guias de onda. Sob uma ação mais intensa de micro-ondas a glicerina depositada no fundo passa a sofrer reações paralelas, provocando o escurecimento do biodiesel e ao mesmo tempo retardando a conversão do óleo. Várias tentativas de recirculação dos reagentes com o uso de alguns tipos de bombas (centrífuga, deslocamento positivo) foram realizadas, porém o problema não foi resolvido.

Como alternativa de solução para esse problema e melhoria do processo, foi decidido alterar a concepção do reator, através da instalação de um GMI na lateral do reator (dando o nome de RMPM). A ideia seria desligar os SGMD após 80% de conversão, ficando ligado somente o GMI, até o fim do procedimento reacional.

4.4 O Monitoramento e o Processo de Produção de Biodiesel no RMPM

Através de um monitoramento manual, medidas de composição via RMN ^1H foram realizadas (**Anexo**), para determinar a conversão do óleo de castanha em biodiesel etílico, durante o processo produtivo.

Os experimentos realizados no RMPM foram planejados baseados nos melhores resultados obtidos no RMP tendo como foco testar modificação realizada. Durante o processo reacional monitorou-se a conversão do óleo de castanha em biodiesel etílico via RMN ^1H , coletando amostras de 10 em 10min. Quando o percentual de conversão chegou em torno de 80%, os SGMD foram desligados, ficando ligado apenas o GMI, até completar o procedimento.

A **Tabela 8** apresenta as condições experimentais realizadas para testar a modificação empregada. A temperatura em todos os experimentos ficou entre 80 a 84 °C. Nos experimentos 1, 2, 3 os tempos reacionais foram de 140, 130 e 70 minutos respectivamente.

Tabela 8: Produção de biodiesel no RMPM

Exp.	Matéria Prima	Volume (L)	(X:Y) ^a	Etanol (L)	H ₂ SO ₄ (%V/V)	Tempo MO ^b (min)	Conversão (%)
1	Óleo de Castanha	55,6	1:6	21,4	1,43	10	18,72
						20	20,54
						30	29,58
						30	41,15
						40	44,93
						50	54,20
						60	54,96
						70	73,23
						80	80,93
						90	86,10
						100	95,04
						110	97,75
						120	98,65
						130	> 99,00
140	> 99,00						
2	Óleo de Castanha	55,6	1:6	21,4	1,88	10	17,35
						20	21,83
						30	26,09
						40	35,48
						50	43,79
						60	57,30
						70	58,49
						80	76,43
						90	82,76
						100	92,91
						110	89,97
						120	> 99,00
						130	> 99,00
						3	Óleo de Castanha
20	20,60						
30	36,22						
40	51,81						
50	73,23						
60	82,26						
70	> 99,00						

a – Proporção matéria prima:álcool; b – Tempo de irradiação de micro-ondas.

Através dos experimentos 1, 2 e 3 da **Tabela 8** foram observadas as mesmas características reacionais dos experimentos realizados no RMP, que são: aumento da conversão do óleo de castanha em biodiesel etílico em função do aumento do percentual de ácido e em função do

aumento do tempo de emissão de micro-ondas/processo reacional. Os experimentos atingiram uma conversão maior de 99%, sendo o experimento 3 o melhor resultado obtido, pois, foi obtido uma conversão maior que 99% num tempo de 70 minutos. Nos experimentos 1, 2, 3 não foi observado os problemas de processo obtidos no RMP. Também foram realizadas análises de alguns parâmetros segundo as normas estabelecidas pela ANP (**Anexo**) onde se observa que o biodiesel encontra-se fora dos parâmetros relativos à acidez e glicerol, fato atribuído a necessidade de uma melhor lavagem do biodiesel.

4.5 A Modificação do RMP

A modificação do RMP através da instalação do GMI na lateral a 90° com ralação ao eixo de agitação do reator e pela instalação de um sistema de monitoramento de temperatura interna via sensor de fibra óptica que recebeu o nome de RMPM é uma alternativa de solução para os problemas observados no RMP. A instalação GMI proporcionou a obtenção de conversões do óleo de castanha em biodiesel etílico maiores que 99% através de análise de composição via RMN ¹H, sem qualquer alteração dos parâmetros reacionais obtidos via RMP, além de melhoria de eficiência proporcionada por seus sistemas de controle quando comparado com um SGMD, deixando clara a necessidade de utilização de GMI em ampliações de escalas processuais. O sistema de monitoramento de temperatura via sensor de fibra óptica proporcionou medidas de temperatura durante a emissão de micro-ondas que não era possível usando sistemas de monitoramento de temperatura usando termopares, porém nessa situação não se faz necessário, pois, não foi observada variações de temperaturas significativas, durante o

procedimento experimental, que justificasse a não utilização do monitoramento de temperatura via sensor do tipo termopar, cabendo a apenas uma pequena modificação conforme realizada no RMP para que as micro-ondas não ionize sua haste.

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

- Através do RMP construído foi possível obter os seguintes resultados: via testes calorimétricos uma eficiência de adaptação da cavidade de 74,5% e via monitoramento/produção de biodiesel um percentual de conversão (via RMN ^1H) de 98% para uma estequiometria de 1:8 (matéria prima:álcool); com um percentual de catalisador de 3,77% V/V sob um tempo de emissão de 60 minutos. Através dos experimentos 1, 2 e 3 da **Tabela 7** foi observado um aumento da conversão da matéria prima (gordura de frango) em biodiesel etílico em função do aumento do porcentual (ou concentração) de ácido (ácido sulfúrico). Nos experimentos 4 e 5 da **Tabela 7**, foi observado um aumento da conversão da matéria prima (óleos: soja e girassol) em biodiesel etílico em função do aumento do tempo de emissão de micro-ondas/tempo reacional e que o aumento da proporção de etanol não teve contribuições para o aumento da conversão.
- No RMP também foi observado que após uma conversão de 80% ocorre a separação da glicerina na reação, acarretando um aumento no tempo reacional e um escurecimento do biodiesel formado tornando o processo de purificação mais dispendioso. Fatos atribuídos a uma incidência maior das ondas sobre a glicerina, visto que a entrada das ondas no reator é realizada pelo fundo, onde estão conectados os guias de onda. Sob uma ação mais intensa das ondas a glicerina depositada no fundo passa a sofrer reações paralelas, provocando o escurecimento do biodiesel e ao mesmo tempo retardando a conversão do óleo.

Várias tentativas de recirculação dos reagentes com o uso de alguns tipos de bombas (centrífuga, deslocamento positivo) foram realizadas, porém o problema não foi resolvido.

- A modificação do RMP através da instalação do GMI na lateral a 90° com ralação ao eixo de agitação do reator e pela instalação de um sistema de monitoramento de temperatura interna via sensor de fibra óptica que recebeu o nome de RMPM é uma alternativa de solução para os problemas observados no RMP. A instalação GMI proporcionou a obtenção de conversões do óleo de castanha em biodiesel etílico maiores que 99% através de análise de composição via RMN ^1H , sem qualquer alteração dos parâmetros reacionais obtidos via RMP, além de melhoria de eficiência proporcionada por seus sistemas de controle quando comparado com um SGMD, deixando clara a necessidade de utilização de GMI em ampliações de escalas processuais. O sistema de monitoramento de temperatura via sensor de fibra óptica proporcionou medidas de temperatura durante a emissão de micro-ondas que não era possível usando sistemas de monitoramento de temperatura usando termopares, porém nessa situação não se faz necessário, pois, não foi observada variações de temperaturas significativas, durante o procedimento experimental, que justificasse a não utilização do monitoramento de temperatura via sensor do tipo termopar, cabendo a apenas uma pequena modificação conforme realizada no RMP para que as micro-ondas não ionize sua haste.

- O RMPM apresentou uma eficiência de adaptação da cavidade em torno de 74% e um percentual de conversão maior que 99% (para uma estequiometria de 1:8 (matéria prima:álcool); sob um percentual de catalisador de 3,77% V/V; sob um tempo de emissão de 70 minutos).
- Através da comparação dos resultados entre testes calorimétricos realizados e testes de produção de biodiesel (no RMP e RMPM) foi observado que para uma melhor eficiência de adaptação e melhoria no processo produtivo, assim como uma ampliação de escala, é preponderante o uso de GMI e seus sistemas de controle, tais como: *tunners*; circuladores e medidores de potência de retorno.
- O monitoramento por RMN 1H foi bastante eficaz na análise de conversão da matéria prima em biodiesel etílico. Uma alternativa para o melhoramento no controle do processo é a utilização de um sistema de controle automatizado, acoplado a um sistema de monitoramento de conversão on-line (por exemplo: usando uma cela de fluxo como monitoramento via FT-NIR).

***REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS***

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis . (18 de Abril de 2010). *Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)*. Acesso em 18 de Abril de 2010, disponível em Biocombustíveis:http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (19 de Março de 2008). Resolução ANP N° 07 de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. *Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional* . Brasil: Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, consultado em 18/04/2010.

ALENEZI, R., LEEKE, G. A., WINTERBOTTOM, J. M., SANTOS, R. C., & KHAN, A. R. (2010). Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. *Energy Conversion and Management* (51), 1055-1059.

ALVES, M. B. (2007). Alcoólise de óleo vegetal em sistema multifásico utilizando catalisadores ancorados no líquido iônico BMInCl₄. *Dissertação (Pós Graduação em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília (UNB)* . Brasília.

American Society for Testing and Materials. (s.d.). *ASTM D 6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels* . Estados Unidos da América: ASTM International.

ANDERSON, N. A. (1997). *Instrumentation for process measurement and control* (3ª Edição ed.). Londres: CRC Press LLC.

ANON. (1946). *Electronics* , 19 (11), 178.

AZCAN, N., & DANISMAN, A. (2007). Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation . *Fuel* .

BALABIN, R. M., LOMAKINA, E. I., & SAFIEVA, R. Z. (2011). Neural network (ANN) approach to biodiesel analysis: analysis of biodiesel density, kinematic viscosity, methanol and water contents using near infrared (NIR) spectroscopy. *Fuel* , 90, 2007-2015.

BILDEA, C. S., & KISS, A. A. (2011). Dynamics and control of a biodiesel process by reactive absorption. *Chemical Engineering Research and Design* , 89, 187-196.

BRASIL. (2003). Relatório final do grupo de trabalho interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade de utilização de óleo vegetal - biodiesel - como fonte alternativa de energia. *Grupo de Trabalho Interministerial* , 15p.

CAO, W., HAN, H., & ZHANG, J. (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* , 84, 347-351.

Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel - CEIB. (18 de ABRIL de 2010). *Portal do Biodiesel*. Acesso em 18 de ABRIL de 2010, disponível em O Biodiesel: <http://www.biodiesel.gov.br>

DALL'OGGIO, E. L., & SOUSA Jr., P. T. (2007). Os programas brasileiros de biocombustíveis uma discussão concisa. *Curso MBA* .

DALL'OGGIO, E. L., GARAFALO, M. N., & SOUSA JR., P. T. (2006). *Patente N° US20070249851*. Estados Unidos da América.

DECAREAU, R. V., & PETERSON, R. A. (1986). *Microwave Processing and Engineering*. Weinheim: VCH.

DEMIRBAS, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* , 44, 2093-2109.

DI SERIO, M., LEDDA, M., COZZOLINO, M., MINUTILLO, G., TESSER, R., & SANTACESARIA, E. (2006). Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research* , 45, 3009-3014.

DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., & SANTACESARIA, E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy and Fuels* , 22, 207-217.

DOSSIN, T. F., REYNIERS, M. F., & MARIN, G. B. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B - Environmental* , 61, 35-45.

DUZ, M. Z., & SAYDUT, A. (2011). Alkalin catalyzed transesterification of safflower seed oil assisted by microwave irradiation. *Fuel Processing Technology* (92), 308-313.

European Biodiesel Standard. (2002). *BS EN 14214 - Automotive Fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods*. European: British Standards Institution.

FARAG, H. A., EL-MAGHRABY, A., & TAHA, N. A. (2011). Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. *Fuel Processing Technology* (92), 507-510.

GERIS, R., SANTOS, N. A., AMARAL, B. A., MAIA, I. S., CASTRO, V. D., & CARVALHO, J. R. (2007). Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, 30 (5), 1369-1373.

GERLING, J. E. (1987). *J. Microwave Power Electromagnetics Energy*, 13 (2), 173-181.

GEVENS, J., KREMSNER, J. M., NEBEL, B. A., SCHOBER, S., DOMMISSE, R. A., MITTELBAACH, M., et al. (2008). Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions. *Energy & Fuel*, 22, 643-645.

GONZALEZ, W. A., GARÇÃO, C. E., & VELLOSO, M. (2005). Transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. In: *13º Congresso Brasileiro de Catálise*.

HOLLAS, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*. Chichester: Wiley.

HOYDONCKX, H. E., VOS, D. E., CHAVAN, S. A., & JACOBS, P. A. (2004). Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis* , 27 (1-4), 83-96.

JAEGER, K. E., & REETZ, M. T. (1998). Microbial lipases form versatile for biotechnology. *Trends Biotechnology* , 16 (9), 396-403.

JITPUTTI, J., KITIYANAN, B., RANGSUNVIGIT, P., BUNYAKIAT, K., ATTANATHO, L., & JENVANITPANJAKUL, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* , 116, 61-66.

JOBIC, H., SANTANDER, J. E., CONNER, W. C., WITTAKER, G., GIRIAT, G., HARRISON, A., et al. (2011). Experimental evidence of selective heating of molecules adsorbed in nonopores under microwave radiation. *Physical Review Letters* , 106 (15), 157401(4).

KAPPE, C. O., DALLINGER, D., & MURPHREE, S. S. (2009). *Practical microwave synthesis for organic chemists: strategies, instruments, and protocols*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

KARNE DE BOER, P. A. (2011). Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: a review. *Biomass & Bioenergy* , 35, 983-991.

KISS, A. A., OMOTA, F., DIMIAN, A. C., & ROTHENBERG, G. (2006). The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis* , 40 (1-4), 141-150.

KUEN, H. Y., MJALLI, F. S., & KOON, Y. H. (2010). Recursive least squares-based adaptive control of a biodiesel transesterification reactor. *Ind. Eng. Chem.* , 49, 11434-11442.

KUMAR, A. K., & CHATTOPADHYAY, T. K. (1987). Catalytic role of diorganotin dichloride in esterification of carboxylic acids. *Tetrahedron Letters* , 28 (32), 3713-3714.

LEADBEATER, N. E. (2010). *Microwave heating as a tool for sustainable chemistry*. Londres: CRC Press.

LEIRAS, A. (2006). A cadeia produtiva do biodiesel: uma avaliação econômica para o caso da Bahia. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro* , 156. Rio de Janeiro, Brasil.

LIMA, A. W., & ANGNES, L. (1999). Biocatálise em meios aquo-restritos: fundamentos e aplicações em química analítica. *Química Nova* , 22, 229-245.

LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., & GOODWIN JUNIOR, G. J. (2005). Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* , 44, 5353-5363.

LOUPY, A. (2002). *Microwaves in organic synthesis*. Weinheim, France : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

LUO, Y., AHMED, I., KUBÁTOVÁ, A., STÁVOVÁ, J., AULICH, T., SADROMELI, S. M., et al. (2010). The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl esters. *Fuel Processing Technology* , 91, 613-617.

MA, F., & HANNA, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* , 70, 1-15.

MADRAS, G., KOLLURU, C., & KUMAR, R. (2004). Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* , 83, 2029-2033.

MAHMUD, M. S., SOFINSKI, T., NELSON, M. I., SIDHU, H. S., & ADESINA, A. A. (2010). Kinetic analysis of oleic acid esterification using lipase as catalyst in a microaqueous environment. *Ind. Eng. Chem.* (49), 1071-1078.

MAMURO, I. A., CHENB, B., EGUCHI, M., KUDO, T., & SUREKA, S. (2001). Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* , 16, 53-58.

MEIER, F. A., & MEIER, C. A. (2011). *Instrumentation and control systems documentation* (2ª Edição ed.). ISA.

MELO JÚNIOR, C. A. (2008). *Esterificação catalítica e não catalítica para síntese de biodiesel em reator de micro-ondas*, 96. Aracajú, Sergipe, Brasil.

METAXAS, R. C., & MEREDITH, R. J. (1983). *Industrial microwave heating*. Chester: Peter Peregrinus Ltda.

MJALLI, F. S., SAN, L. K., YIN, K. C., & HUSSAIN, M. A. (2009). Dynamics and control of a biodiesel transesterification reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 32, 13-26.

NASCIMENTO, L. A., ANGÉLICA, R. S., COSTA, C. E., ZAIMAN, J. R., & ROCHA FILHO, G. N. (2011). Comparative study between catalysts for esterification prepared from Kaolins. *Applied Clay Science* (51), 267-273.

National Biodiesel Board. (20 de Junho de 2011). *Biodiesel.org*. Acesso em 20 de Junho de 2011, disponível em Biodiesel.org: <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/>

OGATA, K. (2001). *Modern control engineering* (4ª Edição ed.). Pearson Education.

OLIVEIRA, D., NASCIMENTO FILHO, I., DILUCCIO, M., FACCIO, C., ROSA, C. D., BENDER, J. P., et al. (2005). kinetics of enzyme-catalyzed alcoholysis of soybean oil in nhexane. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, 231-242.

OTERA, J. (2001). *Angew. Chem.*, 113 (11), 2099-2100.

OTERA, J., DAN-OH, N., & NOZAKI, H. (1991). Novel template effects of distannoxane catalysts in highly efficient transesterification and esterification. *The Journal Organic Chemistry*, 56 (18), 5307-5311.

PARK, J. Y., WANG, Z. M., KIM, D. K., & LEE, J. S. (2010). Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *Renewable Energy* (35), 614-618.

PARK, Y. M., LEE, J. Y., CHUNG, S. H., PARK, I. S., LEE, S. Y., KIM, D. K., et al. (2010). Esterification of used vegetable oil using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. *Bioresource Technology* (101), 59-61.

PINZI, S., CAPOTE, F. P., JIMÉNEZ, J. R., DORADO, M. P., & LUQUE DE CASTRO, M. D. (2009). Flow injection analysis-based methodology for automatic on-line monitoring and quality control for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100, 421-427.

POUSA, G. P. (2007). *Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir de óleo de soja para produção de biodiesel*, 55p. Brasília: Distrito Federal, Brasil.

RABELO, I. D. (2001). Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná*, 128. Curitiba, Paraná, Brasil.

RIBEIRO, F. (2004). O uso da radiação de micro-ondas na transesterificação/esterificação de óleos vegetais/gordura animal para a produção de biodiesel. *Monografia; Departamento de Química; Instituto de Ciências Exatas e da Terra; Universidade Federal de Mato Grosso* . Cuiabá, Mato Grosso, Brasil.

RODRIGUES, V. (2008). Desenvolvimento de nova tecnologia para a produção de biodiesel em meio ácido com indução por micro-ondas. *Dissertação (mestrado); Universidade Federal de Mato Grosso; Instituto de Física; Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental* , 120. Cuiabá, Mato Grosso, Brasil.

SANTOS, F. F., MALVEIRA, J. A., CRUZ, M. G., & FERNANDES, F. A. (2010). Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis Niloticus* oil. *Fuel* (89), 275-279.

SCHMINK, J. R., KORMOS, C. M., DEVINE, W. G., & LEADBEATER, N. E. (2010). *Org. Process Res. Dev.*

SCHUCHARDT, U., GARCIA, C. M., TEIXEIRA, S., & MARCINIUK, L. L. (2006). Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida. *In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel* .

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., & VARGAS, R. M. (1998). *J. Braz. Chem. Soc.* , 9, 199.

SCHWAB, A. W., DYSTRA, G. J., SELKE, E., SORENSON, S. C., & PRYDE, E. H. (1988). Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *The Journal of American Oil* , 65 (11), 1781-1785.

SEBORG, D. E., EDGAR, T. F., MELLICHAMP, D. A., & DOYLE III, F. (2010). *Process dynamics and control* (3ª Edição ed.). John Wiley and Sons, Inc.

SHARMA, R. C., & BANERJEE, U. C. (2001). Production, purification, characterization, and applications of lipases. *Biotechnology Advances* , 19 (8), 627-662.

SILVA, C., WESCHENFELDER, T. A., ROVANI, S., CORAZZA, F. C., CORAZZA, K. L., DARIVA, C., et al. (2007). Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial Engineering Chemical Research* , 46, 5304-5309.

SMITH, C. A., & CORRIPIO, A. (2005). *Principles and practices of automatic process control*. John Wiley & Sons, Inc.

SOLDI, R. A., OLIVEIRA, A. R., RAMOS, L. P., & CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. (2006). Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. In: *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel* .

SPENCER, P. L. (1950). *Patente N° 2495429*. Estados Unidos da América.

SUAREZ, P. (2005). *Energia para o Mercosul edição 2004 do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia*. UNESCO, RECyT, MCT.

SUAREZ, P. A., MENEGHETTI, S. P., MENEGHETTI, M. R., & WOLF, C. R. (2007). Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 30 (3).

SWCHARTZ, D., NORRGARD, L., CHRISTENSEN, M., & HEARLE, S. (2005). Biodiesel engine testing. *Columbia: University of British Columbia*, 23p.

TEIXEIRA, L. C. (2005). Produção de biodiesel. *Informe Agropecuário*, 26 (229), 79-86.

VERHAEVEN, E., PELKMANS, L., & GOVAERTS, L. (2005). Results of demonstration and evaluation projects of biodiesel from rapeseed and used frying oil on light and heavy duty vehicles. *In: SAE FUEL AND LUBRICANTS*, 1.

VOLL, F. A., SILVA, C., ROSSI, C. C., GUIARDELLO, R., OLIVEIRA, J. V., & CARDOZO-FILHO, L. (2011). Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production. *Biomass and Bioenergy* (35), 781-788.

VOLLHARDT, K. P., & SCHORE, N. E. (2004). *Química orgânica: estrutura e função*. Porto Alegre: Bookman.

WAKASUGI, K., MISAKI, T., YAMADA, K., & TANABE, Y. (2000). Diphenylammonium triflate (DPAT): efficient catalyst for esterification of carboxylic acids and for transesterification of carboxylic esters with nearly equimolar amounts of alcohols. *Tetrahedron Letters*, *41* (27), 5249-5252.

XIE, W., PENG, H., & CHEN, L. (2006). Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, *300*, 67-74.

ZARAMELLO, L. (2011). Estudo teórico do mecanismo de transesterificação de triglicerídeos de cadeia curta catalisada por ácido. *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química*, 85. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

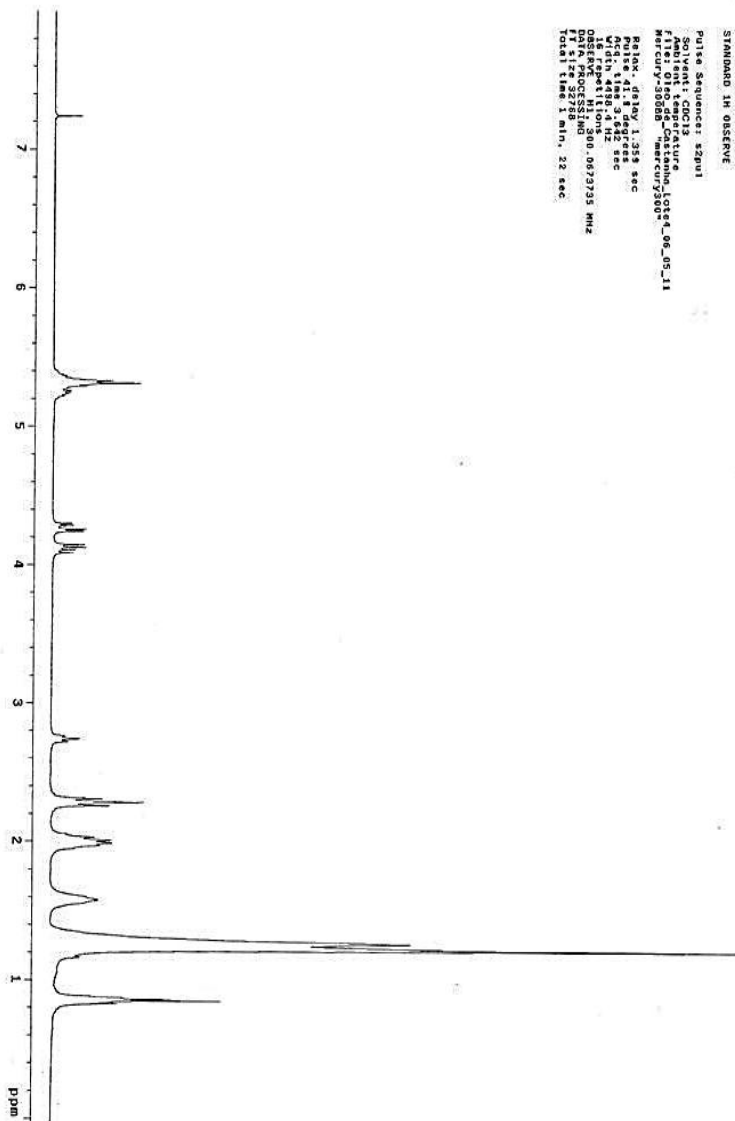
ZHAI, D., NIE, Y., YUE, Y., HE, H., HUA, W., & GAO, Z. (2011). Esterification and transesterification on Fe₂O₃-doped sulfated tin oxide catalysts. *Catalysis Communications* (12), 593-596.

ZHANG, S., ZU, Y.-G., FU, Y.-J., LUO, M., ZHANG, D.-Y., & EFFERTH, T. (2010). Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology*, *101*, 931-936.

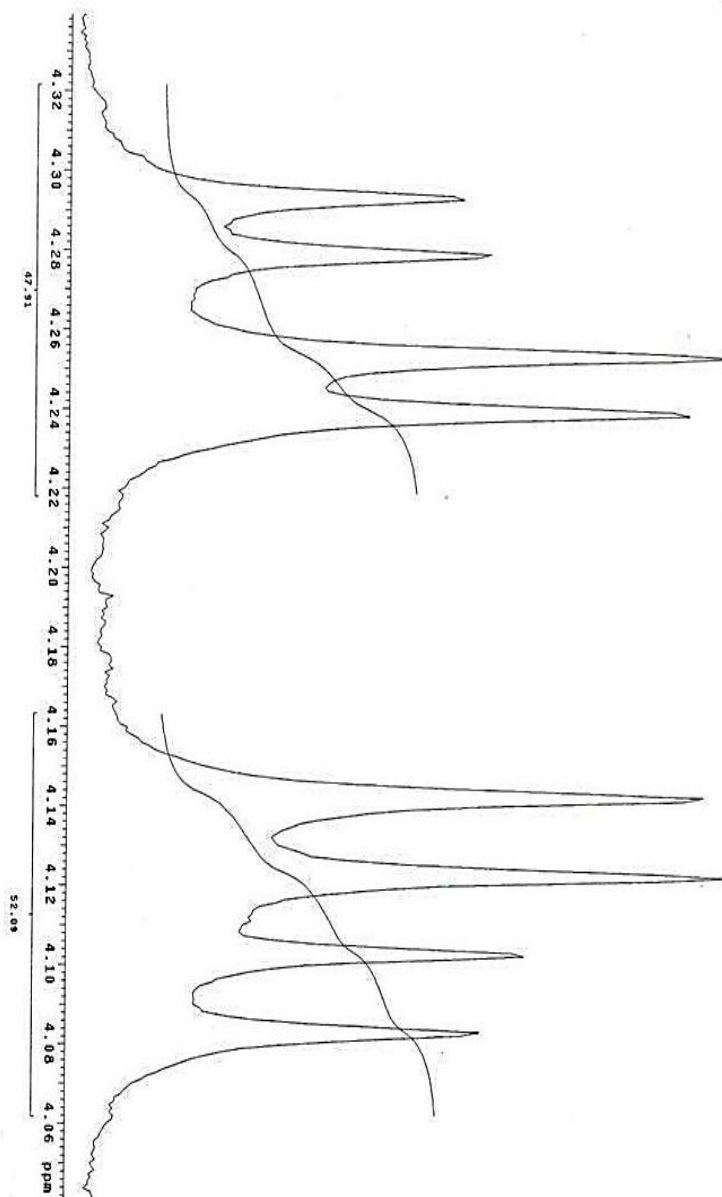
ANEXOS

7. ANEXOS

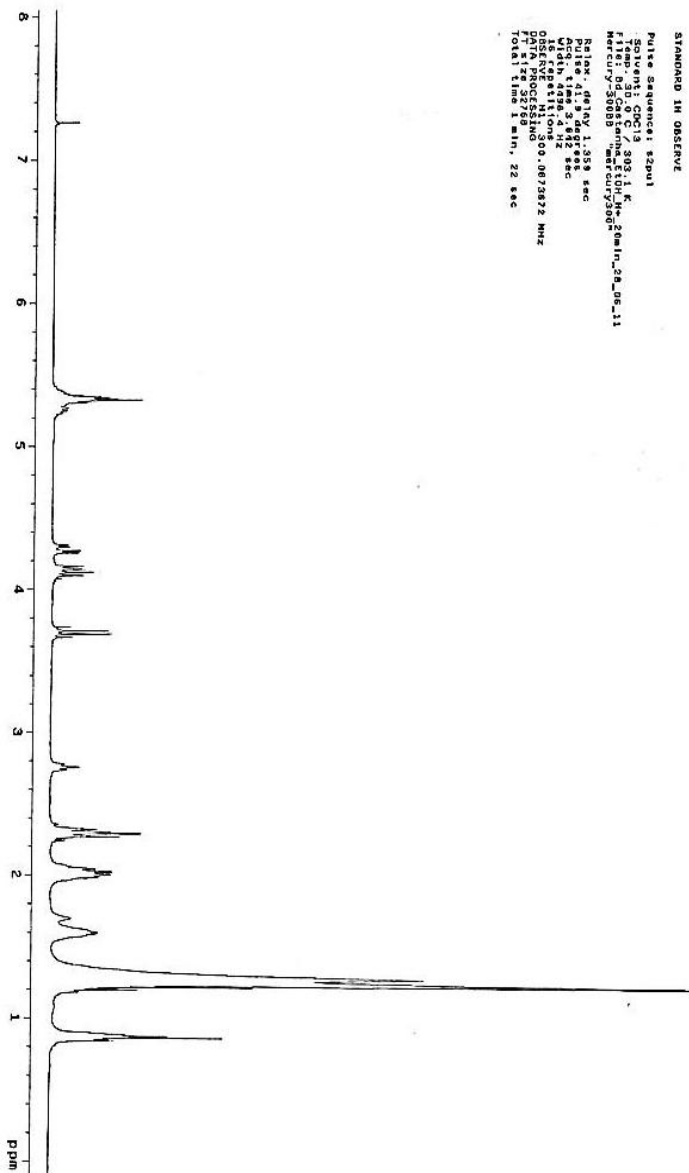
Espectro de RMN ^1H do Óleo de Castanha, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



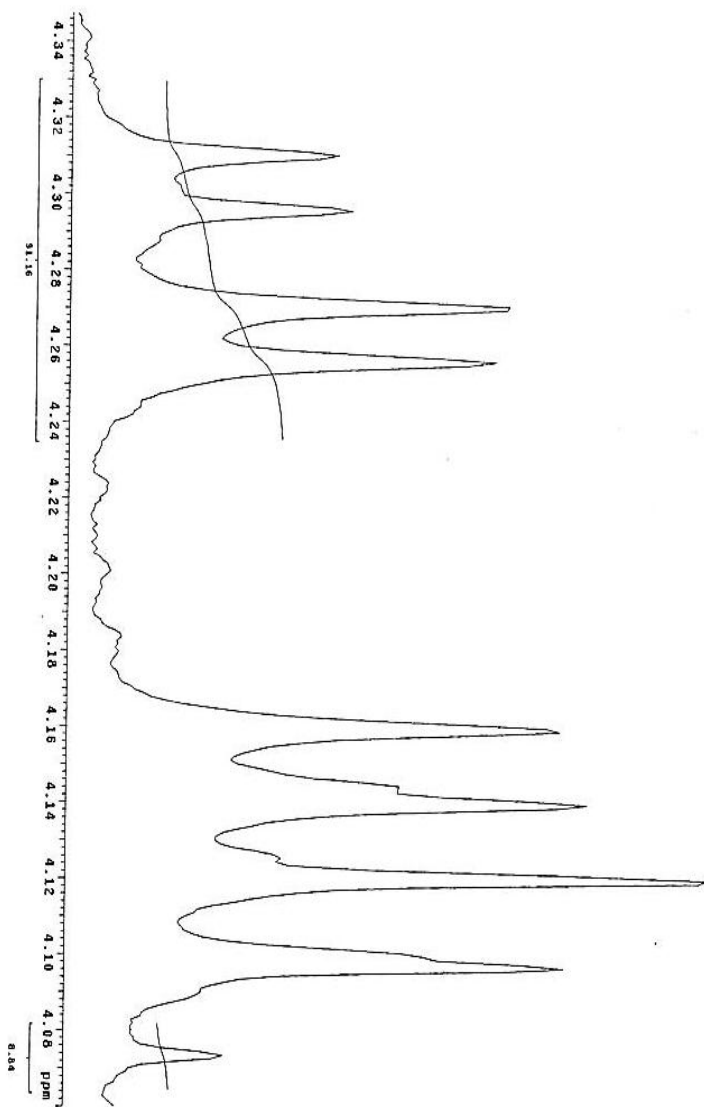
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Óleo de Castanha, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



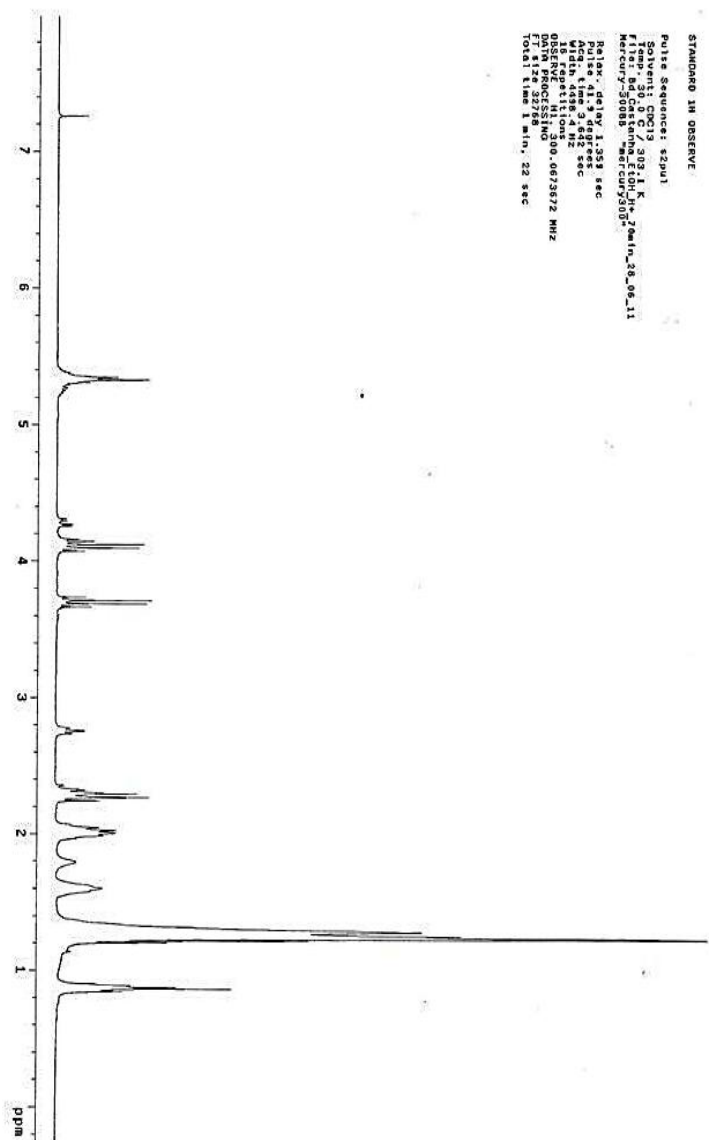
Espectro de RMN ^1H , Experimento 1 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 $^\circ\text{C}$.



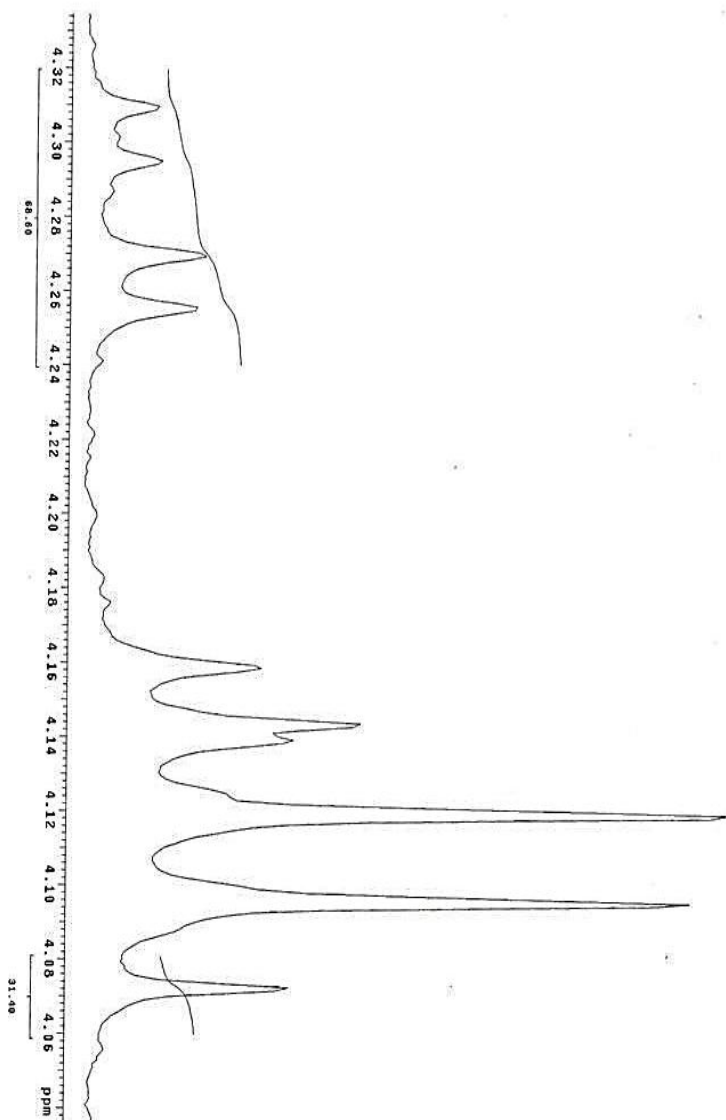
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 1 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



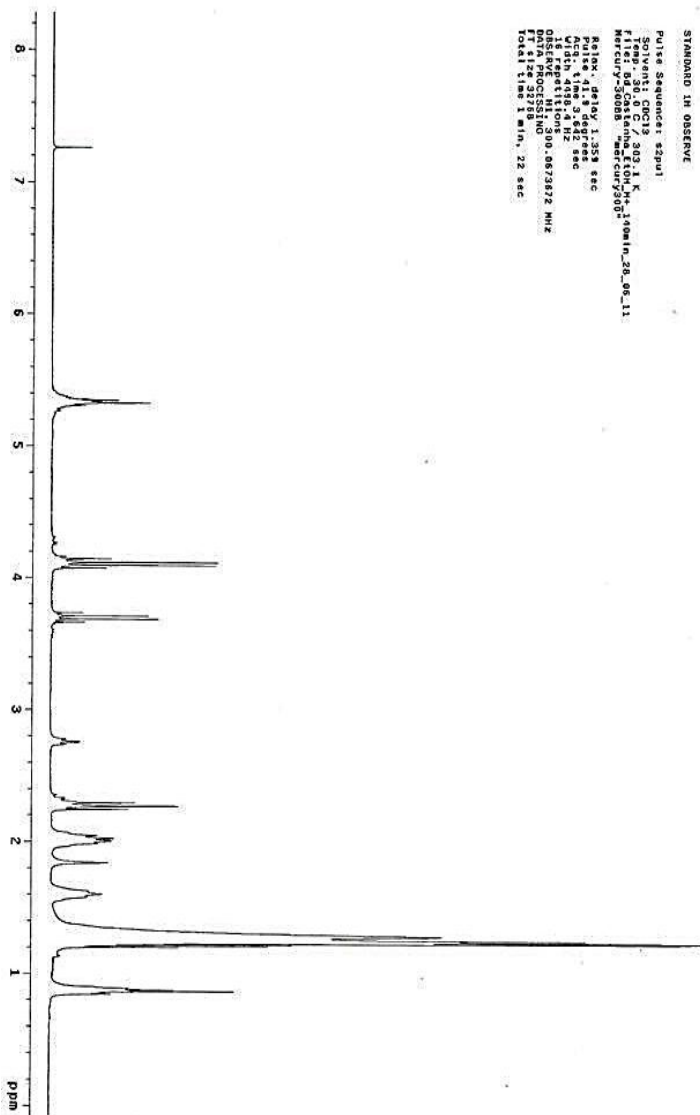
Espectro de RMN ^1H , Experimento 1 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



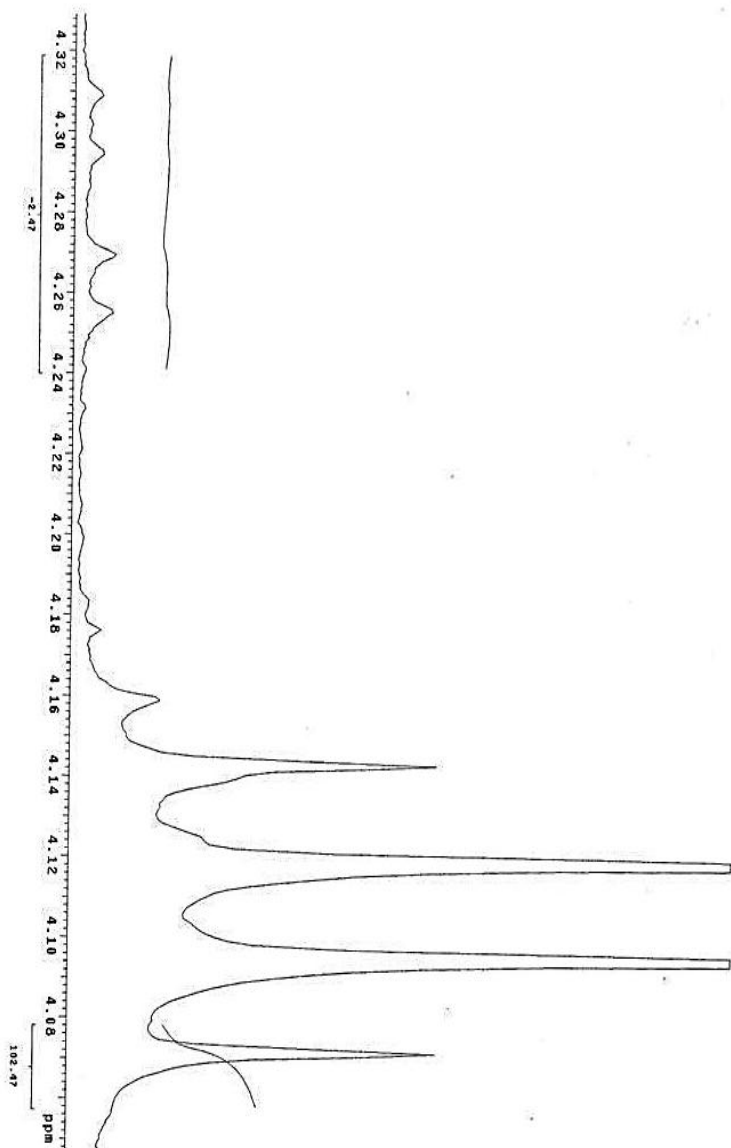
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 1 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



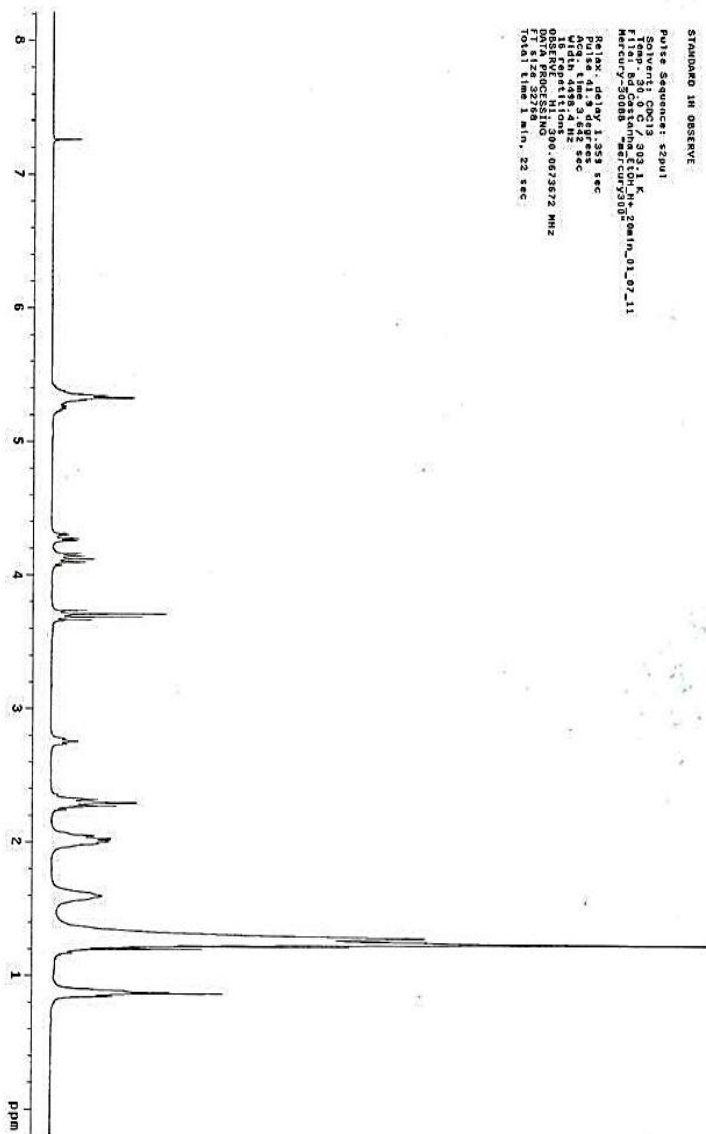
Espectro de RMN ^1H , Experimento 1 do RMPM num tempo de 140 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



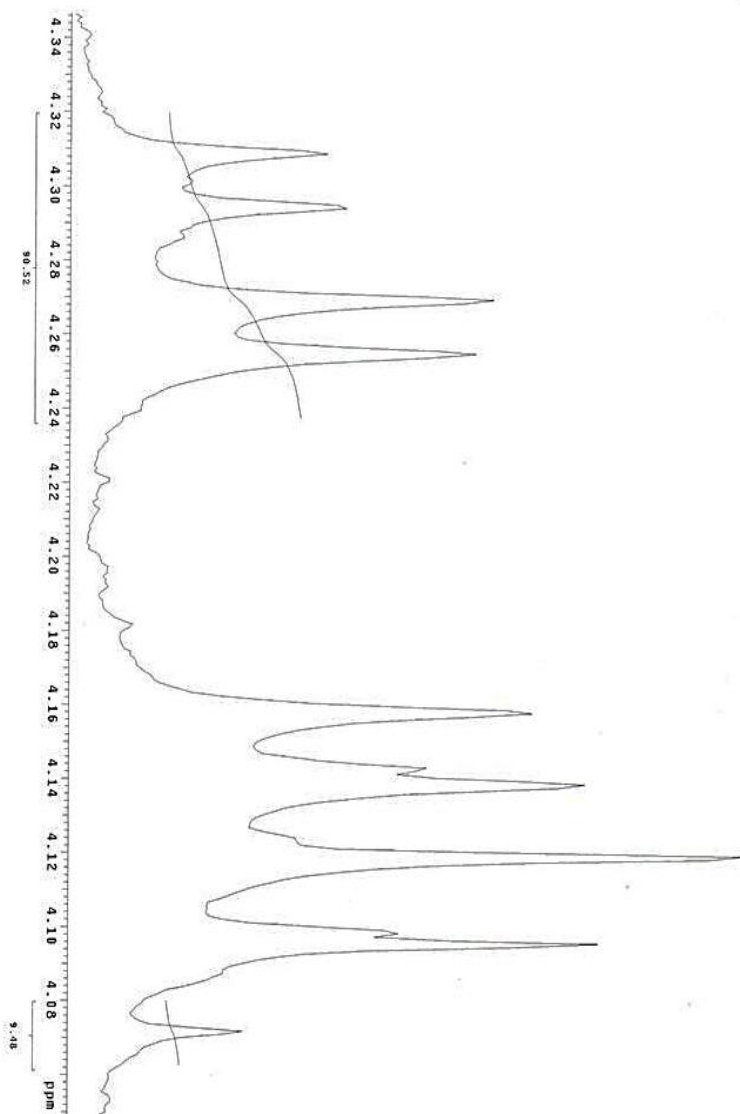
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 1 do RPM em um tempo de 140 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



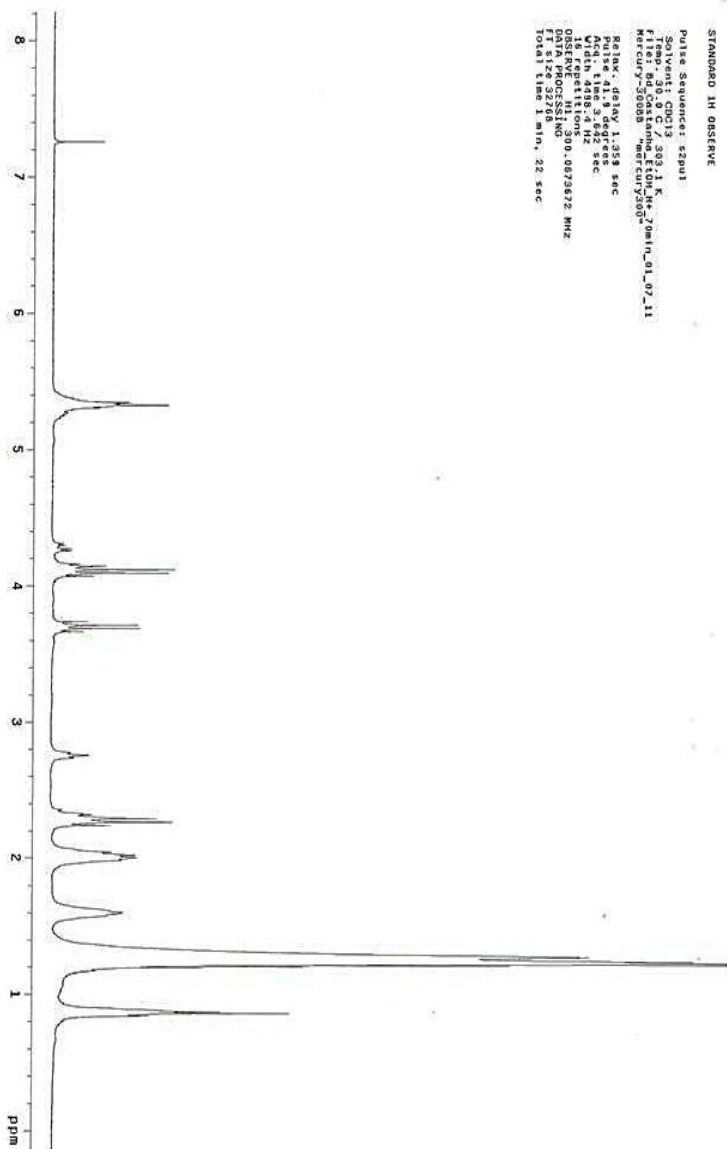
Espectro de RMN ^1H , Experimento 2 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



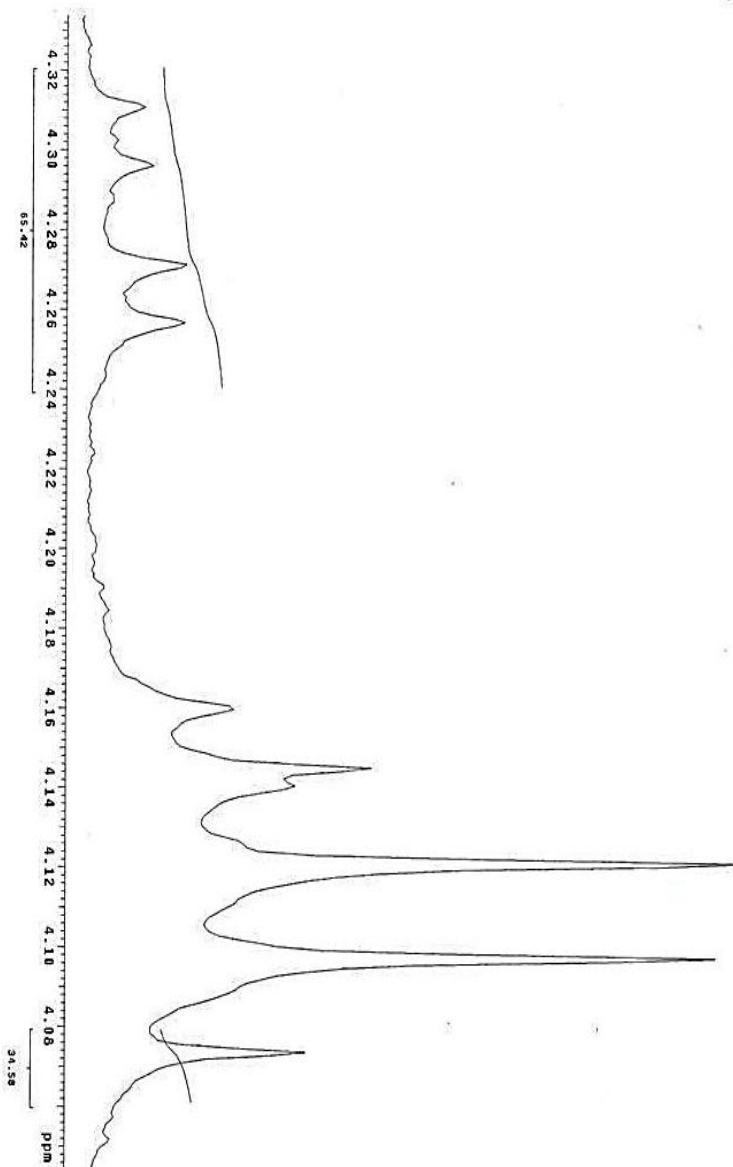
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 2 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



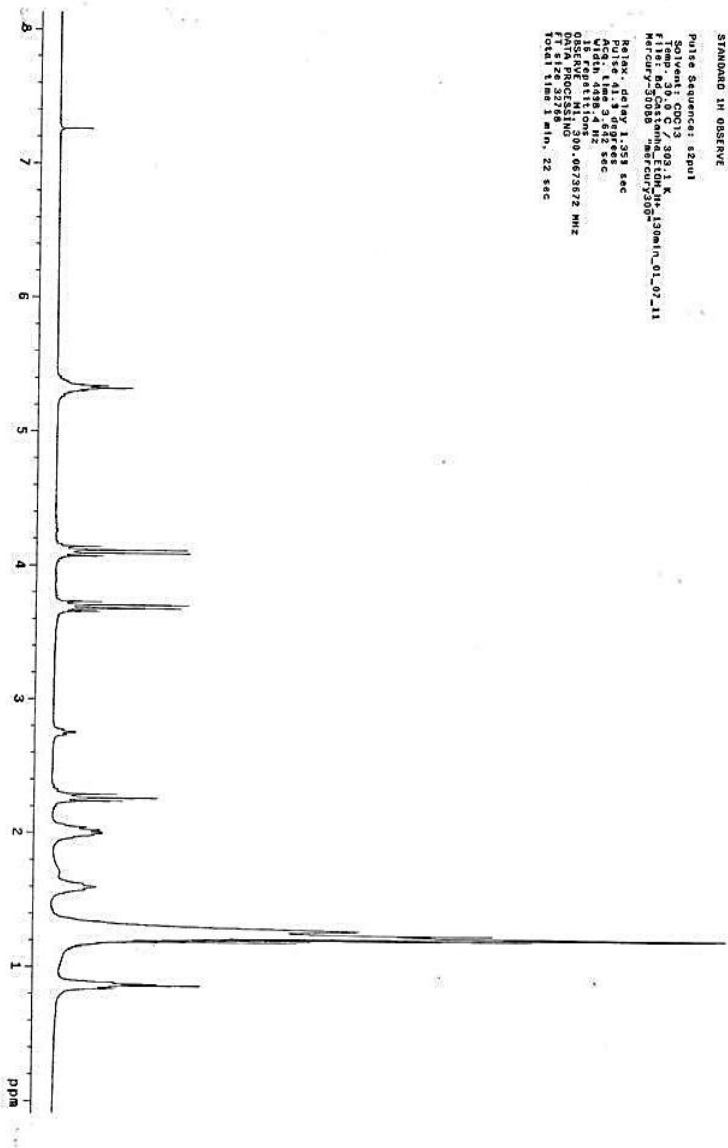
Espectro de RMN ^1H , Experimento 2 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



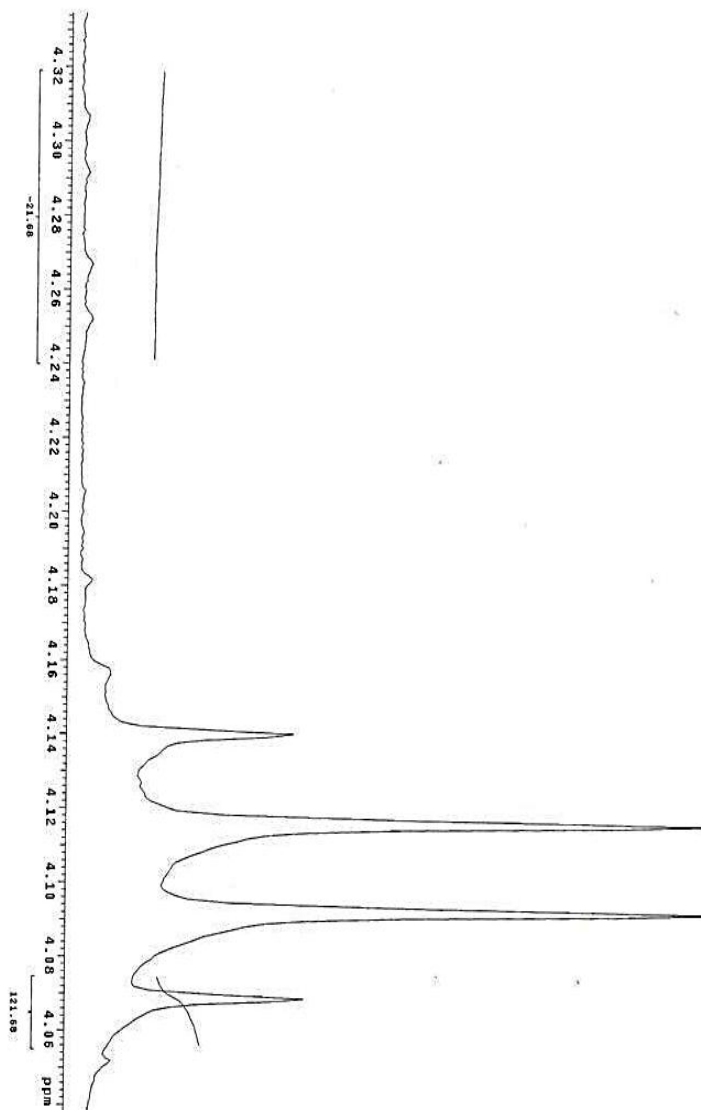
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 2 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



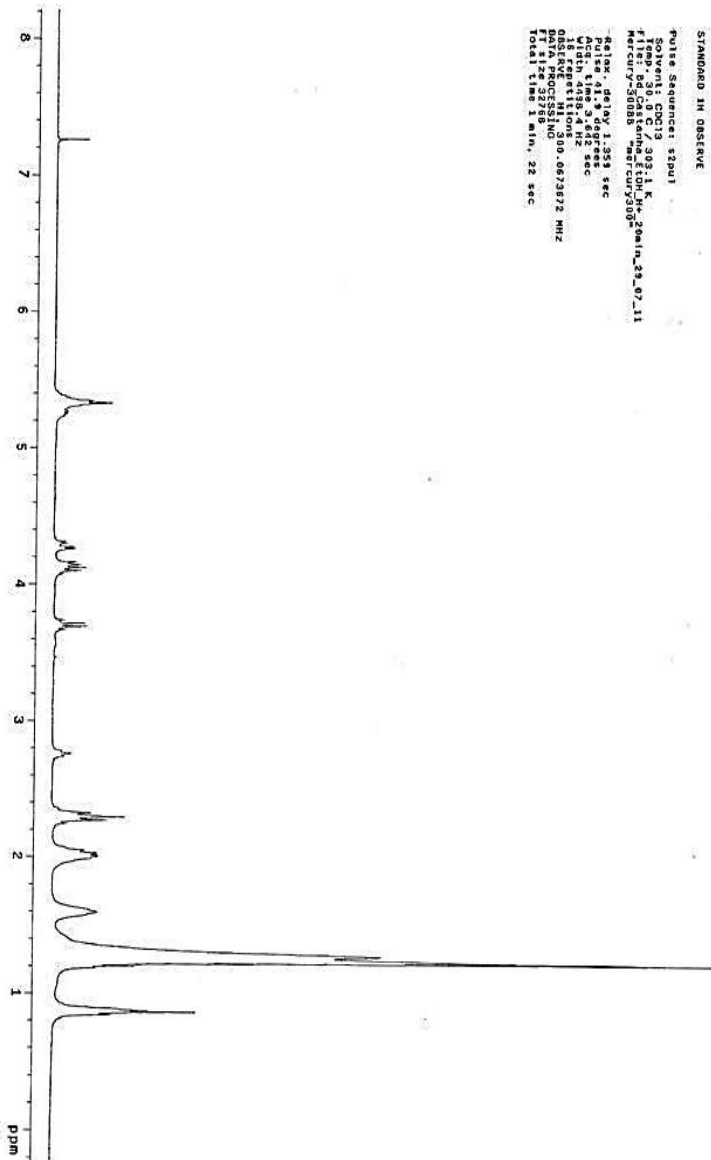
Espectro de RMN ^1H , Experimento 2 do RMPM num tempo de 130 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



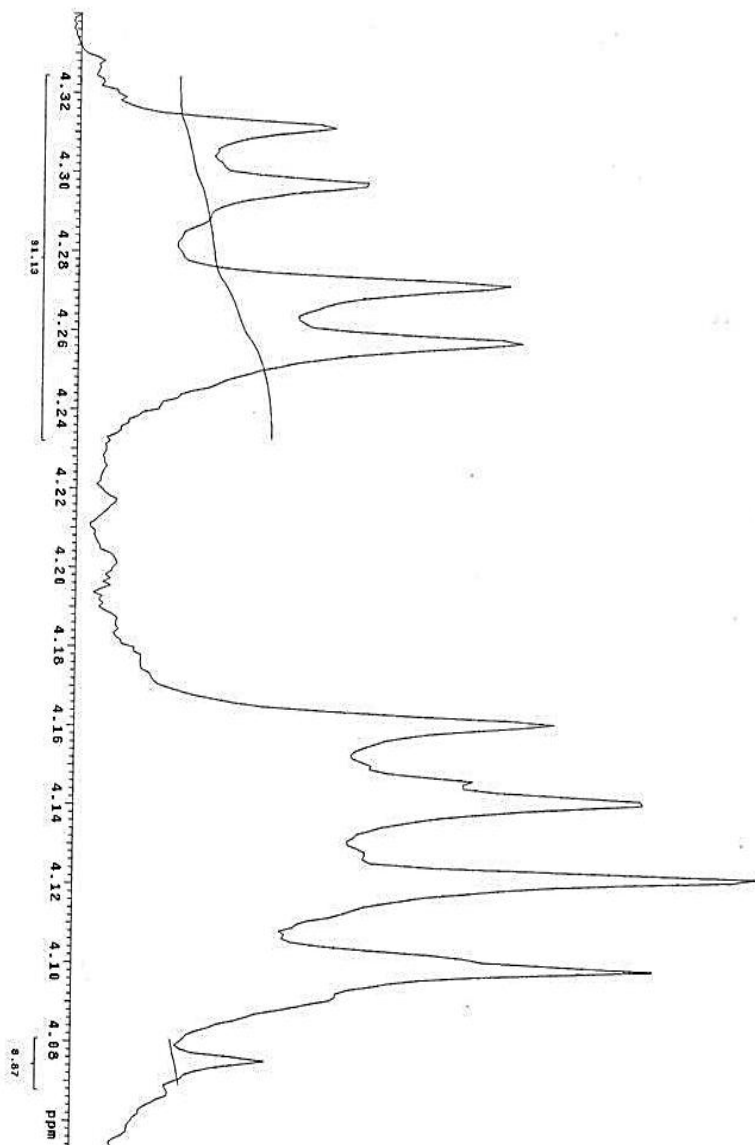
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 2 do RMPM num tempo de 130 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



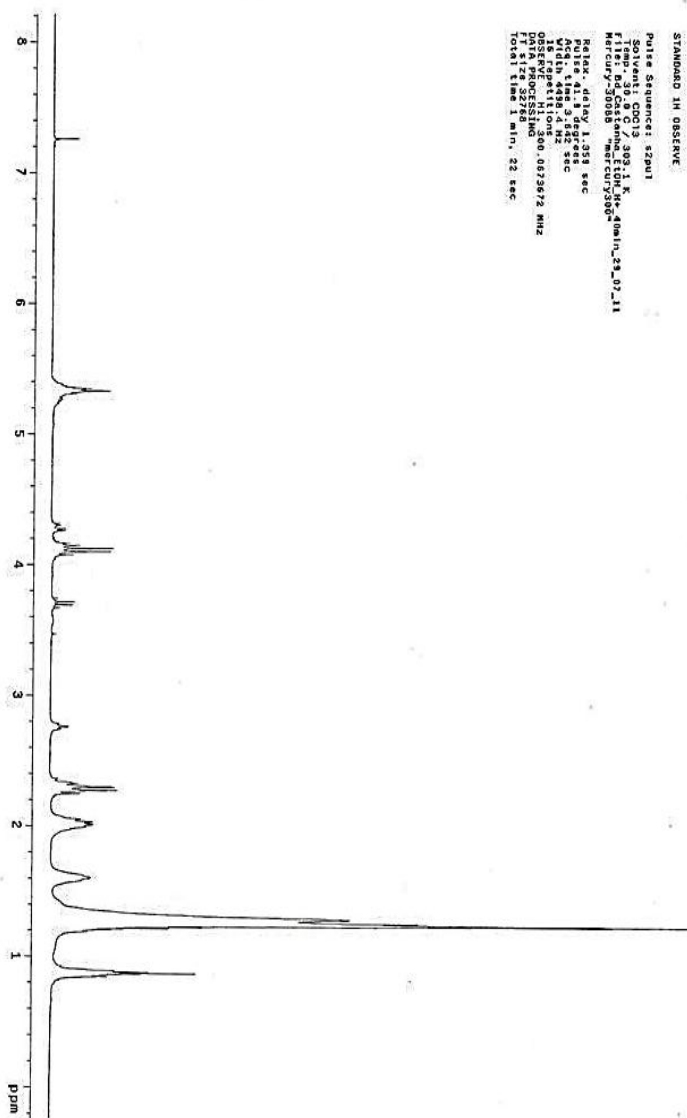
Espectro de RMN ^1H , Experimento 3 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



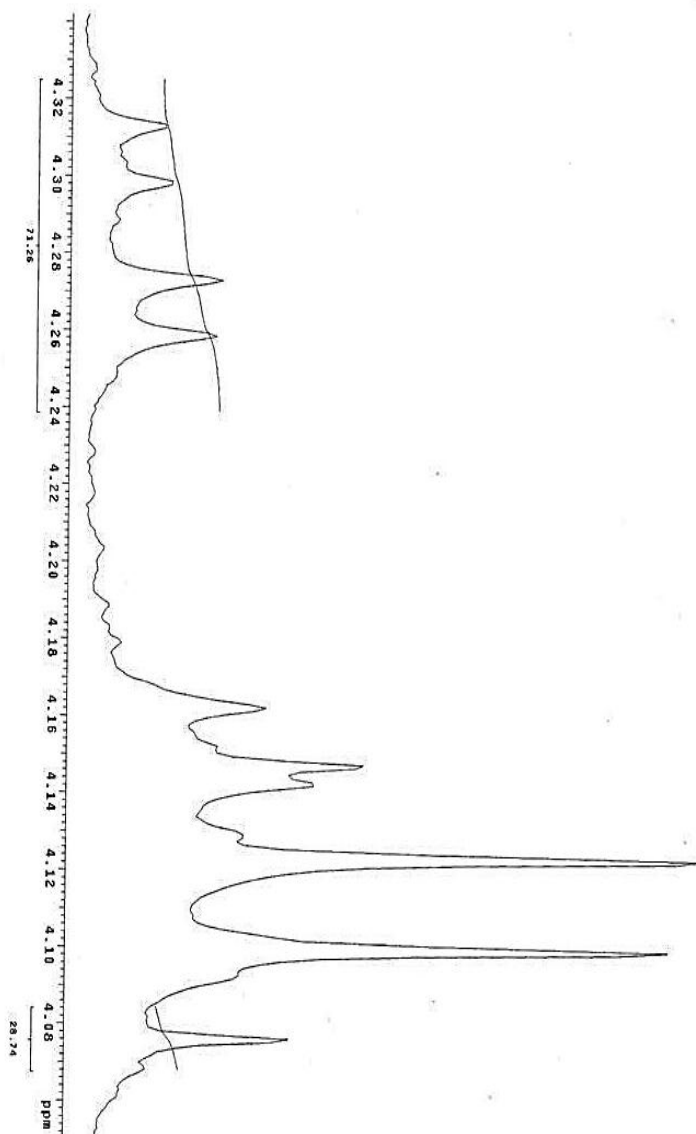
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 3 do RMPM num tempo de 20 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



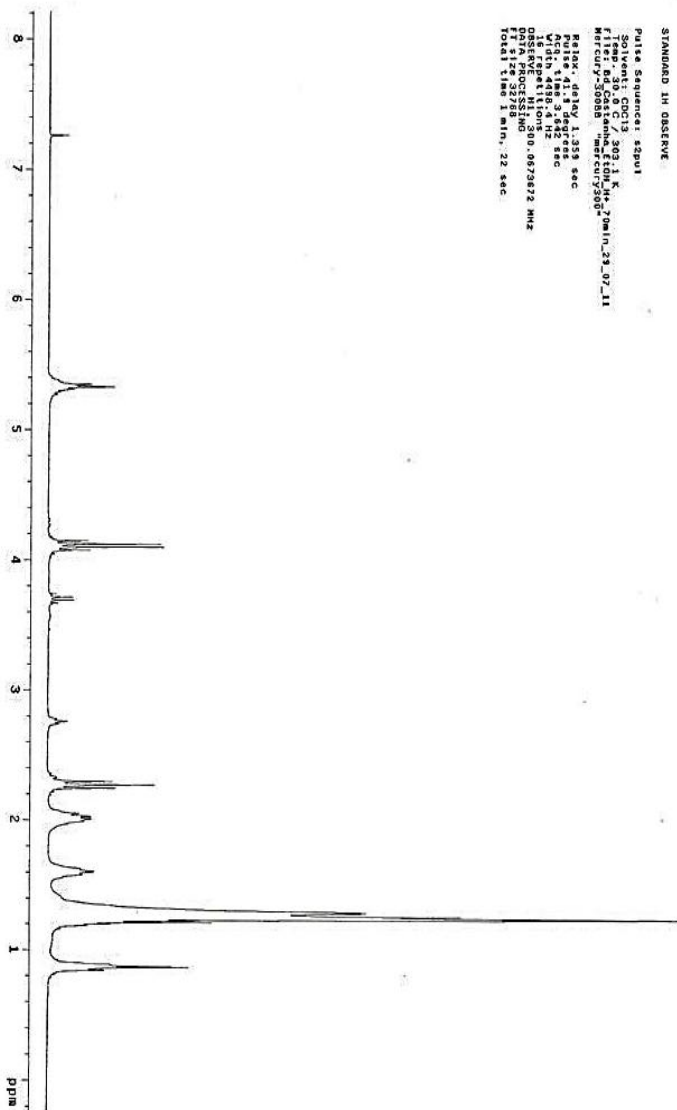
Espectro de RMN ^1H , Experimento 3 do RMPM num tempo de 40 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



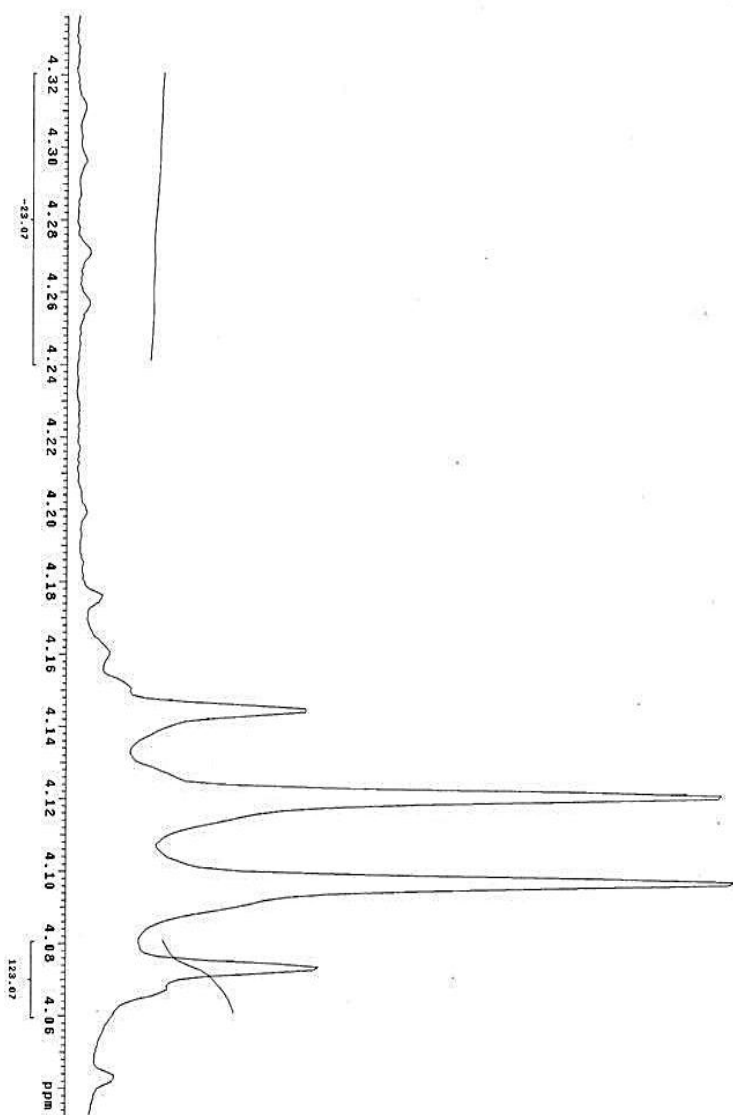
Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 3 do RMPM num tempo de 40 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.





Espectro de RMN ^1H , Experimento 3 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.





Espectro de RMN ^1H , ampliação da região monitorada do Experimento 3 do RMPM num tempo de 70 minutos, 300 MHz em CDCl_3 , 30 °C.



Laudo do Biodiesel do Experimento 3 produzido no RMPM.

	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO Departamento de Química Central Analítica de Combustíveis		
Código: FORM 211	Revisão: 02	Emissão: 02/03/2011	Página 1 de 1
BOLETIM DE ANÁLISE N° 062_2011 B BODIESEL B100 - RESOLUÇÃO ANP N.º 07/2008			

Interessado: Laboratório de Produtos Naturais - LPQN		
Data de Coleta: 03/08/2011	Código da Amostra: RMPO Exp. 3	Município de Origem: Cuiabá/MT
N° da amostra na CEANC: 0199		Data de recebimento: 04/08/2011
Rota: Metilica () Etilica (X) Não Informado ()		Lacre nº: sem lacre
Responsável pela Coleta: Leonardo Gomes de Vasconcelos		
CARACTERÍSTICA	RESULTADO	MÉTODO
Aspecto	Límpido e isento de impurezas / 22,4 °C	Visual
Massa específica a 20° C, (kg/m ³)	861,2	ASTM D 4052
Viscosidade a 40°C, (mm ² /s)	4,7	ASTM D 445
Teor de água (mg/kg)	155	ASTM D 6304
Ponto de fulgor, °C.	----	ASTM D 93
Teor de éster (% massa)	----	EN 14103
Cinzas sulfatadas (% massa)	0,055	NBR 6294
Sódio + potássio (mg/kg)	----	NBR 15553
Cálcio + magnésio (mg/kg)	----	NBR15553
Fósforo (mg/kg)	----	NBR15553
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1 B	ASTM D 130
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	4	ASTM 6371
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,67	NBR 14448
Glicerol livre (% massa)	0,01	EN 14105
Glicerol (% massa)	Total	0,30
	Mono	0,15
	Di	0,27
	Tri	2,06
		EN 14105
Metanol ou etanol (% massa)	----	EN 14110
Índice de iodo (g/100g)	----	EN 14111
Estabilidade á oxidação, a 110 °C (h)	----	EN 14112
Micro resíduo de carbono (% massa)	0,034	ASTM D 4035
obs. 1- O resultado acima refere-se a amostra recebida na recepção da CEANC.		
Cuiabá, 10 de agosto de 2011.		
 Julio César Menezes de Oliveira Analista Químico: CRQ 16100098 XVI Região	 Evandro José da Silva Coordenador Técnico: CRQ 16300065 XVI Região	