

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR
CONTÍNUO IRRADIADO COM MICRO-ONDAS
VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM
CATALISADOR HOMOGÊNEO

LAURA RODRIGUES ALVES SOARES

Belo Horizonte, novembro de 2015

Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Produção de biodiesel em reator contínuo irradiado com micro-ondas
via transesterificação com catalisador homogêneo

Laura Rodrigues Alves Soares

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador Prof. Leandro Soares de Oliveira

Belo Horizonte - MG
Novembro de 2015

S676p

Soares, Laura Rodrigues Alves.

Produção de biodiesel em reator contínuo irradiado com micro-ondas via transesterificação com catalisador homogêneo [manuscrito] / Laura Rodrigues Alves Soares. - 2015.

78 f., enc.: il.

Orientador: Leandro Soares de Oliveira.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 77-78.

Bibliografia: f. 69-76.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Microondas - Teses. I. Oliveira, Leandro Soares. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR CONTÍNUO IRRADIADO
COM MICRO-ONDAS VIA TRANSESTERIFICAÇÃO COM
CATALISADOR HOMOGÊNEO"**

LAURA RODRIGUES ALVES SOARES

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "Mestre em Engenharia Mecânica", na área de concentração de "Energia e Sustentabilidade".

Dissertação aprovada no dia 30 de novembro de 2015.

Por:

Prof. Leandro Soares de Oliveira
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Prof. Alex Nogueira Brasil
Fundação Universidade de Itaúna

Prof. Matheus Pereira Porto
Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem incentivado minha educação e desenvolvimento por toda a vida. Sem dúvida, o interesse científico começou cedo, vindo de muito estímulo. E também por terem sido compreensivos nos momentos de tensão ao longo deste trabalho.

À minha mãe pelo grande apoio técnico de fazer encomendas, levar e buscar pacotes.

Ao meu irmão por me lembrar, ao longo de todo o trabalho, que o esforço será válido e recompensado.

Ao Bê por entender minhas ausências e também por ter me acompanhado na busca por micro-ondas, na montagem de extensões elétricas, e na procura pela melhor conexão hidráulica.

Aos meus tios Tonho, Edna e Cássia pelo cuidado desde sempre e por terem se prontificado a procurar equipamentos.

À ANP pela oportunidade, ao Oiama por ter sido o primeiro a me incentivar e ajudar, e a todos os colegas de trabalho pela compreensão e apoio, sem os quais teria sido realmente impossível concluir esse trabalho.

A todos os colegas de laboratório pela companhia, conversas divertidas e cafés especiais na hora do lanche, conselhos, paciência nos momentos de estresse, e pela ajuda nas soluções avançadas de engenharia. Em especial, à Sabrina, que me ensinou a fazer o primeiro biodiesel, mostrou-me as etapas de purificação e análise, e teve toda a paciência do mundo para explicar mais de uma vez. À Daniela pela parceria na operação do CG. À Andréia pelas “brincadeiras com água”, interesse e palpites acertados para melhorar a qualidade técnica deste trabalho.

À Bruna pela disponibilidade e boa vontade no preparo da solução de etóxido de sódio em etanol.

À UFMG e ao DEMEC por terem oferecido a oportunidade de enorme aprendizado.

Finalmente, ao meu orientador, Prof. Leandro Soares de Oliveira, por ter me recebido de braços abertos, com muitas ideias e empolgação, e pela orientação e dedicação.

RESUMO

O biodiesel é um combustível renovável, altamente biodegradável, com toxicidade mínima, que pode ser usado diretamente nos motores a Diesel, sem modificações. O biocombustível é tradicionalmente produzido a partir da transesterificação de gorduras de origem vegetal ou animal. A reação é conduzida com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador homogêneo básico. A irradiação com micro-ondas vem se mostrando um método adequado para acelerar a reação de transesterificação, podendo ainda levar a uma redução do consumo energético, da quantidade de catalisador e de álcool. O método também apresenta resultados promissores para viabilizar o uso de catalisadores heterogêneos. Para construir e operar reatores irradiados com micro-ondas em larga escala, é necessário estudar um processo contínuo. Neste trabalho, um reator contínuo para produção de biodiesel irradiado com micro-ondas em um forno doméstico adaptado foi projetado e construído. Foi apresentada uma proposta inovadora para o design do reator com módulos de vidro projetados para promoverem mistura eficiente, melhorando o contato entre as fases imiscíveis, fundamental para a ocorrência da reação. Neste reator, foram conduzidas reações de transesterificação com óleo de soja, etanol, e hidróxido de sódio e etóxido de sódio como catalisadores. Para determinar o ponto ótimo de operação do reator contínuo, foram avaliados os efeitos das variáveis de processo no teor de éster do biodiesel produzido. Com razão molar etanol:óleo de 8,5:1, concentração de etóxido de sódio 0,50 % e tempo de residência de 33 segundos, foi obtido o teor de ésteres de 87,8 % no biodiesel. Em condições análogas, em um reator batelada com aquecimento convencional, foi obtido o teor de ésteres de 88,0 % em 2 horas. O etanol foi usado como agente esterificante, pois é renovável e não tóxico, apesar de menos eficiente na reação de transesterificação do que o metanol. O reator contínuo mostrou-se promissor para aplicação na produção de biodiesel e, por ter maior volume e maior capacidade do que qualquer outro encontrado na literatura, é um passo importante para o melhor entendimento do scale-up do processo para que, de fato, seja possível produzir biodiesel em larga escala com a irradiação com micro-ondas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Produção de biodiesel	14
3.1.1 Matéria-prima: triglicerídeo	15
3.1.2 Matéria-prima: álcool	16
3.1.3 Catalisadores para a reação de transesterificação.....	17
3.2 Características das micro-ondas.....	21
3.2.1 Mecanismos do aquecimento usando micro-ondas	22
3.2.2 Características do aquecimento usando micro-ondas.....	26
3.2.3 Geração, transmissão e aplicação de micro-ondas	27
3.2.4 Monomodo e multimodo	28
3.2.5 Scale-up de reatores irradiados com micro-ondas.....	29
3.3 Aplicação das micro-ondas na produção de biodiesel	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Elaboração da montagem e operação do reator	35
4.1.1 Projeto dos módulos de vidro	38
4.1.2 Mangueiras para conexão dos módulos.....	41
4.1.3 Forno micro-ondas doméstico adaptado.....	42
4.2 Produção de biodiesel no reator contínuo irradiado com micro-ondas.....	45
4.3 Produção de biodiesel no reator batelada com aquecimento convencional.....	46

4.4	Planejamento dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido.....	47
4.5	Separação e purificação do biodiesel.....	50
4.6	Análise do teor de ésteres no biodiesel produzido.....	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido.....	54
5.1.1	Influência do tempo de residência na temperatura dos produtos na saída.....	59
5.1.2	Triplicata no ponto central.....	61
5.1.3	Análise da influência das quantidades de catalisador NaOH sólido e etanol no teor de ésteres	61
5.1.4	Análise da influência do tempo de residência no teor de ésteres	63
5.1.5	Obtenção do ponto ótimo	64
5.2	Resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador solução de etóxido de sódio em etanol	65
5.3	Resultado do experimento no reator batelada com aquecimento convencional	66
5.4	Comparativo dos resultados obtidos com a literatura e análise geral	66
6	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	ANEXO 1 – REGULAMENTO TÉCNICO DA RESOLUÇÃO ANP N° 45/2014	77
	ANEXO 2 – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Capacidade nominal autorizada pela ANP, produção e demanda compulsória de biodiesel no Brasil	11
Figura 3-1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.	14
Figura 3-2: Etapas da reação de transesterificação.....	14
Figura 3-3: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	16
Figura 3-4: Reação de formação de ácido graxo livre e reação de formação de sabão.....	19
Figura 3-5: Processo industrial de produção de biodiesel	20
Figura 3-6: Dipolos sujeitos a um campo elétrico estático.....	22
Figura 3-7: Diagrama de Argant, usando o modelo Cole-Cole, mostrando a variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência em três temperaturas. O valor máximo ϵ''_M para temperatura 25 °C é explicitado	24
Figura 3-8: Efeito da condutividade iônica nas perdas dielétricas	25
Figura 4-1: Desenho esquemático da montagem do reator contínuo	35
Figura 4-2: Fotografia da montagem do reator contínuo.....	36
Figura 4-3: Sistema com módulos de vidro apoiados no suporte de teflon e conectados por mangueiras de silicone.....	37
Figura 4-4: Sonda termopar tipo J medindo a temperatura dos produtos na saída do forno e indicador de temperatura	37
Figura 4-5: Desenho esquemático dos módulos de vidro, posicionados no interior da cavidade do forno micro-ondas	38
Figura 4-6: Quadro extraído do vídeo do experimento de bombeamento de café no módulo de vidro no tempo de 1,0 segundo.....	40
Figura 4-7: Peça de latão do tipo entrada de mangueira nas duas extremidades.....	42
Figura 4-8: Furo na parede da cavidade	43
Figura 4-9: Tubos de ensaio posicionados na cavidade	43
Figura 4-10: Vista frontal dos tubos de ensaio posicionados da cavidade	44
Figura 4-11: Vista lateral dos tubos de ensaio posicionados da cavidade.....	44
Figura 4-12: Gráfico da temperatura de saída dos produtos do reator micro-ondas	46
Figura 4-13: Fotografia da montagem do reator batelada com aquecimento convencional.....	47
Figura 4-14: Desenho esquemático do planejamento experimental do tipo Box-Behnken	49
Figura 4-15: Produtos da reação no funil de separação após 24 horas de decantação	50

Figura 4-16: Biodiesel com resina de troca iônica na mesa agitadora	51
Figura 4-17: Sistema de roto-evaporação	52
Figura 5-1: Gráfico dos resíduos em função da ordem de execução dos experimentos.....	57
Figura 5-2: Gráfico da probabilidade de distribuição normal	57
Figura 5-3: Médias do teor de ésteres em função da quantidade de etanol (a), quantidade de catalisador (b) e tempo de residência no reator (c).....	58
Figura 5-4: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de etanol e do tempo de residência, mantida constante a quantidade de catalisador em 1,0 %.....	58
Figura 5-5: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de etanol e da quantidade de catalisador, mantido o tempo de residência constante em 46,5 s.....	59
Figura 5-6: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de catalisador e do tempo de residência, mantida constante a quantidade de etanol na razão molar 9:1	59
Figura 5-7: Gráfico da temperatura dos produtos na saída do reator em função do tempo de residência	60
Figura 5-8: Médias do teor de ésteres em função da quantidade de etanol (a), quantidade de catalisador (b)	62
Figura 5-9: Biodiesel produzido no teste 3, com 1,5 % de catalisador, com formação de fase sólida que não pôde ser analisada no CG	62
Figura 5-10: Média do teor de ésteres no biodiesel em função do tempo de reação.....	63
Figura 5-11: Somatório dos efeitos da turbulência e da temperatura no teor de ésteres	64
Figura 5-12: Ponto ótimo de operação calculado	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Maneiras de conduzir a reação de transesterificação	18
Tabela 3-2: Condições típicas do processo de transesterificação com catalisadores homogêneos básicos	18
Tabela 3-3: Condições operacionais da transesterificação em reatores contínuos irradiados com micro-ondas	33
Tabela 3-4: Observações construtivas dos reatores contínuos irradiados com micro-ondas ...	34
Tabela 4-1: Propriedades dielétricas da mistura de óleo de soja, etanol anidro (9:1), NaOH (0,18 %), aquecidos juntos a 2450 MHz	39
Tabela 4-2: Penetração das micro-ondas na mistura reacional calculada.	39
Tabela 4-3: Planejamento experimental Box-Behnken	49
Tabela 5-1: Resultados dos experimentos executados no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido	55
Tabela 5-2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres nos produtos das reações com etanol e catalisadas por NaOH	56
Tabela 5-3: Resultados dos experimentos executados ponto central	61
Tabela 5-4: Resultados dos experimentos executados no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando etóxido de sódio (solução em etanol).....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CG	Cromatografia gasosa
DEMEC	Departamento de Engenharia Mecânica
EN	European Standard
FFA	Ácidos graxos livres (do inglês, <i>Free Fatty Acid</i>)
rpm	rotações por minuto
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ^*	Permissividade dielétrica
ϵ_0	Permissividade dielétrica vácuo
ϵ_r	Permissividade relativa
ϵ'	Parte real da permissividade dielétrica, constante dielétrica
ϵ''	Parte imaginária da permissividade dielétrica, perdas dielétricas
$\text{tg } \delta$	Fator de perdas
λ_0	Comprimento de onda
ν	Frequência do campo elétrico
σ	Condutividade
τ	Tempo de relaxamento
\emptyset	Diâmetro
D_p	Profundidade de penetração das micro-ondas
E	Intensidade local do campo elétrico
h	Altura
P_d	Potência transferida para um volume unitário do material

1 INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais da extração, produção e queima de combustíveis fósseis, além da preocupação com as reservas disponíveis de petróleo, vêm estimulando a busca por biocombustíveis que possam substituir essa matriz nas aplicações em transportes (HILL et al., 2006).

O biodiesel já se mostrou um biocombustível alternativo atraente, tendo sido definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, em sua Resolução N^o 45 de 2014, como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atende às especificações que constam no Regulamento Técnico (Anexo 1).

De acordo com Atabani et al. (2012) e Encinar et al. (2012), as principais vantagens da utilização do biodiesel como substituto do Diesel são: é renovável, altamente biodegradável e apresenta toxicidade mínima; apresenta maior número de cetano do que o Diesel de petróleo; na queima, não ocorre nenhuma emissão de enxofre e de compostos aromáticos, além de haver menor emissão de monóxido de carbono e de material particulado; e, considerando todo o respectivo ciclo de vida, há apenas uma pequena contribuição líquida de gás carbônico para a atmosfera. Além disso, o biodiesel pode ser usado diretamente em motores a Diesel, sem modificações, trazendo melhorias para a lubricidade do diesel com baixo teor de enxofre – atualmente, óleo Diesel B S10 – com uma redução insignificante de desempenho.

Segundo a ANP, a produção e o uso deste biocombustível ainda proporcionam benefícios indiretos, como o incremento de economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços (Biodiesel – Introdução – ANP, 2012).

Um estudo abrangente, feito nos Estados Unidos, sobre a energia gasta para cultivar a soja e transformar o respectivo óleo em biodiesel concluiu que esse combustível fornece 93 % mais energia do que a necessária para sua produção (HILL et al., 2006), comprovando que o balanço energético da produção industrial do biocombustível a partir da soja é positivo.

Alinhado com a tendência global de adoção de biocombustíveis, o Governo Federal brasileiro lançou em 2005 o “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel”, instituindo a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao óleo Diesel comercializado no país. O

percentual adicionado foi elevado gradativamente e é de 7 % desde 1º de novembro de 2014 (Lei Nº 13.033, 2014). Na Figura 1-1, mostra-se o aumento da produção e do consumo de biodiesel no Brasil desde 2006.

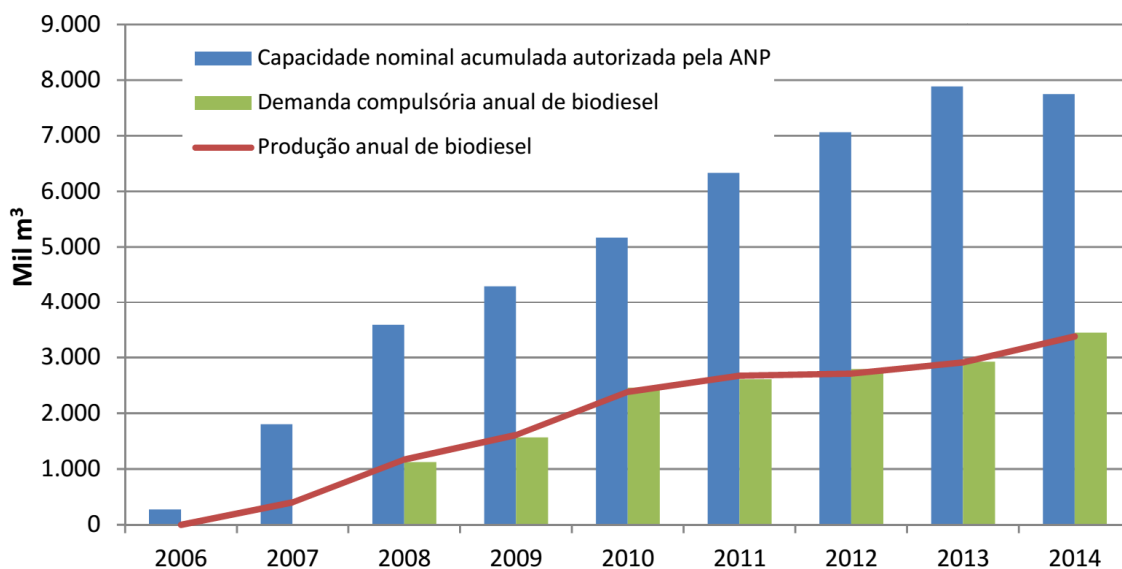


Figura 1-1: Capacidade nominal autorizada pela ANP, produção e demanda compulsória de biodiesel no Brasil (Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel, ANP, 2015).

Apesar do recente crescimento do uso desse recurso, existem algumas desvantagens físico-químicas inerentes ao combustível: é corrosivo em cobre e latão; apresenta alto ponto de fluidez e de nuvem, o que causa problemas em climas mais frios; tem alta viscosidade e baixa volatilidade, se comparado ao Diesel. Além disso, na queima deste combustível, há emissão de NO_x superior à do Diesel (MOTASEMI e ANI, 2012). Há também desvantagens operacionais: competição com a produção de alimentos; problemas ambientais, como destruição do solo e desmatamento para cultivo de oleaginosas; e insuficiência do volume de óleo disponível para atender à demanda por combustíveis. Nos Estados Unidos, por exemplo, mesmo se todo o óleo de soja produzido fosse dedicado à produção de biodiesel, apenas 6 % da demanda de Diesel seria atendida (ATABANI et al., 2012).

No Brasil, o biodiesel ainda é mais caro que o Diesel. Segundo dados da ANP, em 2015, o preço médio do óleo Diesel A S500 – sem adição de biodiesel – vendido por produtores e importadores no país foi de R\$ 1,92/L (dados de janeiro a setembro), enquanto o preço médio do biodiesel comercializado nos leilões foi de R\$ 2,10/L (dados de janeiro a

outubro) (Preços de Produtores e Importadores de Derivados de Petróleo, ANP, 2015; Leilões de Biodiesel, ANP, 2015).

Na produção de biodiesel, depois do custo do óleo, responsável por aproximadamente 75 % do total, o custo de processamento é o maior. E a maior parte do custo de processamento deve-se à reação de transesterificação do óleo (MOTASEMI e ANI, 2012; ATABANI et al., 2012). Por isso, viabilizar a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de menor custo e reduzir os custos do processo é fundamental para assegurar sua produção e seu consumo.

A irradiação com micro-ondas vem se mostrando um método adequado para acelerar a reação de transesterificação, podendo ainda levar a uma redução do consumo energético, e das quantidades de catalisador e de álcool. A transesterificação irradiada com micro-ondas apresentou resultados muito promissores em reatores batelada tanto com catalisadores homogêneos básicos quanto ácidos. O método ainda oferece perspectivas para viabilizar o uso de catalisadores heterogêneos.

Para viabilizar a operação dos reatores irradiados com micro-ondas em larga escala, é necessário estudar um processo contínuo de produção, uma vez que os processos contínuos são mais econômicos que os em batelada, na maioria dos casos, e as não uniformidades mostram-se como um grande problema no scale-up dos reatores batelada. A principal não uniformidade está relacionada à profundidade de penetração das micro-ondas, que pode ser da ordem de centímetros dependendo das propriedades do material a ser aquecido e do comprimento de onda.

Na literatura, há poucos relatos da transesterificação irradiada com micro-ondas em reatores contínuos e a maior parte desses reatores são fornos domésticos adaptados (LERTSATHAPORNSUK et al., 2003; LERTSATHAPORNSUK et al., 2005; LERTSATHAPORNSUK et al., 2008; HAMAMOTO, 2011; TIPPAYAWONG e SITTISUN, 2012; ENCINAR et al., 2012; LIAO e CHUNG, 2013). Há ainda menos relatos de reatores contínuos comerciais em escala de laboratório, como os apresentados por Barnard et al. (2007), Terigar et al. (2010) e Choedkiatsakul et al. (2015).

Por isso, o objetivo deste trabalho é construir e operar um reator contínuo irradiado com micro-ondas em um forno doméstico adaptado, em escala piloto, usando catalisadores homogêneos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é construir e operar um reator contínuo irradiado com micro-ondas em um forno doméstico adaptado, em escala piloto, para produzir, no mínimo, 50 L/dia de biodiesel, usando catalisadores homogêneos.

Há, ainda, os objetivos específicos:

- avaliar o efeito das variáveis de processo no teor de ésteres do biodiesel produzido, de forma a determinar o ponto ótimo de operação do reator contínuo. As variáveis estudadas são: razão molar etanol:óleo, tipo de catalisador – hidróxido de sódio ou etóxido de sódio (solução em etanol), quantidade de catalisador, tempo de irradiação da mistura reacional com as micro-ondas e, conseqüentemente, vazão da mistura reacional e temperatura; e
- comparar o teor de ésteres do biodiesel produzido no reator contínuo irradiado com micro-ondas com o teor de ésteres do biodiesel produzido no reator batelada com aquecimento convencional, levando em conta os tempos de reação, para avaliar as vantagens do emprego das micro-ondas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Produção de biodiesel

O óleo vegetal foi utilizado como combustível em um motor pela primeira vez por Rudolf Diesel em 1900, em uma feira em Paris (MOTASEMI e ANI, 2012). Atualmente, não é diretamente usado em motores devido à alta viscosidade e à baixa volatilidade, principalmente. A transesterificação é considerada o melhor método para adequar esses parâmetros para uso em motores a combustão interna do ciclo Diesel por ser simples, de baixo custo e de fácil operação, e por apresentar subproduto atrativo: a glicerina.

O processo de transesterificação remove o glicerol da molécula de triglicerídeo do óleo vegetal ou gordura, e o substitui por um álcool de cadeia curta, formando o biodiesel, na presença ou não de um catalisador. A reação correspondente, denominada transesterificação, está representada na Figura 3-1 (ATABANI et al., 2012; SHARMA e SINGH, 2009).

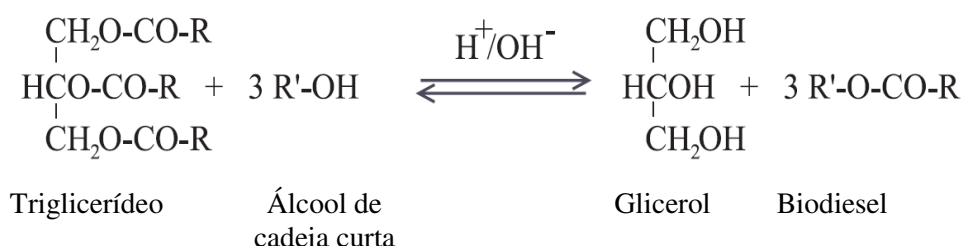


Figura 3-1: Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

A reação de transesterificação se dá em três etapas reversíveis: a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo, a conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo e, finalmente, a conversão em glicerol (SALVI e PANWAR, 2012), conforme mostrado na Figura 3-2.

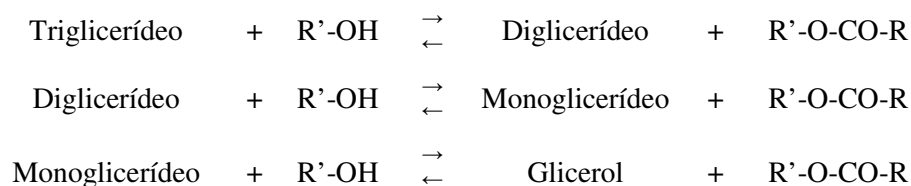


Figura 3-2: Etapas da reação de transesterificação
(Fonte: SALVI e PANWAR, 2012).

As principais variáveis que afetam o processo são (SALVI e PANWAR, 2012):

- temperatura;
- pressão;
- tempo de reação;
- velocidade de agitação;
- tipo e quantidade de álcool;
- tipo e quantidade de catalisador, se usado;
- grau de refino do óleo vegetal – incluindo teor de ácidos graxos livres (*free fatty acids* – FFA);
- quantidade de água presente; e
- natureza do triglicerídeo.

3.1.1 Matéria-prima: triglicerídeo

De maneira geral, os triglicerídeos para a produção de biodiesel podem ser divididos em quatro categorias (ATABANI et al., 2012):

- óleos comestíveis: soja, amendoim, girassol, palma, coco, etc;
- óleos não comestíveis: nabo forrageiro, pinhão manso, mamona, algas, etc;
- óleo de rejeitos, ou reciclado: óleo de cozinha usado, etc;
- gorduras animais: gordura de boi ou frango, subprodutos de óleo de peixe, etc.

Na medida do possível, a matéria-prima deve ter baixo custo e grande escala de produção. A disponibilidade de óleos depende do clima, localização geográfica, tipo de solo e práticas agrícolas de cada país (ATABANI et al., 2012).

No Brasil, o biodiesel é produzido usando como matéria-prima principalmente óleo de soja (82,43 %) e gordura bovina (16,01 %), como mostrado na Figura 3-3 (Boletim Mensal do Biodiesel, ANP, 2015).

Junho / 2015

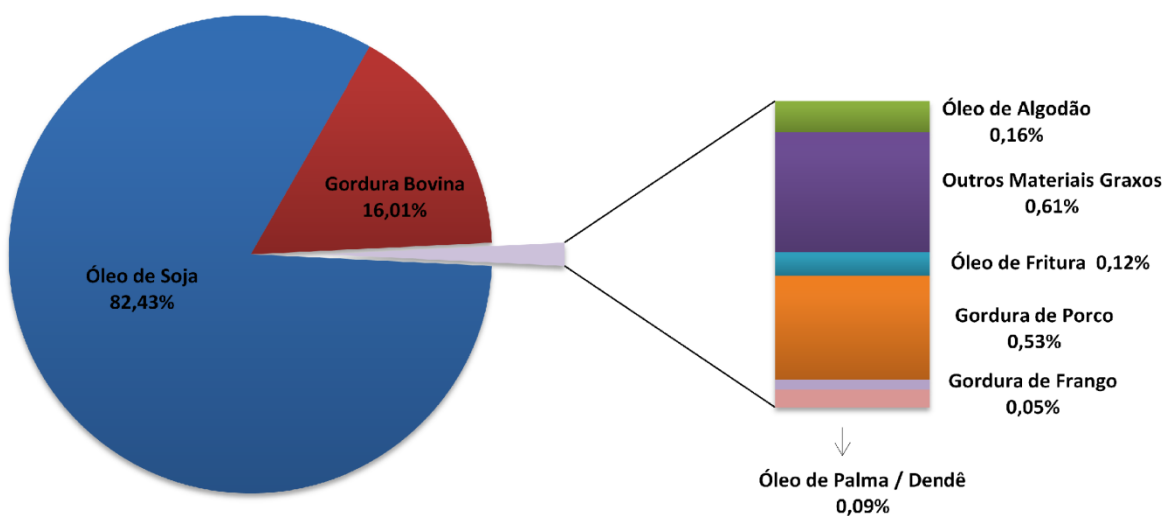


Figura 3-3: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel
(Fonte: Boletim Mensal do Biodiesel, ANP, 2015).

3.1.2 Matéria-prima: álcool

Como a transesterificação é uma reação em equilíbrio, o excesso de álcool é necessário para obter maiores conversões. A razão molar comumente adotada de metanol é de 6:1, 6 moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, sendo que o valor estequiométrico é de 3:1 (MOTASEMI e ANI, 2012).

O metanol é o álcool de cadeia curta mais comumente usado na reação devido ao baixo custo e às vantagens físico-químicas: a solubilidade do catalisador em metanol é mais rápida; é o álcool mais polar, de menor cadeia, e que reage mais facilmente com os triglicerídeos, levando a uma maior taxa de reação (KANITKAR et al., 2011). Entretanto, metanol é tóxico e tem baixo ponto de ebulição, 64,7 °C, muito próximo da temperatura de operação comum do processo, 60 a 65 °C (SHARMA e SINGH, 2009).

O etanol tem a vantagem significativa de ser renovável e bastante disponível no Brasil, além de não ser tóxico e de apresentar maior ponto de ebulição, 78,4 °C (SHARMA e SINGH, 2009).

A reação de transesterificação ocorre essencialmente com a formação de emulsões óleo-álcool. No caso da metanolise, as emulsões são quebradas facilmente para formar glicerol e ésteres. Já com o etanol, as emulsões são mais estáveis e interferem, portanto, na

separação dos ésteres. Por isso, o tempo de separação das fases após a reação aumenta com o uso de etanol (KANITKAR et al., 2011).

Segundo Muley e Boldor (2013), a mistura reacional de óleo, catalisador homogêneo básico (NaOH) e metanol absorve mais as micro-ondas do que a mistura reacional com etanol. O metanol, por ser mais polar e ter menor cadeia molecular, interage melhor com as micro-ondas, já que tem menor raio de giro e menor inércia molecular, o que permite rotação mais rápida e indução de maior taxa de reação (KANITKAR et al., 2011).

No estudo conduzido por KANITKAR et al. (2011), em reações de transesterificação de óleo de soja e de arroz catalisadas por NaOH e irradiadas com micro-ondas, foi avaliada a influência do uso de metanol ou etanol. Para obter conversões semelhantes, no mesmo tempo, foram necessárias as razões molares de 5:1 de metanol e 9:1 de etanol, comprovando a menor reatividade do etanol. Foi observada também maior dificuldade de separação de fases após a reação quando o etanol é usado, devido à maior estabilidade da emulsão. O biodiesel produzido usando ambos os alcoóis atendeu às especificações da ASTM para: glicerol livre e total, estabilidade à oxidação, viscosidade, ponto de nuvem, ponto de fulgor e índice de acidez. Os ésteres etílicos têm melhor estabilidade à oxidação, enquanto os metílicos têm menor ponto de nuvem, apresentando melhor performance em baixas temperaturas.

3.1.3 Catalisadores para a reação de transesterificação

Como o álcool e os triglicerídeos são imiscíveis, a baixa superfície de contato entre eles faz com que a transesterificação ocorra de maneira relativamente lenta. A adição de catalisador melhora a solubilidade do álcool, aumentando, portanto, a taxa de reação. A transesterificação pode ser feita com catalisador homogêneo ou heterogêneo, ou sem catálise, conforme mostrado na Tabela 3-1 (ABBASZAADEH et al., 2012; ATABANI et al., 2012).

Tabela 3-1: Maneiras de conduzir a reação de transesterificação
(Fonte: ATABANI et al., 2012).

Transesterificação	Catalítica	Homogênea	Básica
			Ácida
		Heterogênea	MgO, SrO, CaO, etc
			Enzimas
	Não catalítica	Metanol supercrítico	
BIOX			

Atualmente, o principal método industrial de produção de biodiesel é com catálise homogênea básica em um reator batelada com agitação mecânica. Ao final dessa reação, além do biodiesel, obtém-se uma mistura de ésteres, álcool, tri, di e monoglicerídeos, glicerol e sais (SALVI e PANWAR, 2012). As vantagens dessa catálise são condições operacionais brandas, alta conversão em tempo razoável e catalisadores de baixo custo e facilmente disponíveis (ABBASZAADEH et al., 2012). As condições típicas adotadas em processos industriais encontram-se listadas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Condições típicas do processo de transesterificação com catalisadores homogêneos básicos
(Fonte: ABBASZAADEH et al., 2012).

Matéria-prima	Triglicerídeos refinados (FFA<0,5 %; H₂O<0,06 %) e álcool de cadeia curta anidro
Razão molar álcool:óleo	6:1
Temperatura	60-65 °C
Pressão	0,14-0,41 MPa
Catalisador	NaOH ou KOH
Concentração do catalisador (em relação à massa de óleo)	0,25-2 % m/m
Velocidade de agitação	300-600 rpm
Tempo de reação	1h para conversão superior a 98 %

As grandes limitações desse processo são a sensibilidade:

- ao teor de ácidos graxos livres (“free fatty acids”, FFA) – ácidos monocarboxílicos que ocorrem naturalmente nos óleos e gorduras e que não estão ligados ao glicerol; e
- à concentração de água no meio reacional – valores de 0,1 % já reduzem a conversão significativamente.

A presença de ácidos graxos livres e de água favorece a formação de sabão, em detrimento da formação de ésteres.

O éster alquílico reage com água, formando ácido graxo livre. O ácido graxo, por sua vez, reage com o catalisador básico, formando sabão (SHARMA e SINGH, 2009). Ambas as reações estão representadas na Figura 3-4. O sabão aumenta a viscosidade, forma géis que reduzem a produção de ésteres e dificulta a separação do biodiesel e do glicerol (ABBASZAADEH et al., 2012).

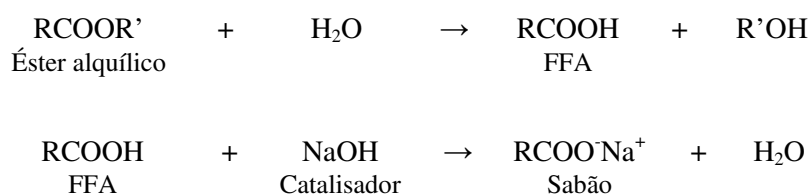


Figura 3-4: Reação de formação de ácido graxo livre e reação de formação de sabão (Fonte: ABBASZAADEH et al., 2012).

O emprego de NaOH ou KOH como catalisadores forma água no meio reacional, em decorrência da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção do alcóxido (metóxido de sódio, no caso do metanol, ou etóxido de sódio, no caso do etanol), que atua como o verdadeiro catalisador da reação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a reação de saponificação. O emprego direto dos alcóxidos (oriundos da dissolução de sódio metálico no álcool, por exemplo) evita a formação de água, melhorando o rendimento da reação (KUCEK et al., 2007).

Como mencionado, o maior componente do custo total do biodiesel é o óleo utilizado como matéria-prima. Uma maneira de reduzir custos é aproveitar óleo de cozinha usado e gordura animal, rejeitos de outras atividades e que necessitam destinação adequada. Essas matérias-primas não competem com a produção de alimentos nem apresentam custos diretos de produção e plantio. Entretanto, esse tipo de óleo apresenta alto teor de ácidos graxos livres, prejudiciais ao processo convencional de produção de biodiesel via catálise homogênea básica. Sendo assim, é necessário tratar o óleo antes de submetê-lo à reação – removendo os ácidos graxos livres ou promovendo a esterificação destes para formação de biodiesel –, o que acarreta aumento de custos, ou encontrar outra maneira de realizar a conversão em biodiesel. Muitas pesquisas que buscam alternativas ao processo convencional de produção de biodiesel vêm sendo desenvolvidas (BORGES e DÍAZ, 2012; ATABANI et al., 2012; YUNUS KHAN et al., 2014; AVHAD e MARCHETTI, 2015).

A reação com catálise homogênea ácida não é sensível à presença de ácidos graxos livres na matéria-prima, mas necessita de uma maior razão álcool:óleo e de mais tempo para obter um rendimento inferior ao da catálise homogênea básica. A reação é consideravelmente sensível à água, sendo completamente inibida com a concentração superior a 5 %. Além disso, a corrosão de equipamentos fica aumentada em meio ácido (ABBASZAADEH et al., 2012). A aplicação de catálise ácida pode ser usada para reduzir o teor de ácidos graxos livres até um valor aceitável para a catálise básica, via reação de esterificação, promovendo a conversão de óleo em biodiesel em duas etapas, ao invés de em apenas uma (SHARMA e SINGH, 2009).

Conforme mostrado na Figura 3-5, os produtos de reações conduzidas com catálise homogênea, tanto básica quanto ácida, demandam separação e purificação, etapas que aumentam significativamente o custo total do produto (ABBASZAADEH et al., 2012). Além disso, no caso de catálise homogênea básica, é difícil remover traços de Na e K do biodiesel, sendo necessário utilizar grande quantidade de água de lavagem, cujo tratamento posterior também encarece o processo (BORGES e DÍAZ, 2012).

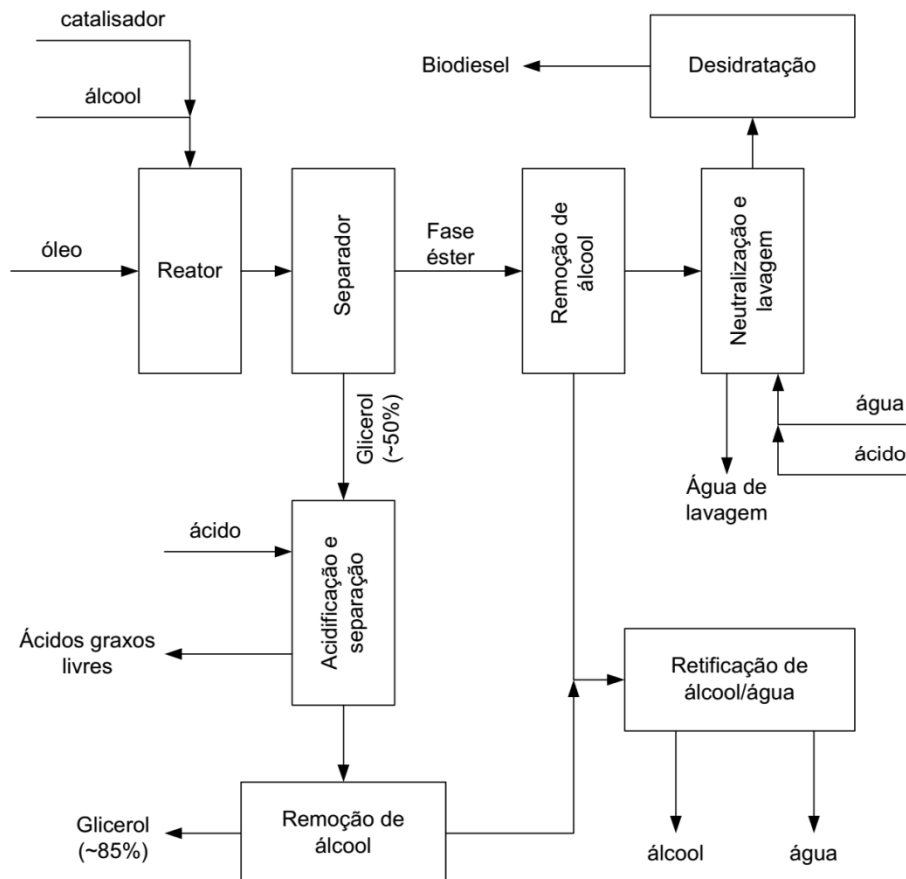


Figura 3-5: Processo industrial de produção de biodiesel (Fonte: GERPEN, 2005).

Os catalisadores heterogêneos apresentam a vantagem de proporcionar a fácil separação dos produtos após a reação. Podem ser reutilizados e implementados em um processo contínuo. Os catalisadores heterogêneos podem ser ácidos ou básicos, sendo que os básicos são mais ativos. O grande problema da catálise heterogênea básica é que, como na homogênea, há formação de sabão na presença de ácidos graxos livres e/ou água (ABBASZAADEH et al., 2012; RAMACHANDARAN et al., 2013; BORGES e DÍAZ, 2012).

Os catalisadores sólidos ácidos apresentam diversas vantagens sobre os básicos: a reação é insensível aos ácidos graxos livres e é possível fazer a esterificação dos ácidos graxos livres, sendo que a esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente. Sobre os catalisadores homogêneos ácidos, há a vantagem da redução da corrosão. Entretanto, as taxas de reação são baixas e é possível ocorrer reações paralelas indesejáveis.

Os processos catalisados por catalisadores heterogêneos – tanto ácidos quanto básicos – ainda demandam longos tempos de reação e/ou altas temperaturas e/ou alta proporção de álcool:óleo para atingirem conversões aceitáveis (ABBASZAADEH et al., 2012; RAMACHANDARAN et al., 2013).

A irradiação com micro-ondas vem se mostrando um método adequado para acelerar a reação de transesterificação catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, com possível aumento do rendimento e redução do consumo energético, da quantidade de catalisador e de álcool (MOTASEMI e ANI, 2012). Como mostrado anteriormente, as reações com catalisadores heterogêneos, apesar de apresentarem as vantagens de facilidade de separação de produtos e possibilidade de reutilização dos catalisadores, ainda apresentam longos tempos de reação e/ou altas temperaturas e/ou alta proporção de álcool:óleo para atingirem conversões aceitáveis. Sendo assim, aliar esses processos à utilização de micro-ondas mostra-se um caminho promissor para viabilizá-los.

3.2 Características das micro-ondas

No espectro eletromagnético, as micro-ondas se localizam entre o infravermelho e a frequência de rádio, com comprimentos de onda entre 1 cm e 1 m e frequências entre 300 GHz e 300 MHz. Para evitar interferências com as telecomunicações, as aplicações para

aquecimento devem usar as bandas de 27,12 MHz, 915 MHz e 2,45 GHz. Os fornos domésticos e de laboratórios, normalmente, operam na frequência de 2,45 GHz.

O fóton de micro-ondas na frequência de 2,45 GHz tem a energia de aproximadamente 0,00001 eV, valor consideravelmente inferior ao das ligações de hidrogênio – ~0,04 a 0,44 eV – e até mesmo ao do movimento browniano – ~0,017 eV, a 200 K. Ou seja, o fóton de micro-ondas obviamente não é capaz de induzir reações químicas.

O aquecimento usando micro-ondas, ou aquecimento dielétrico, é uma alternativa para o aquecimento condutivo tradicional. Esse tipo de aquecimento se vale da habilidade de alguns materiais líquidos e sólidos de transformar energia eletromagnética em calor (STUERGA, 2006).

3.2.1 Mecanismos do aquecimento usando micro-ondas

O aquecimento por micro-ondas ocorre pelas perdas dielétricas. As ondas transferem energia para os materiais de duas maneiras: a polarização de dipolos e/ou a condução iônica (ONDRUSCHKA et al., 2006).

Uma molécula polar apresenta um momento de dipolo elétrico permanente. A molécula é eletricamente neutra, já que possui um total de cargas positivas igual ao de cargas negativas, mas a distribuição das cargas não é uniforme. As cargas positivas e negativas estão centradas em pontos distintos, formando um dipolo. Na presença de um campo elétrico externo, ocorre a polarização das moléculas dipolares: o momento de dipolo sofre um torque, que tende a orientá-lo paralelo ao campo aplicado, como mostrado na Figura 3-6 (STUERGA e GAILLARD, 1996).

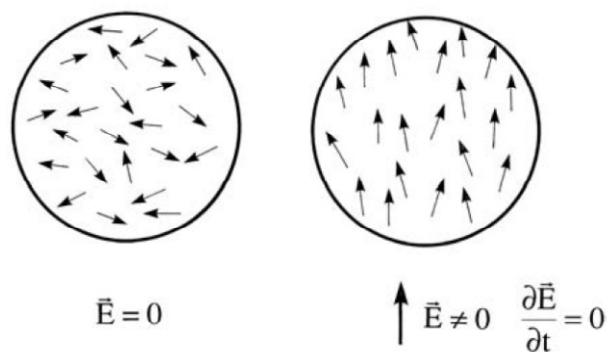


Figura 3-6: Dipolos sujeitos a um campo elétrico estático (Fonte: STUERGA e GAILLARD, 1996).

As substâncias polares têm um tempo de relaxamento τ , necessário para que uma molécula retorne para 36,8 % da sua situação original quando o campo elétrico é zerado. Este tempo de relaxamento depende da força resistiva média experimentada por cada molécula. A frequência de relaxamento é dada pelo inverso desse tempo mínimo de reorientação (CALLISTER, 2008).

Entretanto, em um campo eletromagnético de frequência 2,45 GHz, tradicionalmente usado nos setores industrial e doméstico, o vetor do campo elétrico muda sua orientação a cada 10^{-12} s, aproximadamente. O torque exercido pelo campo induz a rotação dos dipolos, mas estes não conseguem se orientar nessa velocidade, ou seja, a frequência do campo excede a frequência de relaxamento dos dipolos, e o equilíbrio com o campo nunca é atingido. Esse atraso entre o estímulo eletromagnético e a resposta molecular causa perda de energia pelas fricções moleculares e colisões, sendo a origem física das perdas dielétricas via polarização de dipolos, ou conversão da energia eletromagnética em calor (STUERGA, 2006; LINDSTRON et al., 2001).

Já a condução iônica ocorre pela migração de íons dissolvidos com a oscilação do campo elétrico. O calor é gerado pelas perdas por atrito, as quais dependem do tamanho, da carga e da condutividade dos íons, além de suas interações com o solvente (LE NGOC et al., 2006).

O grau de conversão da energia eletromagnética em calor pelo mecanismo das perdas dielétricas é dependente de uma propriedade do material chamada permissividade ϵ^* , definida por um número complexo. Tem-se

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$$

em que ϵ' representa a habilidade do material de ser polarizado por um campo elétrico externo, e ϵ'' quantifica a eficiência com que a energia eletromagnética é convertida em calor (LEONELLI e MASON, 2010).

Frequentemente, a permissividade ϵ^* é expressa em relação ao parâmetro ϵ_0 , a permissividade do vácuo, uma constante universal de valor $8,85 \times 10^{-12}$ F/m. A razão entre a permissividade ϵ^* e a permissividade do vácuo ϵ_0 é a permissividade relativa ϵ_r (CALLISTER, 2008).

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}$$

A razão entre a parte imaginária e a parte real da permissividade ϵ^* é o fator de perdas, $\text{tg } \delta$, um parâmetro importante para caracterizar o aquecimento usando micro-ondas

(STUERGA, 2006). A $\text{tg } \delta$ é a medida da habilidade de um meio em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura (NÜCHTER et al., 2004).

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

A 20 °C, quando a água é irradiada com micro-ondas na frequência de 2,45 GHz, a $\text{tg } \delta$ é 0,123. Nas mesmas condições, o valor para o etanol é 0,941; para o metanol, 0,659; e, para o hexano, 0,020 (KAPPE, 2004; GABRIEL et al., 1998).

As propriedades dielétricas de um material, tanto a parte real quanto a imaginária da permissividade, dependem da frequência do campo aplicado e da temperatura. Essa dependência pode ser vista na Figura 3-7, para o etanol (CHAHINE et al., 1984).

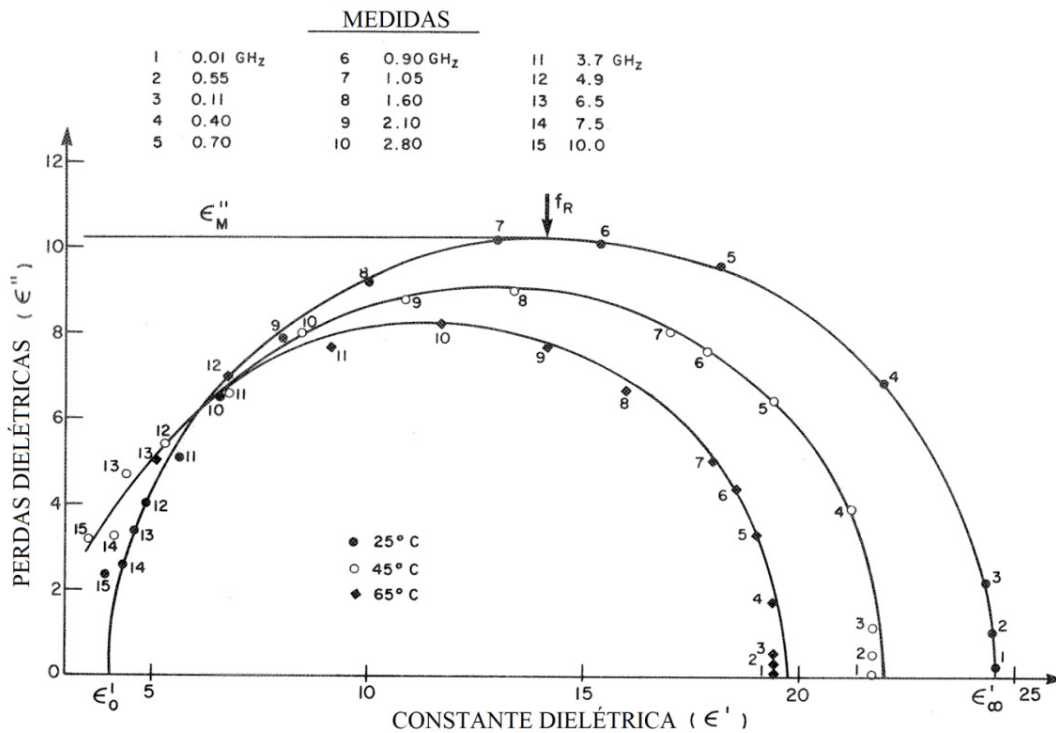


Figura 3-7: Diagrama de Argand, usando o modelo Cole-Cole, mostrando a variação de ϵ' e ϵ'' com a frequência em três temperaturas. O valor máximo ϵ''_M para temperatura 25 °C é explicitado (Fonte: CHAHINE et al., 1984).

Em líquidos e sólidos altamente condutivos, o termo ϵ'' não resulta apenas da polarização dielétrica, mas também da condutividade iônica, como mencionado. A contribuição da condutividade iônica para as perdas dielétricas para água pura e soluções de NaCl em água a 2,45 GHz está representada no gráfico da Figura 3-8 (STUERGA, 2006).

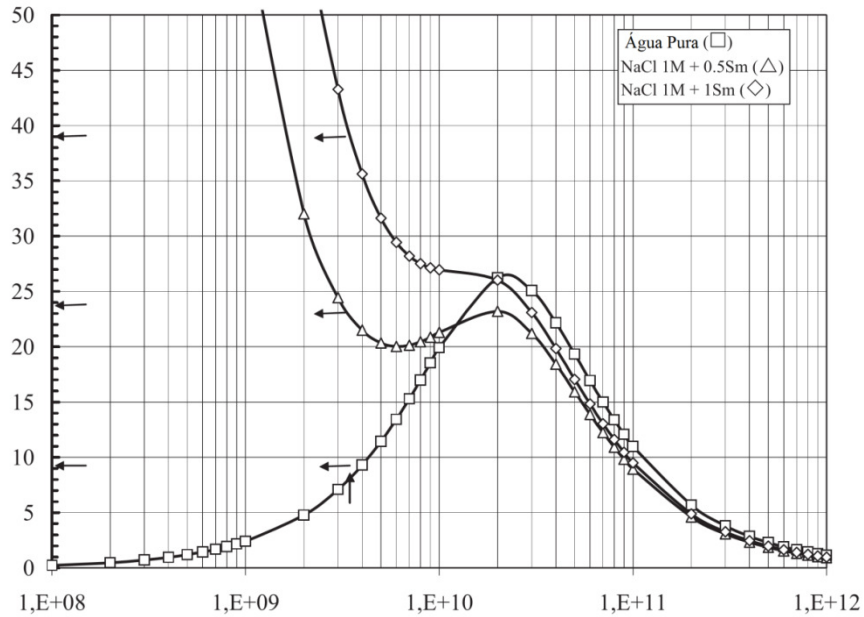


Figura 3-8: Efeito da condutividade iônica nas perdas dielétricas
 As flechas indicam o valor das perdas dielétricas a 2,45 GHz (Fonte: STUERGA, 2006).

Quando uma mistura reacional é irradiada com micro-ondas, a potência transferida é dada por:

$$P_d = (\sigma + 2\pi\nu\epsilon_r'')|E|^2$$

em que P_d é a potência transferida para um volume unitário do material; σ é a condutividade; E é a intensidade local do campo elétrico gerado pelas micro-ondas e ν sua frequência (ONDRUSCHKA et al., 2006). Os valores da intensidade local do campo elétrico podem variar com ϵ' e com a geometria da carga, além das não uniformidades produzidas pelo próprio aplicador de micro-ondas (CHAHINE et al., 1984).

Por causa da dependência do fator de perdas em relação à temperatura, durante o aquecimento com micro-ondas, pode ocorrer um efeito em cascata. A energia das micro-ondas é dissipada, de acordo com as propriedades dielétricas do material, que é, então, aquecido de acordo com suas propriedades térmicas, como difusividade térmica, calor específico, etc. Com a mudança de temperatura, suas propriedades dielétricas se alteram, modificando a dissipação da energia das micro-ondas, e assim por diante. As propriedades térmicas também são dependentes da temperatura, mas, em geral, muito menos que as propriedades dielétricas (STUERGA, 2006).

3.2.2 Características do aquecimento usando micro-ondas

Um dos atributos mais importantes do aquecimento via micro-ondas é a deposição direta da energia no local a ser aquecido (MEHDIZADEH, 2010). A radiação passa através do vaso reacional, que normalmente é feito de materiais praticamente transparentes às micro-ondas, e aquece apenas os reagentes, diretamente. O vaso em si não é aquecido.

No aquecimento convencional, as paredes do vaso são aquecidas primeiramente e, através delas, o calor é transferido para a mistura reacional, que é, finalmente, aquecida. A temperatura do vaso é, portanto, maior que a da mistura reacional e o aquecimento depende da condutividade térmica de vários materiais.

Se o equipamento para aquecimento via micro-ondas for projetado adequadamente, o aumento de temperatura será uniforme em toda a amostra. Já no aquecimento convencional, os reagentes em contato com a parede são aquecidos primeiro (LINDSTRON et al., 2001; KAPPE, 2004; DE LA HOZ et al., 2005).

Uma das especificidades do aquecimento com micro-ondas é a importância das características da amostra. Em um forno convencional, as características do material a ser aquecido são pouco relevantes. Já em um forno micro-ondas, as dimensões, o volume, a forma, a composição e as propriedades físicas e químicas do material devem ser consideradas e, obviamente, esses fatores tornam-se mais importantes com o aumento de escala (ONDRUSCHKA et al., 2006; MEHDIZADEH, 2010).

No aquecimento com micro-ondas, são observados ainda alguns efeitos inerentes ao mecanismo de perdas dielétricas. Esses efeitos, ditos específicos, são acelerações que não podem ser atingidas ou duplicadas usando aquecimento convencional, mas são, ainda, essencialmente efeitos térmicos (KAPPE, 2004). Os principais são:

- a) Aquecimento rápido: é alcançado por uma alta absorção das micro-ondas por todo o volume, produzindo perfis de aquecimento que não podem ser obtidos por meio de outras técnicas. A taxa do aquecimento convencional, por exemplo, é limitada pela baixa taxa transferência de calor (LIDSTROM et al., 2001 e HÁJEK, 2006).
- b) Aumento do ponto de ebulição de um líquido: esse efeito foi observado em líquidos polares que foram aquecidos na faixa de 13 °C a 26 °C acima de seu ponto de ebulição normal. O fato pode ser explicado pelo mecanismo de transferência de calor invertido - do meio reacional para as paredes do vaso -, já que os núcleos para a ebulição se formam na superfície do líquido (DE LA HOZ et al., 2005).

- c) Superaquecimento localizado, ou “hot spots”: esse efeito é consequência das não homogeneidades do campo ou de diferenças das propriedades dielétricas das substâncias, resultando em temperaturas muito mais altas em certas zonas do que a temperatura macroscópica do meio. Essas regiões não são representativas das condições reacionais como um todo (DE LA HOZ et al., 2005).
- d) Aquecimento seletivo: o aquecimento via micro-ondas é muito seletivo. O aquecimento das substâncias polares é rápido e intenso, enquanto as apolares não são aquecidas. Essa propriedade pode ser usada em reações heterogêneas para aquecer um catalisador polar, por exemplo, onde a reação ocorre, formando um superaquecimento localizado, ou “hot spot” (DE LA HOZ et al., 2005; HÁJEK, 2006).

Alguns pesquisadores sugerem, ainda, a existência de efeitos não térmicos das micro-ondas. Essa aceleração não pode ser explicada nem pelos efeitos puramente térmicos nem pelos chamados específicos; ela resulta de uma interação direta do campo elétrico com moléculas específicas no meio reacional (KAPPE, 2004).

3.2.3 Geração, transmissão e aplicação de micro-ondas

Micro-ondas na frequência de 2.450 MHz são produzidas por um magnetron a partir de energia elétrica. Seu princípio de funcionamento é o efeito de circuitos ressonantes, o qual é capaz de gerar ondas e é formado pela junção de uma bobina e de um capacitor em paralelo (MAI, et. al., 2008).

As ondas produzidas pelo magnetron viajam através do guia de ondas até a cavidade. O guia de onda é um tubo oco de metal, retangular ou elíptico, com dimensões dependentes do comprimento de onda. As ondas refletem nas paredes metálicas do guia, apresentando maior intensidade de campo em seu centro e campo zero nas paredes (MAI, et. al., 2008).

Quando as micro-ondas entram na cavidade, um volume limitado por paredes metálicas, elas são refletidas pelas paredes. As reflexões geram um padrão tridimensional de ondas estacionárias dentro da cavidade, chamado de modos (LIDSTROM et al., 2001).

Esses modos de ondas se superpõem, podendo somar-se ou subtrair-se. O resultado são regiões de maiores e de menores intensidades de campo eletromagnético na cavidade, gerando uma distribuição não uniforme de campo.

Quando uma carga é colocada no interior da cavidade, os modos de onda são afetados e podem até ser alterados de maneira que a configuração original não pode nem mesmo ser reconhecida, dependendo da constante dielétrica e das perdas dielétricas da carga, e do tamanho da carga (MEHDIZADEH, 2010).

3.2.4 Monomodo e multimodo

Em um equipamento monomodo, a radiação vinda do magnetron passa por um guia de ondas eletromagnéticas que tem dimensões de maneira que a onda reflete na mesma fase. Como resultado, uma onda estacionária de apenas um modo é formada. Toda a radiação fica fechada em um pequeno volume e penetra a amostra por apenas um lado. Como a amostra é irradiada em um ponto, e não em toda sua extensão, muito provavelmente haverá diferenças de temperatura dentro dela. É preciso considerar também que a presença do reator e da amostra irá influenciar a onda estacionária e, assim, outros modos de onda serão gerados, alterando a distribuição do campo eletromagnético (NÜCHTER et al., 2003). Os equipamentos monomodo necessitam de um operador experiente e de dispositivos de ajuste sofisticados (MEHDIZADEH, 2010).

Em um equipamento multimodo, a radiação originada no magnetron passa por um guia de ondas, mas, antes que radiação chegue à cavidade, ela é refletida em um difusor. A radiação viaja até as paredes da cavidade, é refletida novamente e resulta em diferentes modos de onda (NÜCHTER et al., 2003).

Devido à sua robustez e simplicidade de operação, os equipamentos multimodos são muito mais usados para aquecimento (MEHDIZADEH, 2010).

Os fornos domésticos são multimodo, mas, geralmente, não possuem difusores integrados, o que gera não uniformidades no campo (NÜCHTER et al., 2003). Nesses fornos, produz-se um padrão de campo com algumas áreas de alta força de campo e outras de baixa força, regiões mais quentes e mais frias. Ou seja, a eficiência de aquecimento pode variar em diferentes porções do vaso reacional quando amostras pequenas são usadas. Além disso, os magnetrons dos fornos domésticos são projetados para fornecer alta potência em períodos curtos, e eles automaticamente reduzem a potência quando ficam quentes. Com uma carga pequena em uma cavidade multimodo, há uma redução de potência de 10 % a 25 % depois de 3 minutos de uso (LIDSTROM et al., 2001).

3.2.5 Scale-up de reatores irradiados com micro-ondas

Há duas possibilidades de scale-up de reatores irradiados com micro-ondas. A primeira é com **reator contínuo**. Os processos contínuos, se comparados aos em batelada, são mais econômicos na maioria dos casos em que é requerida maior produção (MEHDIZADEH, 2010). Sua principal desvantagem é a dificuldade de processar sólidos, líquidos muito viscosos ou misturas reacionais heterogêneas. Além disso, a adaptação das condições da reação simples em pequena escala para a célula contínua pode ser demorada, dependendo da homogeneidade da mistura reacional. A segunda opção de scale-up é com **reatores batelada**. Pode ser um processo com apenas um reator grande ou com vários reatores menores operando em paralelo. Uma das maiores vantagens do processo em batelada é que não há problemas com a heterogeneidade da mistura reacional. Entretanto, existe a grande questão da profundidade de penetração das micro-ondas (BOWMAN et al., 2008).

As não uniformidades são o principal problema no scale-up dos reatores irradiados com micro-ondas. São dois os tipos de não uniformidade. O primeiro é a variação da intensidade do campo no próprio aplicador de ondas. O segundo está relacionado à profundidade de penetração das micro-ondas. Uma expressão simplificada para a profundidade de penetração, D_p , para pequenas perdas dielétricas, é dada por (ONDRUSCHKA et al., 2006):

$$D_p = \lambda(\epsilon'/\epsilon'')^{1/2}$$

A profundidade com que as micro-ondas conseguem penetrar no meio depende, portanto, do seu comprimento de onda – se a frequência é menor, a penetração é maior – e das propriedades da carga. Assim, uma reação conduzida em laboratório com sucesso pode não atingir conversões consideráveis em um reator maior irradiado com micro-ondas. Em um reator batelada grande, apenas os reagentes mais superficiais são aquecidos pelas ondas. O restante é aquecido por simples condução/convecção.

O problema da não uniformidade espacial pode ser parcialmente solucionado com agitação mecânica e/ou usando micro-ondas com diferentes comprimentos de onda, que terão profundidades de penetração diferentes. A alternativa mais viável são os reatores tubulares contínuos. É mais provável que líquidos que escoam por tubos finos sejam aquecidos uniformemente quando passados por um campo de micro-ondas. É preciso apenas considerar o comprimento de tubo necessário para obter rendimentos e seletividade atrativos (ONDRUSCHKA et al., 2006).

Para o processamento contínuo, o ponto principal no scale-up é a homogeneidade da mistura. Quando a mistura é homogênea, é possível migrar de um vaso fechado em pequena escala para um processo contínuo, sem modificações nas condições de reação ou perdas de rendimento. Quando há material particulado, o processamento contínuo fica mais complicado, mas as condições da reação podem ser otimizadas novamente (BOWMAN et al., 2008).

3.3 Aplicação das micro-ondas na produção de biodiesel

Na literatura, existem diversos relatos de considerável redução do tempo de reação, aumento do rendimento e redução do tempo de separação dos produtos, quando a transesterificação para a produção de biodiesel é irradiada por micro-ondas.

Além dos efeitos específicos de aquecimento rápido e superaquecimento localizado, inerentes ao mecanismo de aquecimento usando micro-ondas, alguns pesquisadores afirmam que a aceleração da reação também pode ser explicada por efeitos não térmicos.

Asakuma et al. (2011) estudaram a irradiação de reações de transesterificação de trioleína com metanol, usando KOH como catalisador experimentalmente e também por simulação molecular. Concluiu-se que a irradiação com micro-ondas promove um achatamento da molécula de triglicerídeo, reduzindo seu momento de dipolo e a energia de ativação da reação de transesterificação. Esse achatamento favorece a aproximação da molécula de álcool para promover a reação.

O balanço energético da reação de transesterificação irradiada com micro-ondas foi encontrado positivo em vários estudos (MOTASEMI e ANI, 2012).

Um balanço de energia da reação conduzida em um reator batelada irradiado com micro-ondas feito por Motasemi e Ani (2012) mostra que o biodiesel obtido tem maior conteúdo energético do que o gasto em sua produção. Foram gastos 0,4681 kWh para produzir 1 kg de biodiesel cujo conteúdo energético é de 2,1277 kWh. Ou seja, nesse processo, são produzidos 1,6596 kWh por kg de biodiesel.

Lin et al. (2014) conduziram a transesterificação de óleo de palma, catalisada por CH₃ONa, com razão molar metanol:óleo de 6:1, em um reator com aquecimento convencional e em outro irradiado com micro-ondas. No reator micro-ondas, foi obtida a conversão de

99,5 % em 3 minutos, com o consumo energético de 486 kJ. Já com aquecimento convencional, obteve-se a conversão de 97 % em 45 minutos, consumindo 5530 kJ, ou seja, 11,4 vezes mais energia.

A transesterificação irradiada com micro-ondas apresenta resultados muito promissores em reatores batelada tanto com catalisadores homogêneos básicos (AZCAN e DANISMAN, 2007; OZTURK et al., 2010 ; REFAAT et al., 2008; HERNANDO et al.; 2007; AZCAN e YILMAZ, 2013; LIN et al., 2014) e ácidos (MAJEWSKI et al., 2009) quanto com catalisadores heterogêneos (PATIL et al., 2009; PERIN et al., 2008; YUAN et al., 2009; ZHANG et al., 2010; HSIAO et al., 2011; LI et al., 2012).

Azcan e Danisman (2007) relatam que a transesterificação de óleo de algodão refinado conduzida em um reator batelada Start S da Milestone, irradiado com micro-ondas com potência de 21 % de 1200 W (252 W), nas conduções ótimas de temperatura de 60 °C, razão metanol:óleo de 6:1 e 1,5 % m/m de KOH como catalisador, teve conversão de 92,4 % em 7 minutos, com a produção de um biodiesel de pureza 99,8 %. A reação foi conduzida em condições similares – temperatura de 60 °C, razão metanol:óleo de 6:1 e 1,5 % m/m de KOH como catalisador – com aquecimento convencional e foi obtida a conversão de 91,4 % em 30 minutos, com biodiesel de pureza 99,9 %.

Em um estudo feito por Refaat et al. (2008), a reação de transesterificação do óleo de girassol, puro e usado em fritura, conduzida em um reator batelada Start S da Milestone, irradiado com micro-ondas com potência de 500 W, temperatura de 65 °C, razão metanol:óleo de 6:1 e 1 % m/m de KOH como catalisador, teve conversão de 100 % em 2 minutos e o tempo de separação foi de 30 minutos. Esses valores são consideravelmente menores do que conversão de 96 % em 60 minutos, com tempo de separação de 480 minutos, obtidos pelos mesmos pesquisadores em estudo anterior da reação conduzida com aquecimento convencional.

Patil et al. (2009) testaram os catalisadores heterogêneos BaO e SrO em uma reação de transesterificação de óleo de *Camelina Sativa* em batelada conduzida em um forno de micro-ondas doméstico de potência 800 W. Com razão metanol:óleo de 9:1, em 4 minutos, foram obtidos os rendimentos de 94 % e 95 % de biodiesel, para 1,5 % de BaO e 2 % de SrO, respectivamente. Esses resultados foram comparados com os obtidos com os catalisadores homogêneos NaOH e KOH. Com a mesma razão metanol:óleo de 9:1, em 60 segundos, foram obtidas as conversões de 93 % e 96 %, para 0,5 % de NaOH e 1 % de KOH, respectivamente.

Na literatura, há poucos relatos da transesterificação irradiada com micro-ondas em reatores contínuos e a maior parte desses reatores são fornos domésticos adaptados (LERTSATHAPORNSUK et al., 2003; LERTSATHAPORNSUK et al., 2005; LERTSATHAPORNSUK et al., 2008; HAMAMOTO, 2011; TIPPAYAWONG e SITTISUN, 2012; ENCINAR et al., 2012; LIAO e CHUNG, 2013).

Há ainda menos relatos de reatores contínuos comerciais em escala de laboratório, como os apresentados por Barnard et al. (2007), Terigar et al. (2010) e Choedkiatsakul et al. (2015).

As condições operacionais de alguns desses trabalhos foram usadas como referência e encontram-se na Tabela 3-3. As observações construtivas dos reatores encontram-se na Tabela 3-4.

Tabela 3-3: Condições operacionais da transesterificação em reatores contínuos irradiados com micro-ondas

Óleo e quantidade	Álcool e conc.	Catalisador e concentração	Potência das micro-ondas (W)	Temperatura (°C)	Forno	Tempo	Conversão	Referência
Coco	Etanol 9:1	NaOH 1 %	800	79,5	Doméstico	30 seg	100 %	LERTSATHAPORNSUK et al. (2005)
Arroz	Etanol 9:1	NaOH 1 %	800	77,8	Doméstico	30 seg	93,5 %	LERTSATHAPORNSUK et al. (2005)
Palma Usado	Etanol 9:1	NaOH 2 %	800	84,1	Doméstico	60 seg	90,6 %	LERTSATHAPORNSUK et al. (2005)
Fritura	Etanol 12:1	NaOH 3 %	800	78	Doméstico	30 seg	97 %	LERTSATHAPORNSUK et al. (2008)
Jatropha curcas	Metanol 6:1	NaOCH ₃ 1 %	0 a 800	67 a 70	Doméstico	30 seg	96,5 %	TIPPAYAWONG e SITTISUN (2012)
Soja	Metanol 12:1	KOH 1 %	200	70	Doméstico	2 min	> 99 %	ENCINAR et al. (2012)
Soja	Metanol 6:1	KOH 1 %	1600	37	Comercial CEM MARS	40 seg	98,9 %	BARNARD et al. (2007)
Soja	Etanol 5:1	NaOH 0,6 %	-	50	Ethos E Milestone	1 min	96,67 %	TERIGAR et al. (2010)
Palma	Metanol 12:1	NaOH 1 %	400	70	Comercial FlowSynth Milestone	1.75 min	99,4 %	CHOEDKIATSAKUL et al. (2015)

Tabela 3-4: Observações construtivas dos reatores contínuos irradiados com micro-ondas

Referência	Ø tubo (cm)	Volume do reator na cavidade (mL)	Vazão (mL/min)	Tempo de reação
Lertsathapornsuk (2005 e 2008)	0.9	165	330	30 s
Encinar et al. (2012)	2.8	150	75	2 min
Tippayawong e Sittisun (2012)	0.8	-	-	30 s
Hamamoto (2011)	0.4	214	214	60 s

O reator projetado e construído neste trabalho será mais adequado para verificar as condições de scale-up para aplicação industrial, viabilizando a produção de biodiesel, irradiada com micro-ondas, em maior escala.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais (DEMEC/UFMG).

O projeto foi dividido em duas etapas: a elaboração da montagem do reator contínuo irradiado por micro-ondas e a execução dos experimentos, que compreendem a reação de transesterificação no reator construído, a purificação do biodiesel produzido e a determinação do teor de ésteres no biodiesel.

Este capítulo está dividido em seis partes: elaboração da montagem, produção de biodiesel no reator contínuo irradiado com micro-ondas, produção de biodiesel no reator batelada com aquecimento convencional, planejamento experimental, purificação do biodiesel e determinação do teor de ésteres no biodiesel.

4.1 Elaboração da montagem e operação do reator

O desenho esquemático da montagem construída para condução da reação de transesterificação em reator contínuo irradiado com micro-ondas encontra-se na Figura 4-1; a fotografia da montagem encontra-se na Figura 4-2.

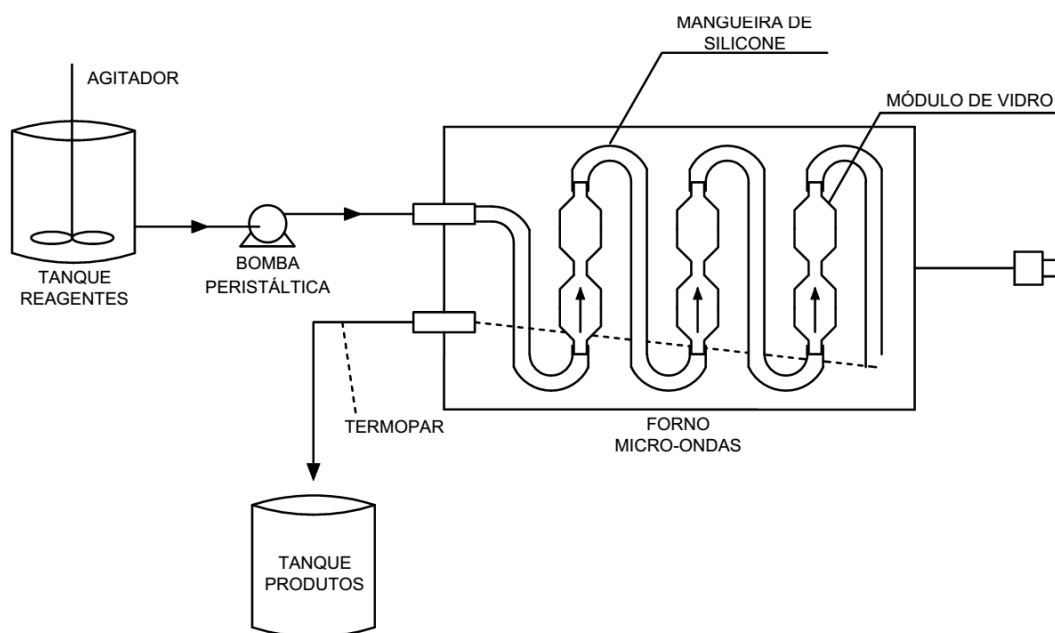


Figura 4-1: Desenho esquemático da montagem do reator contínuo

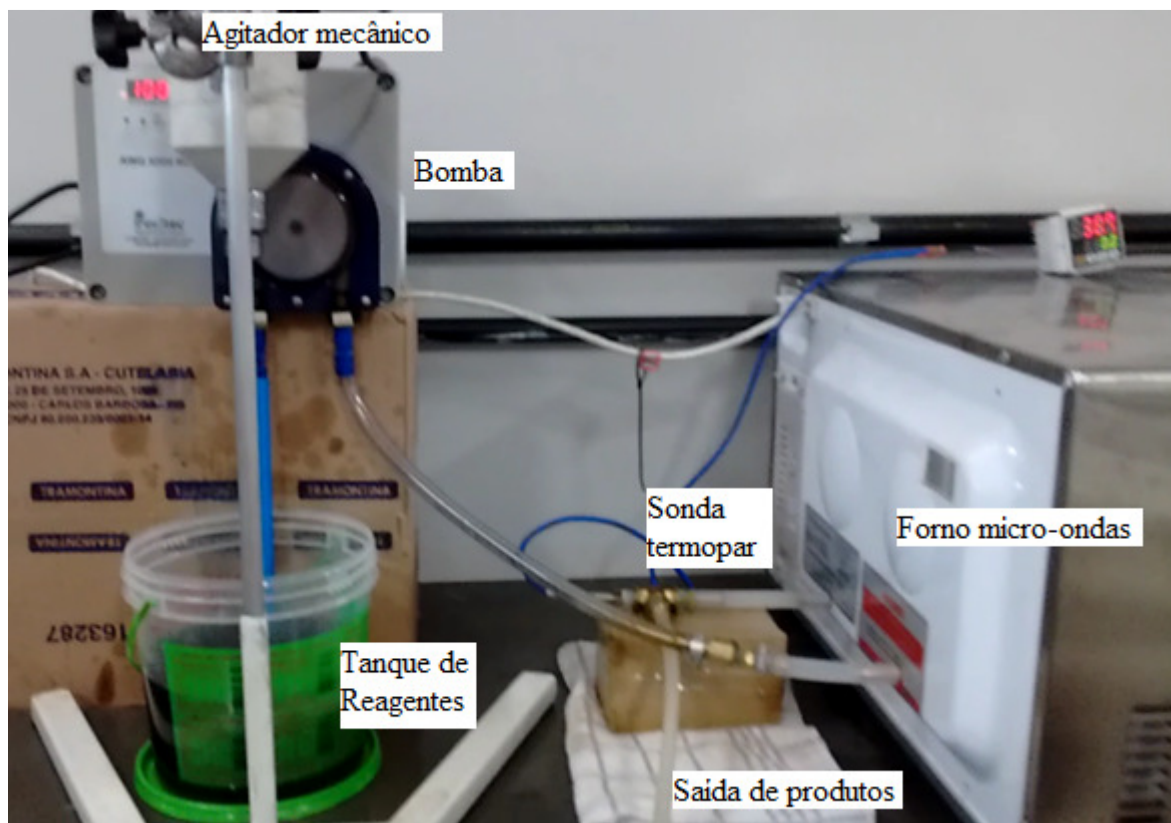


Figura 4-2: Fotografia da montagem do reator contínuo

Os reagentes – óleo de soja refinado e etanol anidro – e o catalisador foram colocados no tanque de reagentes e mantidos agitados com um agitador mecânico marca Fisatom, modelo 715, 70 W, de maneira que a mistura reacional bombeada estivesse uniforme, com as concentrações determinadas.

A mistura foi bombeada do tanque de reagentes até o forno micro-ondas doméstico adaptado – reator – usando uma bomba peristáltica, marca Provitec, modelo AWG 5000 - MB, com controle digital de vazão entre 6 e 40 L/h. O tempo de reação, ou residência da mistura reacional no reator, ou seja, o tempo de exposição às micro-ondas, foi controlado pela vazão da bomba peristáltica, uma vez que o volume do sistema no interior da cavidade foi mantido fixo em todos os experimentos – 10 módulos de vidro, com volume total de 390 mL.

No interior da cavidade, a mistura escoava no sistema montado com módulos de vidro apoiados em um suporte de teflon e conectados entre si por mangueiras de silicone, sendo irradiada com micro-ondas ao longo do percurso, como mostrado na Figura 4-3.



Figura 4-3: Sistema com módulos de vidro apoiados no suporte de teflon e conectados por mangueiras de silicone

Ao final do percurso, após a saída da cavidade, foi colocado um termopar tipo J ligado a um indicador de temperatura, como pode ser visto na Figura 4-4. Após medição da temperatura em linha, o produto era recolhido em outro vaso.

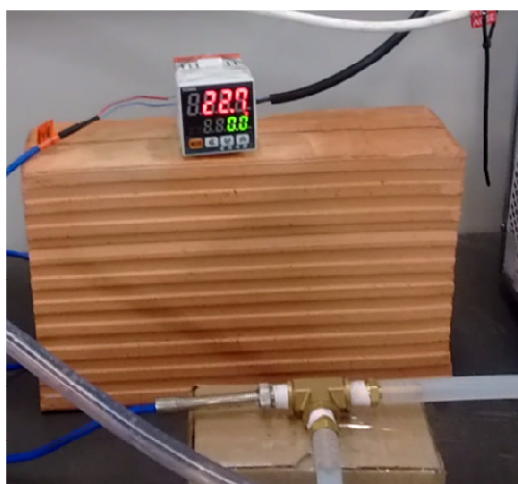


Figura 4-4: Sonda termopar tipo J medindo a temperatura dos produtos na saída do forno e indicador de temperatura

4.1.1 Projeto dos módulos de vidro

Conforme desenho esquemático, no interior da cavidade do forno micro-ondas, a mistura reacional escoou por módulos de vidro, conectados entre si por mangueiras de silicone. Os módulos foram projetados como apresentado na Figura 4-5.

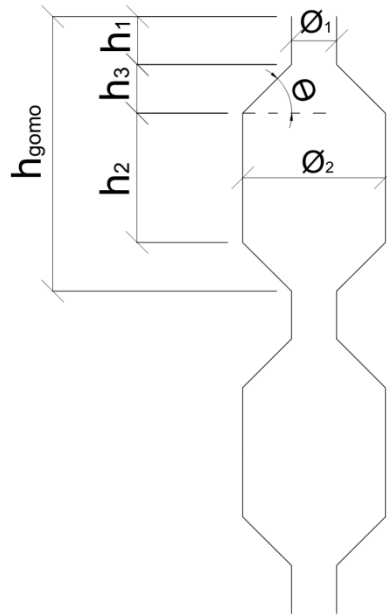


Figura 4-5: Desenho esquemático dos módulos de vidro, posicionados no interior da cavidade do forno micro-ondas

Primeiramente, para projetar os módulos, a penetração das micro-ondas na mistura reacional foi estimada usando a equação apresentada por Mujumdar (2007).

$$D_p = \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{2\varepsilon'} \sqrt{\sqrt{\left(1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2\right)} - 1}}$$

Na equação acima, D_p é a profundidade de penetração das micro-ondas e λ_0 , é o comprimento de onda.

As propriedades dielétricas da mistura de óleo de soja com etanol anidro na proporção 9:1, na presença de NaOH (concentração 0,18 %) foram determinadas por Muley e Boldor (2013). Os reagentes e catalisador foram misturados em temperatura ambiente e aquecidos com controle de temperatura em um banho d'água, sendo agitados continuamente. As medidas das propriedades dielétricas foram tomadas à medida que a temperatura atingia o

valor especificado. Com essa metodologia, foram obtidas as propriedades dielétricas para a mistura durante a transesterificação. Os resultados publicados para a frequência de 2450 MHz encontram-se na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Propriedades dielétricas da mistura de óleo de soja, etanol anidro (9:1), NaOH (0,18 %), aquecidos juntos a 2450 MHz
(Fonte: MULEY E BOLDOR, 2013).

Temperatura (°C)	ϵ'	ϵ''
30	5,72 ± 0,08	3,46 ± 0,01
45	4,47 ± 0,06	1,75 ± 0,02
60	5,25 ± 0,03	1,08 ± 0,01
75	5,61 ± 0,02	0,85 ± 0,01

A penetração das micro-ondas na mistura reacional calculada encontra-se na Tabela 4-2.

Tabela 4-2: Penetração das micro-ondas na mistura reacional calculada.

Temperatura (°C)	D_p (cm)
30	2,8
45	4,8
60	8,3
75	10,9

O formato do módulo de vidro foi definido para que houvesse uma queda de pressão com o estrangulamento do escoamento, gerando turbulência. Os vórtices do escoamento turbulento, gerados pela expansão na entrada dos módulos de vidro, promovem movimento de mistura intensivo, que favorece o contato entre as fases e, portanto, o acontecimento da reação.

Para que fosse obtido o efeito desejado de turbulência, era necessário que houvesse uma diferença significativa entre os diâmetros ϕ_1 e ϕ_2 , e que o ângulo θ fosse pequeno, de forma que o estrangulamento ficasse mais brusco. Entretanto, o ângulo θ não poderia ser tão pequeno de forma a criar uma zona morta do escoamento. Sendo assim, θ foi definido com 45°.

O diâmetro externo \varnothing_1 foi definido com a medida comercial de 7 mm para facilitar a construção dos módulos a partir de peças existentes e também para que a mangueira de silicone com diâmetro interno de 6 mm – diâmetro comercial disponível no mercado – ficasse firmemente encaixada no módulo.

Já o diâmetro externo \varnothing_2 do módulo de vidro foi definido como 2,5 cm, um valor significativamente maior que o menor diâmetro. Considerou-se a estimativa da profundidade de penetração das micro-ondas – de 2,8 cm, na menor temperatura estudada, 30 °C, de modo a garantir que toda a mistura reacional fosse aquecida com micro-ondas, e não por simples convecção – e também as restrições construtivas do módulo. Moldar uma peça de vidro com uma diferença de diâmetros consideravelmente maior que essa não constitui tarefa simples.

Para visualizar os efeitos do formato do módulo no escoamento, foi feito um teste, no qual usou-se café como corante. Inicialmente, água limpa era bombeada na vazão de 750 mL/min, através da mangueira de silicone até o módulo. Depois, bombeou-se café diluído em água. Café foi escolhido por ser solúvel em água, mas não extremamente, de maneira que a mistura não era instantânea e era possível observar as linhas de fluxo. Além disso, é facilmente disponível, de baixo custo e não tóxico. A mistura se completou em 5 segundos. O experimento foi filmado. Um quadro extraído do vídeo no tempo de 1,0 segundo encontra-se na Figura 4-6.

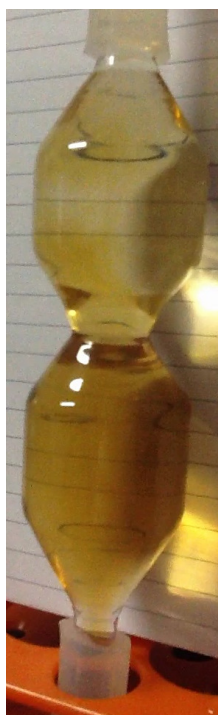


Figura 4-6: Quadro extraído do vídeo do experimento de bombeamento de café no módulo de vidro no tempo de 1,0 segundo

Foi possível observar a formação de vórtices grandes e pequenos, em movimento aleatório, que promovem rapidamente a mistura do café com a água.

Baseando-se neste projeto, foram produzidos 10 módulos de vidro, com volume total de 390 mL.

4.1.2 Mangueiras para conexão dos módulos

Os módulos de vidro no interior da cavidade foram conectados entre si por pedaços de mangueira. A mangueira deveria ter as seguintes características:

- resistência física à pressão de trabalho;
- resistência a temperatura de até 100 °C, maior que a estimada para a saída dos produtos;
- inércia e não degradação na presença dos reagentes e produtos;
- transparência às micro-ondas; e
- flexibilidade suficiente para ser encaixada nos módulos de vidro sem quebrá-los e para fazer a curva de 180° necessária para conectar os módulos, com um raio que atendessem às restrições de tamanho da cavidade do forno.

O material encontrado que melhor se adequou a essas características foi o silicone de aplicação médica, com especificação de resistência a temperatura de autoclave superior a 120 °C. Para garantir que as mangueiras atendessem à aplicação, elas foram submetidas a três testes:

- a mangueira vazia foi exposta às micro-ondas por 27 minutos, em um forno com potência de 900 W – não apresentou aumento de temperatura;
- a mangueira cheia de água, apoiada em um béquer vazio, foi exposta às micro-ondas, com potência de 900 W, por 1 minuto – praticamente toda a água em seu interior evaporou, comprovando a transparência às micro-ondas; e
- a mangueira foi disposta em água fervente por 10 minutos – não sofreu deformação aparente.

4.1.3 Forno micro-ondas doméstico adaptado

Quanto maior o número de modos de ondas participando do aquecimento via micro-ondas, mais uniforme é o campo, pois os campos de vários modos se sobrepõem, reduzindo a probabilidade de campo nulo. Quanto maior a cavidade para uma dada frequência de operação, maior o número de modos. Por isso, uma cavidade relativamente grande é importante para melhorar a uniformidade de deposição da energia (MEHDIZADEH, 2010).

Por esse motivo, o forno doméstico escolhido para a montagem foi o maior disponível no mercado – Forno Electrolux modelo ME47X, capacidade de 45 litros, com cavidade de dimensões internas aproximadas de 40 cm x 40 cm x 24 cm, considerando as paredes em linha reta – na realidade, estas apresentam depressões.

Para montar o sistema contínuo em que a mistura reacional entra na cavidade, passa pelos módulos de vidro, sendo irradiada com micro-ondas, e em que os produtos são recolhidos ao final do percurso, foi necessário fazer dois furos na cavidade: um para entrada dos reagentes e outro para saída dos produtos.

Os furos foram feitos na parte traseira da cavidade para que pudesse ser mantida a capa externa do forno, de maneira que o transformador e o capacitor não ficassem expostos, reduzindo os riscos de danos elétricos e choques elétricos.

Para que os furos tivessem o menor diâmetro possível, foi usada uma peça de latão do tipo entrada de mangueira nas duas extremidades, mostrada na Figura 4-7.



Figura 4-7: Peça de latão do tipo entrada de mangueira nas duas extremidades

A conexão foi presa ao forno por meio de uma arruela de cobre do lado de fora e pela própria mangueira, pressionada na parede, no lado de dentro da cavidade, como mostrado na Figura 4-8. Dessa maneira, foi possível que o furo na parede do forno tivesse apenas a dimensão do diâmetro interno da mangueira, ou seja, aproximadamente, 6 cm. Como o comprimento de onda das micro-ondas é de 12,2 cm, com esse diâmetro de furo, não havia possibilidade de vazamento das ondas.



Figura 4-8: Furo na parede da cavidade

Para definir a posição dos módulos no interior da cavidade, foi feito um teste inicial da distribuição do campo no forno. Papel termossensível encharcado em água foi enrolado em tubos de ensaio de plástico. Os tubos foram colocados em suportes, e estes na cavidade, como mostrado na Figura 4-9.

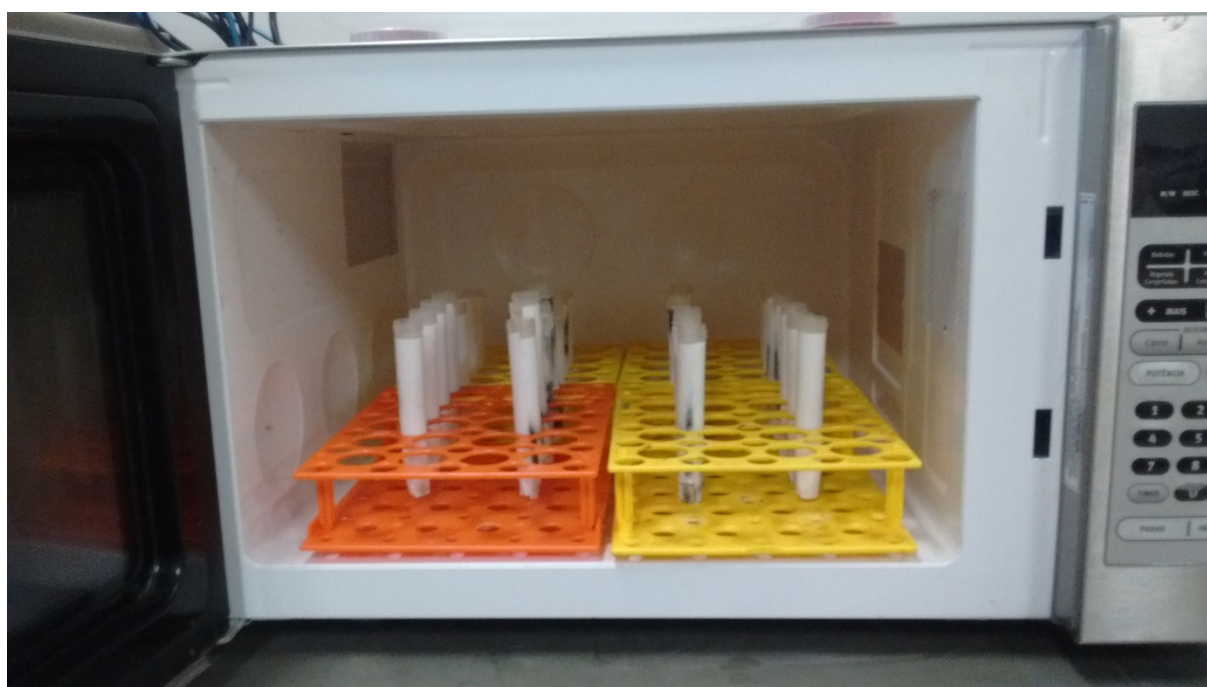


Figura 4-9: Tubos de ensaio posicionados na cavidade

O forno micro-ondas foi ligado e funcionou em um ciclo de 1 minuto e depois outro ciclo de 1 minuto e 30 segundos, na potência máxima de 1000 W. Como mostrado na Figura 4-10 e na Figura 4-11, observou-se que as ondas incidiram principalmente nas duas fileiras centrais de tubos, mais concentradas no fundo da cavidade.



Figura 4-10: Vista frontal dos tubos de ensaio posicionados da cavidade

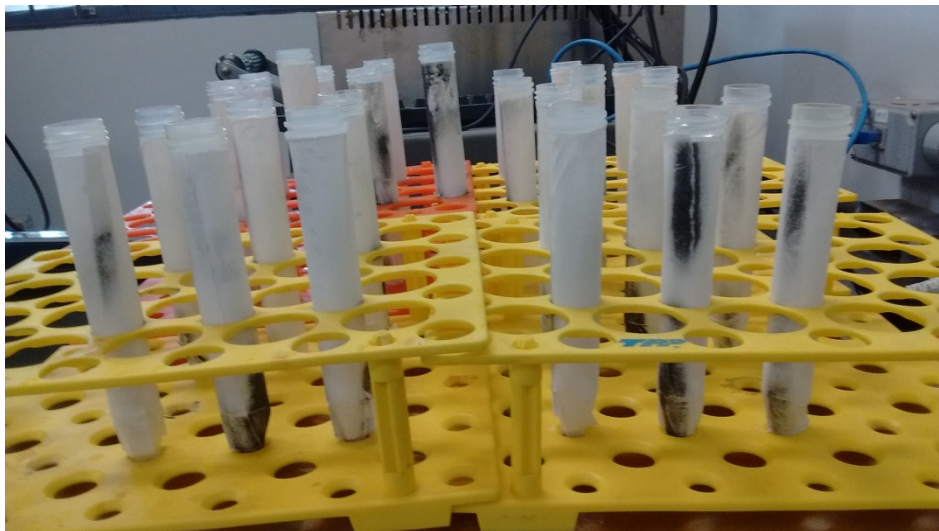


Figura 4-11: Vista lateral dos tubos de ensaio posicionados da cavidade

É sabido que a presença de carga no forno altera o campo no interior da cavidade. Por isso, o campo formado na presença do suporte com os módulos de vidro será diferente do observado neste teste com tubos de ensaio. Entretanto, uma referência inicial para o posicionamento dos módulos era necessária e foi dada pelos resultados deste teste.

A distância entre um módulo de vidro e seu vizinho no suporte foi de 6 cm, de modo a permitir que a mangueira fizesse as curvas de 180°, com ambos os tubos alinhados na vertical e com a altura mínima possível – já que a altura da cavidade é limitada.

Os módulos foram posicionados no suporte com distância entre eles de 6 cm, na parte central do forno, mais à direita e ao fundo, como mostrado na Figura 4-3.

4.2 Produção de biodiesel no reator contínuo irradiado com micro-ondas

O biodiesel foi produzido via reação de transesterificação de óleo de soja refinado, adquirido em comércio local na cidade de Belo Horizonte, com etanol anidro, na presença do catalisador homogêneo hidróxido de sódio ou solução de etóxido de sódio em etanol.

O etanol anidro foi usado em todas as reações devido à grande disponibilidade deste no Brasil e, principalmente, por não ser tóxico. O tanque de reagentes ficou exposto no laboratório. Não seria possível garantir a vedação do tanque, de maneira a impedir a evaporação do metanol. Sendo assim, também por motivo de segurança, já que metanol é muito tóxico, o etanol foi usado em todos os experimentos.

O catalisador homogêneo básico hidróxido de sódio em micro pérolas foi pesado em balança analítica e imediatamente misturado ao etanol anidro 99,8 % P.A. para evitar que o sólido higroscópico absorvesse umidade do ambiente. Essa mistura foi agitada com um agitador mecânico até que o NaOH sólido fosse completamente solubilizado no etanol anidro.

No caso do catalisador homogêneo básico etóxido de sódio (solução em etanol anidro), a massa de líquido especificada foi pesada em uma balança analítica e misturada ao etanol anidro 99,8 % P.A. Essa mistura foi agitada com um agitador mecânico, enquanto as demais preparações necessárias à montagem eram executadas.

O óleo de soja refinado foi colocado no tanque de reagentes e agitado com um agitador mecânico. A velocidade do agitador foi elevada gradativamente até atingir 1250 rpm, aproximadamente.

A mistura de catalisador e etanol anidro foi adicionada ao óleo de soja refinado, já sob agitação. Durante o processo de mistura, a viscosidade cai e a eficiência de mistura aumenta. A mistura reacional foi bombeada apenas quando constatado que estava uniforme, com as concentrações determinadas.

A bomba foi ligada e a mistura reacional foi bombeada através dos módulos de vidro. Assim que começou a sair mistura na saída de produtos, o forno micro-ondas foi ligado, com potência máxima e tempo programado de operação de 5 minutos.

Ao final do percurso, após a saída do forno, a temperatura foi medida com um termopar tipo J ligado a um indicador. Inicialmente, a temperatura dos produtos sobe rapidamente. O gradiente reduz com o passar do tempo, até que a temperatura se estabiliza e pode-se assumir que o reator está operando em regime permanente. Um exemplo de curva de temperatura ao longo do tempo obtida com dados da montagem encontra-se Figura 4-12.

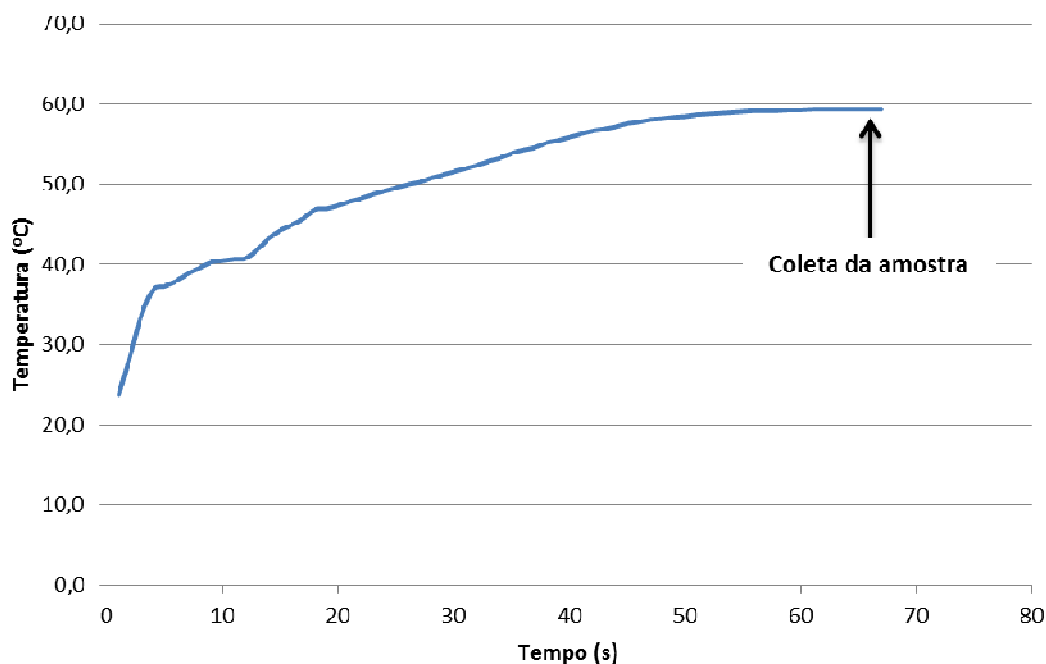


Figura 4-12: Gráfico da temperatura de saída dos produtos do reator micro-ondas

A amostra de produtos, com volume aproximado de 50 mL, foi coletada diretamente em um funil de separação somente após a estabilização da temperatura.

4.3 Produção de biodiesel no reator batelada com aquecimento convencional

O biodiesel foi produzido em um reator de mistura convencional via reação de transesterificação de óleo de soja refinado com etanol anidro, na presença do catalisador homogêneo solução de etóxido de sódio em etanol, em um reator encamisado, aquecido com água em temperatura especificada, conforme fotografia na Figura 4-13.



Figura 4-13: Fotografia da montagem do reator batelada com aquecimento convencional

O óleo foi pesado dentro do reator. As mangueiras do banho termostático foram conectadas ao reator encamisado. O agitador mecânico foi ligado e aguardou-se até que a temperatura programada fosse atingida e o sistema estivesse em equilíbrio térmico.

O etóxido de sódio (solução em etanol anidro) foi pesado e misturado ao etanol anidro 99,8 % P.A. Essa mistura foi adicionada ao óleo de soja já aquecido dentro do reator e, a partir desse instante, o tempo de reação foi cronometrado.

4.4 Planejamento dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido

Para determinar os parâmetros ótimos para a reação de produção do biodiesel neste reator, estudou-se a influência das seguintes variáveis de processo no teor de ésteres do biodiesel produzido:

- quantidade de álcool (6:1, 9:1 e 12:1, razão molar etanol:óleo);
- quantidade de catalisador (0,5 %, 1,0 % e 1,5 % m/m em relação à massa de óleo); e
- tempo de reação (33 segundos, 46,5 segundos e 1 minuto).

As quantidades de álcool e de catalisador a serem estudadas foram estabelecidas baseando-se em referências encontradas na literatura – Tabela 3-3. Também o tempo mínimo de reação, que, juntamente com o volume total do reator, foi usado para especificar a vazão máxima da bomba peristáltica de vazão controlada que foi adquirida para o experimento.

Quanto ao tempo máximo de reação, ou vazão mínima da bomba, cabem algumas considerações. A potência do forno micro-ondas é fixa e não pode ser manipulada, uma vez que o sistema de controle de potência no forno doméstico é liga-desliga e, portanto, não se aplicaria a esse estudo. A potência nominal do forno Electrolux modelo ME47X é de 1000 W. A temperatura dos produtos na saída do forno não foi controlada, mas apenas medida, considerando-se que depende dos seguintes fatores:

- potência do forno – nominal fixada em 1000 W;
- posição dos módulos no interior do forno, que determina a intensidade da irradiação na mistura e o aproveitamento da energia, já que o campo de micro-ondas é não uniforme e que há regiões de alta intensidade de campo e de baixa intensidade de campo na cavidade; e
- tempo de reação.

Conforme explicado anteriormente, o tempo de reação, ou de residência da mistura reacional na cavidade, ou seja, o tempo de exposição às micro-ondas foi controlado pela vazão da bomba peristáltica, já que o volume do sistema no interior da cavidade foi mantido fixo em todos os experimentos – 10 módulos de vidro, com volume total de 390 mL.

Há dois aspectos a serem analisados na definição do parâmetro tempo de reação. Mantido o volume do sistema fixo, quanto menor a velocidade do escoamento, maior o tempo de permanência na cavidade e, portanto, maior a exposição às micro-ondas e maior a temperatura atingida. Entretanto, quanto maior a velocidade do escoamento, maior a turbulência no escoamento e mais eficaz a mistura entre os reagentes, fundamental para promoção da reação.

Foram executados alguns testes prévios no reator. Com o tempo de residência de 1 minuto, a temperatura de saída dos produtos chegou a 82,0 °C, já superior ao ponto de ebulição do etanol, 78,4 °C. Vale ressaltar que essa temperatura medida é a de saída dos produtos. Não há como garantir que, no interior da cavidade, temperaturas maiores não foram atingidas. Portanto, também por questões de segurança, adotou-se o tempo de residência de 1 minuto como o máximo.

Para o estudo das três variáveis em três níveis, foi feito um planejamento experimental do tipo Box-Behnken, esquematizado na Figura 4-14 e detalhado na Tabela 4-3.

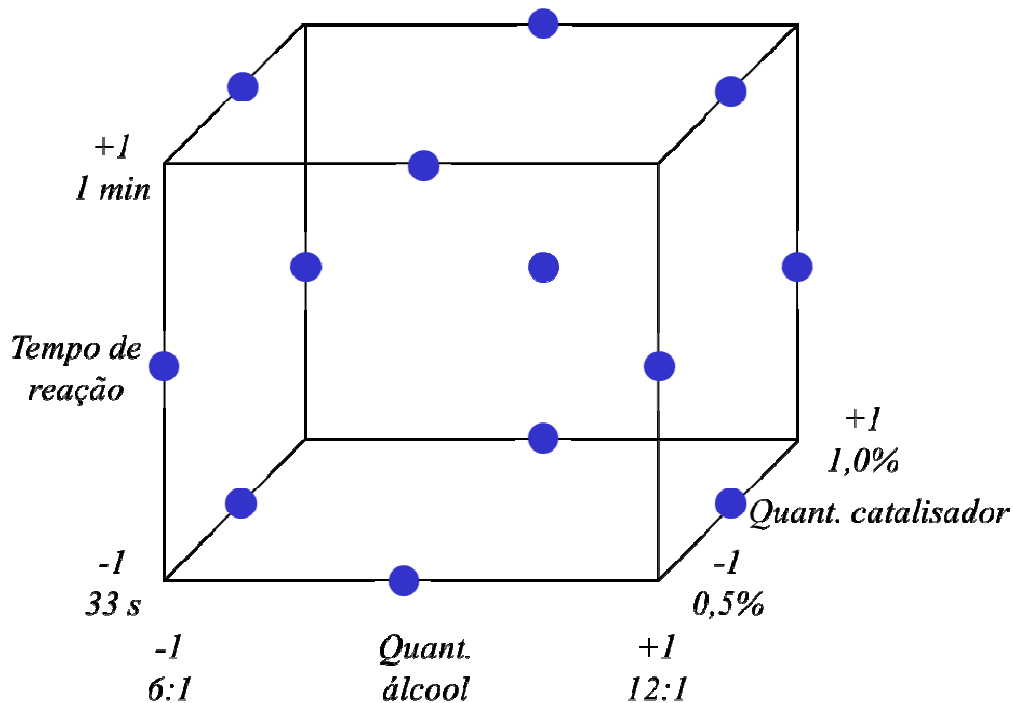


Figura 4-14: Desenho esquemático do planejamento experimental do tipo Box-Behnken

Tabela 4-3: Planejamento experimental Box-Behnken

Ordem padrão	Ordem de execução	Quant. Etanol (Razão molar)	Quant. Catalisador NaOH (% m/m em relação ao óleo)	Tempo de reação (segundos)
12	1	9	1,5	60,0
3	2	6	1,5	46,5
11	3	9	0,5	60,0
14	4	9	1,0	46,5
1	5	6	0,5	46,5
4	6	12	1,5	46,5
2	7	12	0,5	46,5
13	8	9	1,0	46,5
5	9	6	1,0	33,0
7	10	6	1,0	60,0
9	11	9	0,5	33,0
15	12	9	1,0	46,5
6	13	12	1,0	33,0
10	14	9	1,5	33,0
8	15	12	1,0	60,0

Como mostrado na Tabela 4-3, os experimentos foram executados em ordem aleatória. Em todos os experimentos, o volume total de reagentes foi o mesmo: 1900 mL ou 4,9 vezes o volume do reator. Sendo assim, se a razão molar etanol:óleo aumentasse, a quantidade de etanol aumentaria e a de óleo diminuiria, de modo que a soma dos volumes dos reagentes seria 1900 mL.

4.5 Separação e purificação do biodiesel

Após a reação de transesterificação, o biodiesel necessita ser separado da glicerina – subproduto da reação – e, em seguida, purificado para remoção de resquícios de glicerina, de catalisador homogêneo básico e também de álcool, adicionado em excesso à reação.

A separação e a purificação do biodiesel foram realizadas em três etapas: decantação em funil de separação, lavagem a seco com resina de troca iônica e roto-evaporação.

A separação de biodiesel e de glicerina foi realizada por decantação em um funil de separação por 12 horas. Na Figura 4-15, encontra-se uma foto dos produtos da reação no funil de separação após a decantação.



Figura 4-15: Produtos da reação no funil de separação após 24 horas de decantação

Uma vez separado, o biodiesel foi lavado para remoção de resíduos de glicerina e do catalisador homogêneo. Foi usada a lavagem a seco, com a resina de troca iônica regenerável Amberlite™ BD10DRY, desenvolvida por Rohm and Hass (2008). A resina é específica para remoção de resíduos de glicerina, sabões e traços de catalisadores básicos do biodiesel. A Amberlite™ BD10DRY foi adicionada na proporção mássica de 10 % em relação à massa do biodiesel a ser purificado e a mistura foi agitada a 200 rpm em uma mesa agitadora por 2 horas, conforme as especificações do fabricante – Figura 4-16.



Figura 4-16: Biodiesel com resina de troca iônica na mesa agitadora

Finalmente, para garantir que não houvesse resquício de álcool no biocombustível, ele foi submetido à roto-evaporação por 30 minutos, com uma manta térmica a aproximadamente 120 °C – Figura 4-17.



Figura 4-17: Sistema de roto-evaporação

4.6 Análise do teor de ésteres no biodiesel produzido

Para determinação do teor de ésteres no biodiesel produzido, foi usada cromatografia a gás (CG), de acordo com a Norma Europeia EN 14103.

Preparação das amostras

Nas amostras de biodiesel já purificadas (~10 mg), foi adicionado 1 mL de uma solução de heptadecanoato de metila (ácido graxo, C17:0), a 2 mg/mL em heptano, como padrão interno (PI). Após agitação, 1 μ L desta solução foi injetado no cromatógrafo. A duração da análise para cada amostra foi de 12 minutos. O procedimento foi repetido para todas as amostras de biodiesel produzidas.

Cromatografia a gás (CG)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian 3900 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna SUPELCOWAX TM10 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m com a temperatura de 210 °C; injetor (*split* de 1/20) a 250 °C e detector

a 250 °C. Nitrogênio foi usado como gás de arraste (1,5 mL/min). Software de aquisição de dados: Galaxie Workstation. Volume de injeção de 1µL.

Cálculo do teor de ésteres em biodiesel

Após a leitura de cada amostra, a área dos picos obtidos no cromatograma foi calculada pelo software de aquisição de dados. Com as áreas dos picos e a concentração do padrão interno, o teor de ésteres foi calculado com as equações:

$$\text{Conc. de ésteres} = \frac{\text{Área dos ésteres} \times \text{Conc. do padrão interno}}{\text{Área do padrão interno}} \quad (1)$$

$$\text{Teor de ésteres} = \frac{\text{Conc. de ésteres} \times 100}{\text{Conc. do biodiesel}} \quad (2)$$

Um exemplo de cromatograma encontra-se no Anexo 2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram planejados e executados em três etapas. Inicialmente, foi feito um planejamento experimental Box-Behnken para a transesterificação catalisada com hidróxido de sódio sólido e conduzida no reator contínuo irradiado com micro-ondas. Avaliou-se a influência de três variáveis em três níveis no teor de ésteres do biodiesel: quantidade de etanol (razão molar etanol:óleo 6:1, 9:1 e 12:1); quantidade de catalisador NaOH (0,5 %, 1,0 % e 1,5 % m/m em relação à massa de óleo) e tempo de reação (33 s, 46,5 s e 60 s), totalizando 15 experimentos.

É sabido que a solução de etóxido de sódio em etanol é mais eficiente que o hidróxido de sódio sólido como catalisador da transesterificação para produção de biodiesel (KUCEK et. al., 2007). A partir da análise dos resultados desses primeiros experimentos, foram definidas as condições experimentais para executar três novos experimentos, avaliando a influência da concentração do catalisador etóxido de sódio no teor de ésteres do biodiesel produzido.

As condições obtidas como ótimas (quantidade de etanol e quantidade de catalisador) na reação contínua irradiada com micro-ondas foram repetidas em um reator de mistura em batelada com aquecimento convencional para comparar as eficiências dos processos.

Este capítulo está dividido em três partes: resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido (planejamento Box-Behnken); resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador solução de etóxido de sódio em etanol; resultado do experimento no reator de mistura em batelada com aquecimento convencional.

5.1 Resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido

Tanto o planejamento experimental Box-Behnken quanto a análise dos resultados de teor de ésteres obtidos foram feitos no software MINITAB. De acordo com o planejamento, foram executados 15 experimentos, cujos resultados encontram-se na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Resultados dos experimentos executados no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador NaOH sólido

Ordem	Quant. Etanol (Razão molar)	Quant. Catalisador NaOH (% m/m em relação à massa de óleo)	Tempo de reação (segundos)	Temperatura (°C)	% ésteres no biodiesel
1	6	0,5	46,5	70,0	77,0
2	12	0,5	46,5	68,3	66,3
3	6	1,5	46,5	74,0	*
4	12	1,5	46,5	72,5	56,1
5	6	1,0	33,0	59,4	80,2
6	12	1,0	33,0	59,4	79,3
7	6	1,0	60,0	82,4	81,2
8	12	1,0	60,0	80,5	74,4
9	9	0,5	33,0	56,4	84,0
10	9	1,5	33,0	58,9	77,1
11	9	0,5	60,0	83,5	78,7
12	9	1,5	60,0	82,5	82,5
13	9	1,0	46,5	70,0	78,2
14	9	1,0	46,5	72,0	77,9
15	9	1,0	46,5	68,6	78,2

* O biodiesel produzido nessas condições não pode ser analisado porque ficou sólido, provavelmente devido à formação de sabão.

Com o tratamento dos resultados no software MINITAB, os efeitos das variáveis sobre o teor de ésteres no produto foram identificados e apresentados na equação de regressão:

$$\begin{aligned} \% \text{ ésteres} = & 104,6 + 13,63 \text{ Etanol} + 16,3 \text{ Catalisador} - 3,73 \text{ Tempo} - 0,717 \text{ Etanol*Etanol} - \\ & 18,58 \text{ Catalisador*Catalisador} + 0,0390 \text{ Tempo*Tempo} - \\ & 0,30 \text{ Etanol*Catalisador} - 0,0368 \text{ Etanol*Tempo} + 0,391 \text{ Catalisador*Tempo} \end{aligned}$$

com R² de 91 %.

O valor-p das variáveis está apresentado na Tabela 5-2.

Tabela 5-2: Efeito das variáveis sobre o teor de ésteres nos produtos das reações com etanol e catalisadas por NaOH

	Variável	Valor p
	Etanol	0,085
	Catalisador	0,186
	Tempo	0,746
SG	Etanol*Etanol	0,046
	Catalisador*Catalisador	0,109
SG	Tempo*Tempo	0,035
	Etanol*Catalisador	0,881
	Etanol*Tempo	0,489
	Catalisador*Tempo	0,250

* SG indica que o efeito da variável é significativo. No teste de hipóteses estatístico, o efeito é significativo sempre que $P \leq \alpha$ (nível de incerteza do teste, em geral = 0,05).

A interação entre variáveis (Etanol*Catalisador), (Etanol*Tempo) e (Catalisador*Tempo) não foi significativa. Em todos os casos, os valores p foram altos. O efeito quadrático das variáveis (Etanol*Etanol) e (Tempo*Tempo) é o mais significativo. Já a variável (Catalisador*Catalisador), apesar de apresentar valor p 0,109, maior que 0,05, ainda tem efeito passível de ser considerado na análise.

Os gráficos dos resíduos estão apresentados na Figura 5-1 e Figura 5-2. Na Figura 5-1, os pontos têm distribuição aleatória tanto no lado positivo quanto no negativo e não é possível perceber nenhuma tendência de crescimento ou decrescimento, ou algum padrão de repetição, provando que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente e que são independentes entre si. Na Figura 5-2, os resíduos seguem aproximadamente uma reta, ou seja, apresentam distribuição normal.

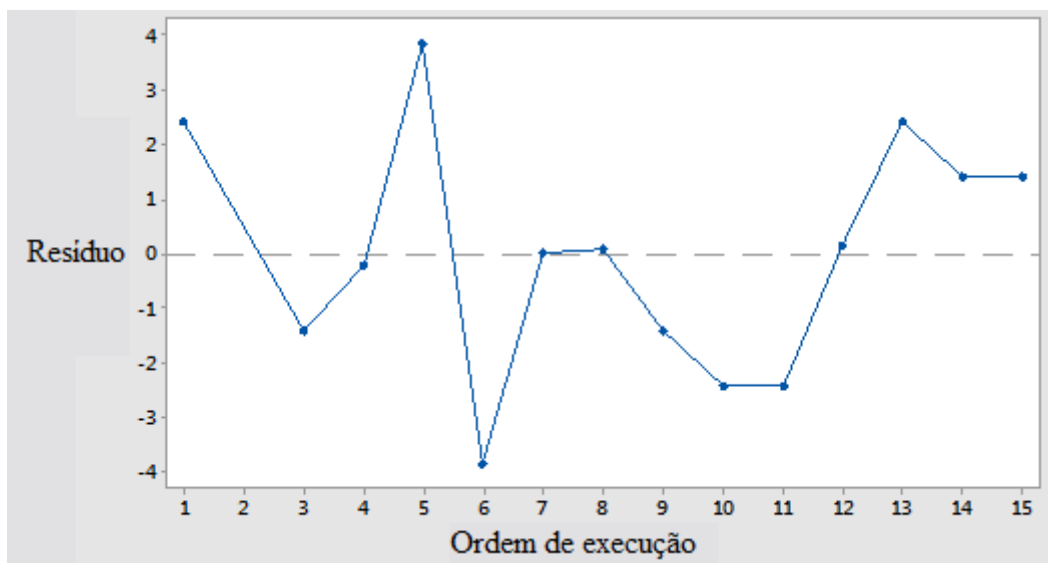


Figura 5-1: Gráfico dos resíduos em função da ordem de execução dos experimentos

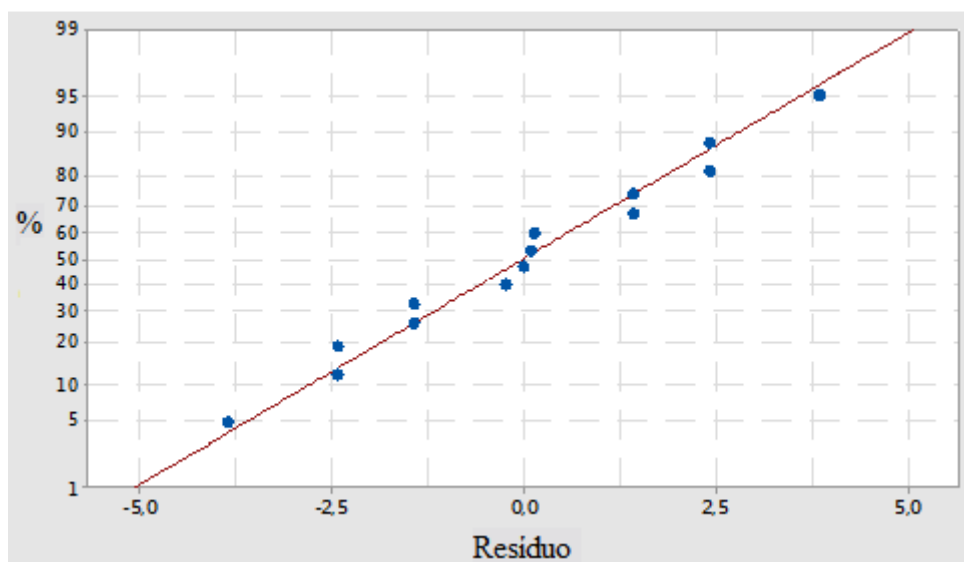


Figura 5-2: Gráfico da probabilidade de distribuição normal

O efeito médio das variáveis estudadas no teor de ésteres e as superfícies de resposta são apresentados nos gráficos da Figura 5-3, Figura 5-4, Figura 5-5 e Figura 5-6. A discussão detalhada dos efeitos é feita nos itens subsequentes.

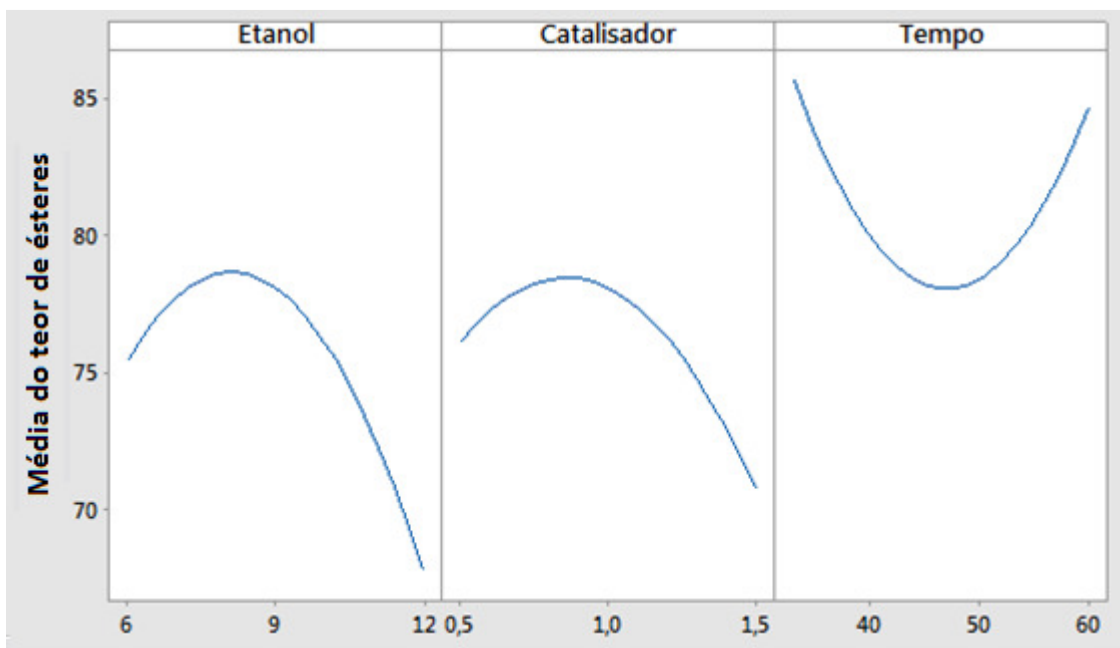


Figura 5-3: Médias do teor de ésteres em função da quantidade de etanol (a), quantidade de catalisador (b) e tempo de residência no reator (c)

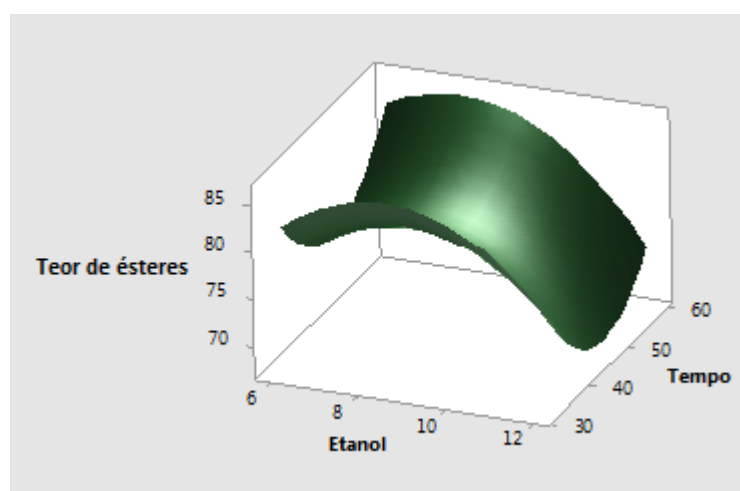


Figura 5-4: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de etanol e do tempo de residência, mantida constante a quantidade de catalisador em 1,0 %

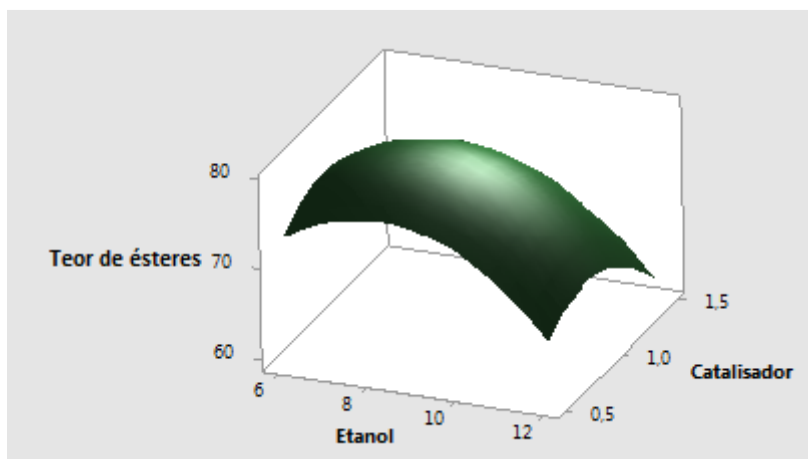


Figura 5-5: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de etanol e da quantidade de catalisador, mantido o tempo de residência constante em 46,5 s

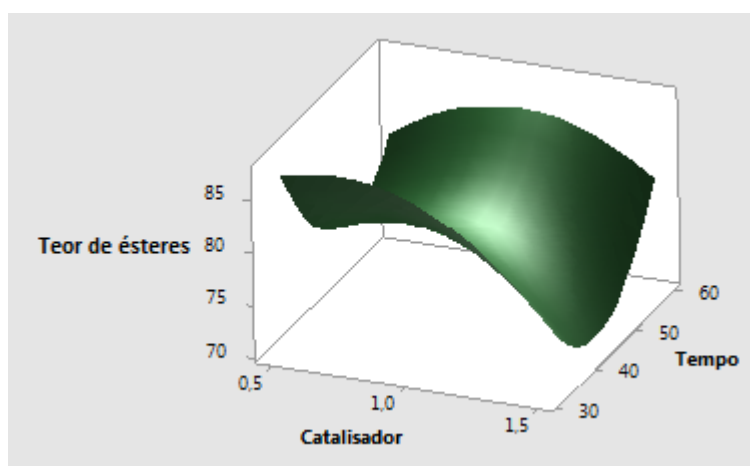


Figura 5-6: Superfície de resposta do teor de ésteres em função da quantidade de catalisador e do tempo de residência, mantida constante a quantidade de etanol na razão molar 9:1

5.1.1 Influência do tempo de residência na temperatura dos produtos na saída

As temperaturas dos produtos na saída do reator foram medidas com a sonda termopar tipo J na linha de saída. Na Figura 5-7, encontra-se um gráfico das temperaturas em função do tempo de residência no reator.

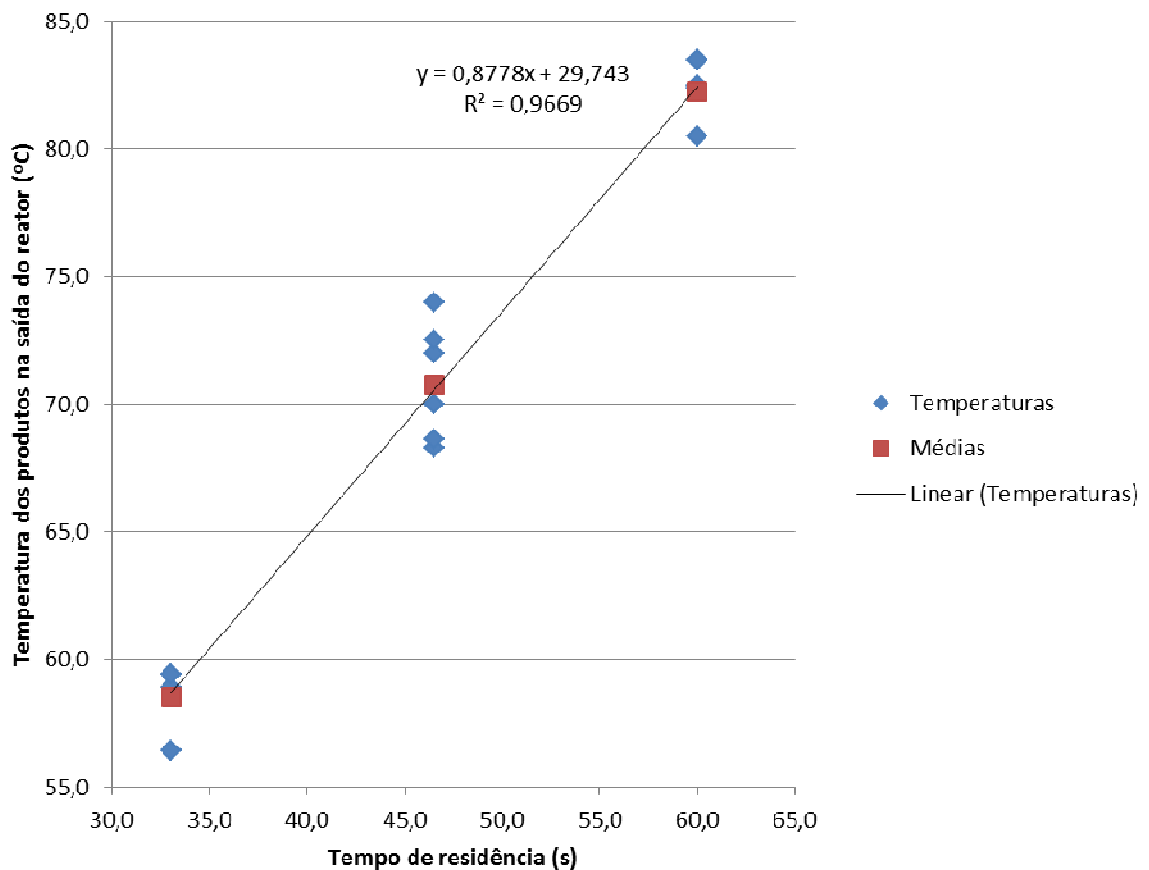


Figura 5-7: Gráfico da temperatura dos produtos na saída do reator em função do tempo de residência

Como esperado, à medida que o tempo de residência na cavidade aumenta, a temperatura dos produtos na saída aumenta linearmente.

O menor tempo de residência em reator contínuo irradiado com micro-ondas encontrado na literatura foi de 30 segundos (LERTSATHAPORNSUK et al., 2005 e LERTSATHAPORNSUK et al., 2008). Esse dado, juntamente com o volume do reator, foi usado para especificar a vazão máxima da bomba peristáltica de vazão controlada que foi adquirida para o experimento. Na vazão máxima da bomba, o tempo de residência é de 33 segundos e a temperatura média dos produtos na saída foi de 58,5 °C. Esta temperatura é menor do que a normalmente usada nos processos contínuos – Tabela 3-3.

Em alguns testes prévios no reator, a vazão da bomba foi sendo reduzida gradativamente para que pudesse ser observada a temperatura dos produtos na saída. Com o tempo de residência de 1 minuto, a temperatura média de saída dos produtos foi de 82,2 °C, já superior ao ponto de ebulição do etanol, 78,4 °C. Esta temperatura medida é a dos produtos na saída do reator. Não há como garantir que temperaturas maiores não foram atingidas no interior da cavidade. Portanto, por questões de segurança, essa vazão foi adotada como a

mínima, e não foram executados experimentos em que temperaturas maiores fossem atingidas.

5.1.2 Triplicata no ponto central

De acordo com o planejamento Box-Behnken, o experimento é executado em triplicata no ponto central. Os resultados encontram-se na Tabela 5-3.

Tabela 5-3: Resultados dos experimentos executados ponto central

Ordem	Quant. Etanol (Razão molar)	Quant. NaOH (% m/m em relação ao óleo)	Tempo de reação (s)	Temperatura (°C)	% ésteres no biodiesel
13	9	1,0	46,5	70,0	78,2
14	9	1,0	46,5	72,0	77,9
15	9	1,0	46,5	68,6	78,2

A média da temperatura na triplicata foi de 70,2 °C, com desvio-padrão de 1,7 °C. A média do teor de ésteres no biodiesel foi de 78,1 %, com desvio-padrão de 0,2. Esses resultados mostram boa reprodutibilidade do processo: as temperaturas de saída do reator operando nas mesmas condições são próximas e os teores de ésteres obtidos muito próximos.

5.1.3 Análise da influência das quantidades de catalisador NaOH sólido e etanol no teor de ésteres

Observando as médias dos teores de ésteres em função da quantidade de etanol (a) e da quantidade de catalisador (b) na Figura 5-8, conclui-se que o ponto ótimo está perto do centro da região estudada. Etanol e catalisador nas quantidades mínimas, de 6:1 e 0,5 %, respectivamente, não são suficientes para promover conversões altas. A transesterificação é uma reação em três etapas de equilíbrio e, usualmente, é necessário maior excesso de etanol para deslocar o equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos. Já grandes quantidades de catalisador e de etanol provavelmente induziram reações paralelas de

formação de sabão, como foi o caso da reação 3, que formou uma fase sólida que não pôde ser analisada no CG - Figura 5-9.

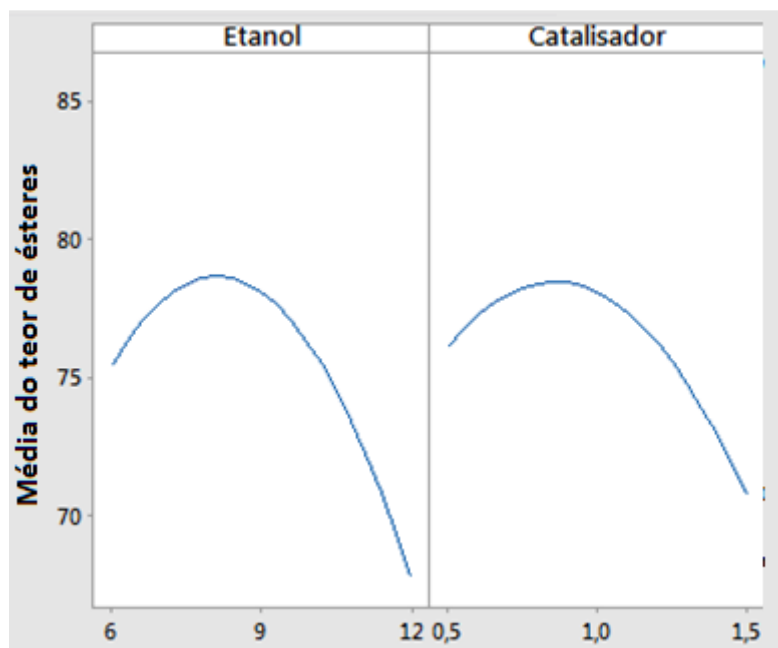


Figura 5-8: Médias do teor de ésteres em função da quantidade de etanol (a), quantidade de catalisador (b)

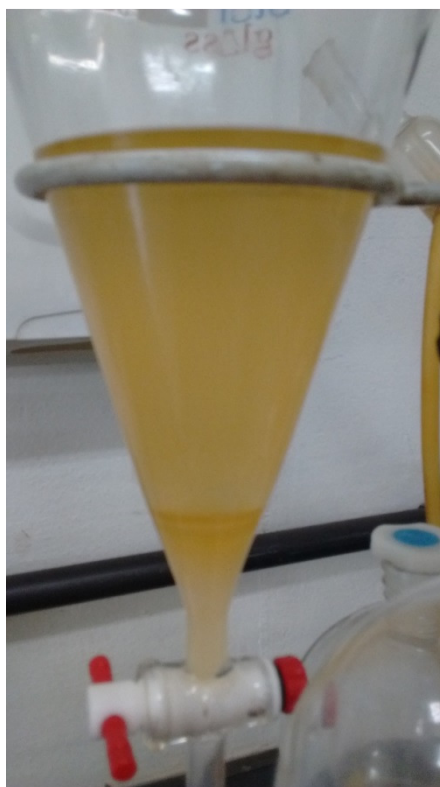


Figura 5-9: Biodiesel produzido no teste 3, com 1,5 % de catalisador, com formação de fase sólida que não pôde ser analisada no CG

5.1.4 Análise da influência do tempo de residência no teor de ésteres

A média do teor de ésteres em função do tempo de residência tem formato parabolóide com um ponto de mínimo próximo ao centro da região estudada, como mostrado na Figura 5-10.

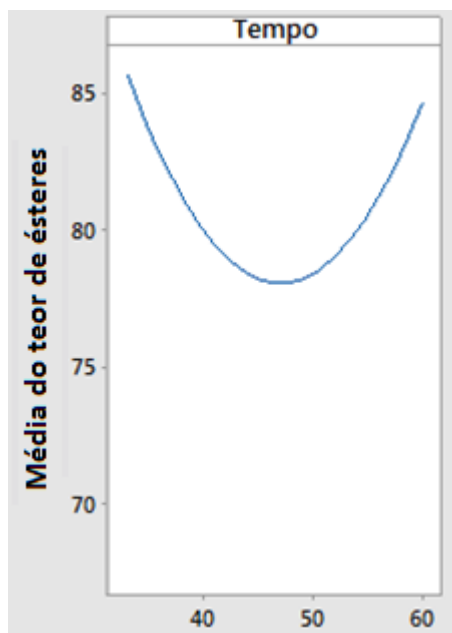


Figura 5-10: Média do teor de ésteres no biodiesel em função do tempo de reação

Conforme discutido anteriormente, o tempo de reação, ou de residência da mistura reacional na cavidade, ou seja, o tempo de exposição às micro-ondas foi controlado pela vazão da bomba peristáltica, já que o volume do sistema no interior da cavidade foi mantido fixo em todos os experimentos (~ 390 mL).

Dessa maneira, quanto menor a velocidade do escoamento, maior o tempo de permanência da mistura reacional na cavidade e, portanto, maior a exposição às micro-ondas e maior a temperatura atingida, o que favorece o acontecimento da transesterificação. Entretanto, quanto maior a velocidade do escoamento, maior a turbulência no escoamento e melhor a mistura entre os reagentes, fundamental para promoção da reação. Ou seja, são dois efeitos de ação contrária que, somados, produzem uma curva com o formato observado, como mostrado na Figura 5-11.

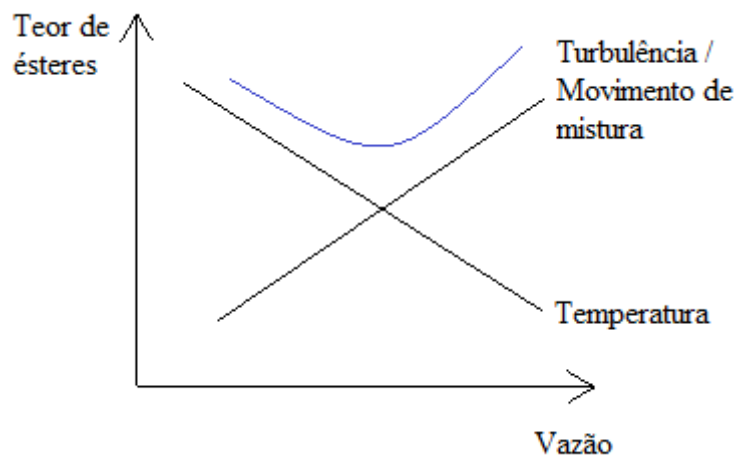


Figura 5-11: Somatório dos efeitos da turbulência e da temperatura no teor de ésteres

Há mais uma conclusão importante derivada desses dados: a mistura advectiva teve efeito mais significativo que o da temperatura no teor de ésteres. Em média, foram obtidos maiores teores de ésteres com alta vazão e, conseqüentemente, menor tempo de residência e menor temperatura do que com baixa vazão – maior tempo de residência e maior temperatura.

5.1.5 Obtenção do ponto ótimo

Com o software MINITAB, foi calculado o ponto ótimo de operação, que fornece o maior teor de ésteres possível, com base nos resultados experimentais - Figura 5-12.

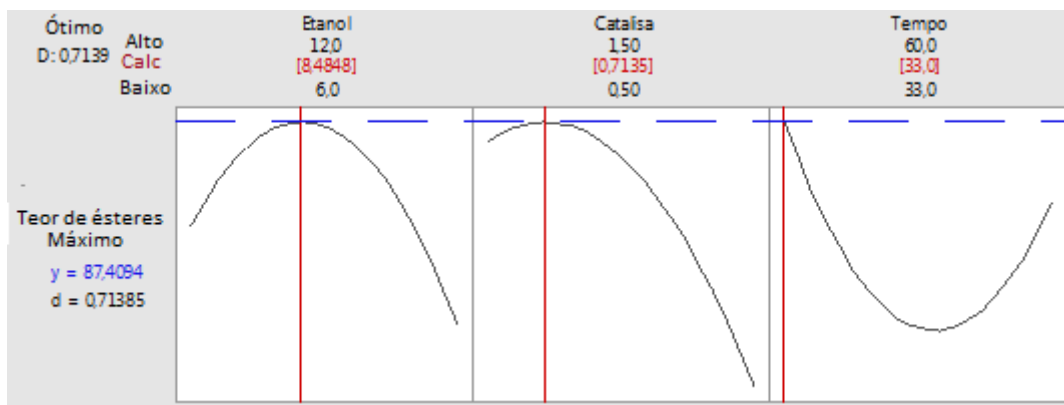


Figura 5-12: Ponto ótimo de operação calculado

De acordo com os resultados do modelo, pode ser obtido o teor de ésteres de 87,4 % com a razão molar etanol:óleo de 8,5:1, 0,7 % de catalisador m/m em relação à massa de óleo e o tempo de residência de 33,0 s.

5.2 Resultados dos experimentos no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando catalisador solução de etóxido de sódio em etanol

Utilizaram-se as condições do ponto ótimo calculado – razão molar etanol:óleo de 8,5:1 e tempo de residência de 33,0 s – para conduzir três reações avaliando a influência da concentração do catalisador etóxido de sódio (solução de etóxido de sódio em etanol 8,3 % m/m). Foram testadas as concentrações de 0,50, 1,00 e 1,38 % m/m em relação à massa do óleo de soja. Os resultados encontram-se na Tabela 5-4.

Tabela 5-4: Resultados dos experimentos executados no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando etóxido de sódio (solução em etanol)

Quant. efetiva de etóxido de sódio (% m/m em relação ao óleo)	Temperatura (°C)	% ésteres no biodiesel
0,50	58,0	87,8
1,00	59,2	87,5
1,38	59,4	86,2

Observa-se pouca influência da concentração de etóxido de sódio no teor de ésteres para a faixa de valores estudada. Há um decréscimo pouco significativo do teor de ésteres com o aumento da concentração de etóxido, provavelmente devido à ocorrência de reações paralelas, como a saponificação. Considerou-se, portanto, a concentração de 0,50 % m/m de etóxido de sódio em relação ao óleo como a concentração ótima de catalisador.

Logo, nas condições ótimas de: razão molar etanol:óleo de 8,5:1, tempo de residência de 33,0 s, e concentração de etóxido de sódio de 0,50 %, obteve-se 87,8 % de ésteres no biodiesel.

Empregando NaOH sólido como catalisador, o maior teor de ésteres obtido experimentalmente foi de 84,0 %, com razão molar etanol:óleo de 9:1, tempo de residência de 33,0 s, e concentração de NaOH de 0,50 %.

Comparando os resultados, em condições operacionais próximas, obteve-se maior teor de ésteres com o etóxido de sódio como catalisador do que com o NaOH sólido. Dados esses que comprovam que a solução de etóxido de sódio em etanol é mais eficiente que o hidróxido de sódio sólido na transesterificação para produção de biodiesel.

5.3 Resultado do experimento no reator batelada com aquecimento convencional

Para comparar os resultados da transesterificação contínua irradiada com micro-ondas com os do método tradicional de condução da reação em batelada, foi executado um experimento no reator batelada encamisado. Foram usadas as condições ótimas: razão molar etanol:óleo de 8,5:1, concentração de etóxido de sódio de 0,50 %, temperatura de reação de 58 °C. Após 2 horas de reação – tempo obtido do estudo conduzido por Valle et. al (2009) –, o biodiesel produzido apresenta teor de ésteres de 88,0 %. O teor de ésteres do biodiesel produzido nas condições ótimas no reator contínuo irradiado com micro-ondas foi de 87,8 %, muito próximo do obtido no reator convencional.

5.4 Comparativo dos resultados obtidos com a literatura e análise geral

O biodiesel com 87,8 % de ésteres foi o com maior teor produzido no reator contínuo irradiado com micro-ondas. Esse valor é inferior ao especificado como mínimo pela ANP, 96,5 %, e também aos apresentados na literatura – Tabela 3-3.

Entretanto, é preciso observar que o volume dos reatores apresentados na literatura é significativamente inferior ao volume do reator construído neste trabalho. O maior reator foi o apresentado por Hamamoto (2011), 214 mL, e o construído tem 390 mL. A capacidade produtiva dos reatores apresentados na literatura também é consideravelmente menor. A maior capacidade foi obtida por Lertsathapornsuk (2005 e 2008) de aproximadamente 20 L/h (Tabela 3-4) – grande parte dos trabalhos publicados não menciona a capacidade do reator. Neste trabalho, obteve-se 42,5 L/h.

O tempo de residência de 33,0 segundos foi determinado como ótimo nas condições avaliadas. O efeito da mistura advectiva prevaleceu sobre o efeito da temperatura no teor de ésteres do biodiesel produzido, já que a condição de alta vazão foi a melhor para o

processo. A temperatura média nesta condição foi 58,5 °C. Esta temperatura é menor do que a normalmente usada nos processos contínuos – Tabela 3-3 – e inferior a temperatura de ebulição do etanol, 78,4 °C. Dessa forma, o volume do reator contínuo poderia ser aumentado para que fosse aumentada a temperatura dos fluidos no interior da cavidade, mantendo a alta turbulência no escoamento e, provavelmente, melhorando os resultados do teor de ésteres.

Neste trabalho, foi apresentada uma proposta inovadora para o design de um reator contínuo irradiado com micro-ondas, com módulos de vidro projetados para promoverem mistura eficiente, melhorando o contato entre as fases imiscíveis, fundamental para a ocorrência da reação.

O reator contínuo construído, por ter maior volume e maior capacidade do que qualquer outro encontrado na literatura, é um passo importante para o melhor entendimento do scale-up do processo.

6 CONCLUSÃO

Construiu-se um reator contínuo irradiado com micro-ondas em um forno doméstico adaptado. Esse reator tem capacidade produtiva de 42,5 L/h, valor consideravelmente maior do que qualquer referência de reator contínuo encontrada na literatura.

Foi apresentada uma proposta inovadora para o design de um reator contínuo irradiado com micro-ondas, com módulos projetados para promoverem mistura eficiente – fundamental para a ocorrência da reação.

Foram avaliados os efeitos das variáveis de processo no teor de ésteres do biodiesel produzido e determinou-se o ponto ótimo de operação do reator contínuo. Com razão molar etanol:óleo de 8,5:1, concentração de etóxido de sódio 0,50 % e tempo de residência de 33 segundos, foi obtido o teor de ésteres de 87,8 % do óleo de soja em biodiesel. Em condições análogas, em um reator batelada com aquecimento convencional, foi obtido o teor de ésteres de 88,0 % em 2 horas.

Usou-se etanol como agente esterificante. Esse álcool é renovável e não tóxico, mas menos eficiente na reação de transesterificação do que o metanol. Ainda assim, no reator contínuo, foram obtidos teores de ésteres muito próximos do obtido no reator em batelada. O reator contínuo mostrou-se promissor para aplicação na produção de biodiesel e é um passo importante para o melhor entendimento do scale-up do processo para que, de fato, seja possível produzir biodiesel em larga escala com a irradiação com micro-ondas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M.R.; NAJAFI G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138-148, 2012.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Boletim Mensal do Biodiesel. Agosto de 2015.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Biodiesel – introdução. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Maio de 2012. Acesso em 27 de junho de 2014.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Resolução ANP N° 45, publicada no DOU em 26/08/14. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 27 de setembro de 2015.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Leilões de Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 03 de novembro de 2015.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Preços de Produtores e Importadores de Derivados de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em 03 de novembro de 2015.
- ASAKUMA, Y.; OGAWA, Y.; MAEDA, K.; FUKUI, K.; KURAMOCHI, H. Effects of microwave irradiation on triglyceride transesterification: Experimental and theoretical studies. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 58-59, p. 20-24, 2011.
- ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.; BADRUDDIN, I.A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 2070-2093, 2012.

AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, p. 696-718, 2015.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, vol. 86, p. 2639-2644, 2007.

AZCAN, N.; YILMAZ, O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. *Fuel*, vol. 104, p. 614-619, 2013.

BARNARD, T.M.; LEADBEATER, N.E.; BOUCHER, M.B.; STENCEL, L.M.; WILHITE, B.A. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. *Energy & Fuels*, vol. 21, p. 1777-1781, 2007.

BORGES, M.E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 2839-2849, 2012.

BOWMAN, M.D.; HOLCOMB, J.L.; KORMOS, C.M.; LEADBEATER, N.E.; WILLIAMS, V.A. Approaches for Scale-Up of Microwave-Promoted Reactions. *Organic Process Research & Development*, vol. 12, p. 41-57, 2008.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em 27 de setembro de 2015.

CALLISTER, W.D. Ciência e engenharia de materiais uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2008.

CHAHINE, R.; BOSE, T.K.; AKYEL, C.; BOSISIO, R.G. Computer-based permittivity measurements and analysis of microwave power absorption instabilities. *Journal of Microwave Power*, vol. 19, 2, p. 127-134, 1984.

- CHOEDKIATSAKUL, I.; NGAOSUWAN, K.; ASSABUMRUNGRAT, S.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G. Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor. *Renewable Energy*, vol. 83, p.25-29, 2015.
- DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, vol. 34, p. 164-178, 2005.
- ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; MARTÍNEZ, G.; SÁNCHEZ, N.; PARDAL, A. Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system. *Fuel*, vol. 95, p. 386-393, 2012.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.H.; HALSTEAD, B.S.J.; MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, vol. 27, p. 213-223, 1998.
- GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, vol. 86, p. 1097 – 1107, 2005.
- HÁJEK, M. Microwave Catalysis in Organic Synthesis. In: LOUPY, A. (Ed.). *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. p. 615-652.
- HAMAMOTO, M.V. *A influência das micro-ondas na produção de biodiesel*. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2011.
- HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M.P.; NOVELLA, J.L.; ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. *Fuel*, vol. 86, p. 1641-1644, 2007.
- HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS* 2006, vol. 103, N° 30, p. 11206-11210, 2006.

- HSIAO, M.C.; LIN, C.C.; CHANG, Y.H. Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide. *Fuel*, vol. 90, p. 1963-1967, 2011.
- KANITKAR, A.; BALASUBRAMANIAN, S.; LIMA, M.; BOLDOR, D. A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves. *Bioresource Technology*, vol. 102, p. 7896-7902, 2011.
- KAPPE, C.O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, p. 6250-6284, 2004.
- KUCEK, K.T.; OLIVEIRA, M.A.F.C.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. *J Amer Oil Chem Soc*, vol. 84, p. 385-392, 2007.
- LE GNOC, T.; ROBERTS, B.A.; STRAUSS C.R. Roles of Pressurized Microwave Reactors in the Development of Microwave-assisted Organic Chemistry. In: LOUPY, A. (Ed.). *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. p. 108-133.
- LEONELLI, C.; MASON, T.J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 49, p. 885-900, 2010.
- LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRA, R.; KRISNANGKURA, K. Direct conversion of used vegetable oil to biodiesel and its use as an alternative fuel for compression ignition engine. *Proc First Int Conf Sustainable Energy and Green Architecture*, 2003.
- LERTSATHAPORNSUK, V.; RUANGYING, P.; PAIRINTRA, R.; KRISNANGKURA, K. Continuous transesterification of vegetable oils by microwave irradiation. *The first international conference on energy network*. Thailand, 2005.

- LERTSATHAPORNSUK, V.; PAIRINTRA, R.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, K. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. *Fuel Processing Technology*, vol. 89, p. 1330-1336, 2008.
- LI, J.; FU, Y.J.; QU, X.J.; WANG, W.; LUO, M.; ZHAO, C.J.; ZU, Y.G. Biodiesel production from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge.) seed oil using ion exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, vol. 108, p. 112-118, 2012.
- LIN, Y.C.; HSU, K.H.; LIN, J.F. Rapid palm-biodiesel production assisted by a microwave system and sodium methoxide catalyst. *Fuel*, vol. 115, p. 306-311, 2014.
- LIAO, C.C.; CHUNG T.W. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of Jatropha oil with KOH impregnated CaO as catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 91, p. 2457-2464, 2013.
- LIDSTROM, P.; TIERNEY J.; WATHEY B.; WESTMAN J. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*, vol. 57, p. 9225-9283, 2001.
- MAJEWSKI, M.W.; POLLACK S.A.; CURTIS-PALMER V.A. Diphenylammonium salt catalysts for microwave assisted triglyceride transesterification of corn and soybean oil for biodiesel production. *Tetrahedron Letters*, vol. 50, p. 5175-5177, 2009.
- MAI, I.; BALZARETTI, N.M.; SCHMIDT, J.E. *Utilizando um forno de micro-ondas e um disco rígido de um computador como laboratório de física*. 2008. 88 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Ensino de Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.
- MOTASEMI, F.; ANI, F.N. A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 4719-4733, 2012.

- MEHDIZADEH, M. Microwave/RF applicators and probes for material heating, sensing and plasma generation – A design guide. 1 ed. Oxford, Elsevier, 2010.
- MULEY, P.D.; BOLDOR, D. Investigation of microwave dielectric properties of biodiesel components. *Bioresource Technology*, vol. 127, p. 165-174, 2013.
- MUJUMDAR, 2007.
- NÜCHTER, M.; MÜLLER, U.; ONDRUSCHKA, B.; TIED, A.; LAUTENSCHLÄGER, W. Microwave-Assisted Chemical Reactions. *Chemical Engineering Technology*, vol. 26, p. 1207-1216, 2003.
- NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; GUM, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chemistry*, vol. 6, p. 128-141, 2004.
- ONDRUSCHKA, B.; BONRATH W.; STUERGA D. Development and Design of Laboratory and Pilot Scale Reactors for Microwave-assisted Chemistry. In: LOUPY, A. (Ed.). *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. p. 62-107.
- OZTURK, G.; KAFADAR, A.B.; DUZ, M.Z.; SAYDUT, A.; HAMAMCI C. Microwave assisted transesterification of maize (*Zea mays* L.) oil as a biodiesel fuel. *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 28, p. 47-57, 2010.
- PATIL, P.D.; GUDE, V.G.; CAMACHO, L.M.; DENG, S. Microwave-Assisted Catalytic Transesterification of *Camelina Sativa* Oil. *Energy & Fuels*, vol. 24, p. 1298-1304, 2009.
- PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L.H.; JACOB, R.G.; LENARDÃO, E.J.; D'OCA, M.G.M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation. *Fuel*, vol. 87, p. 2838-2841, 2008.

- RAMACHANDARAN, K.; SUGANYA, T.; GANDHI, N.N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 22, p. 410-418, 2013.
- REFAAT A.A.; EL SHELTAWY S.T.; SADEK K.U. Optimum reaction time, performance and exhaust emissions of biodiesel produced by microwave irradiation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 5, p. 325-322, 2008.
- ROHM and HAAS Company. AMBERLITE™ BD10DRY™ Biodiesel Purification technology: Users Guide. France: ROHM and HAAS Company, 2008.
- SALVI, B.L.; PANWAR, N.L. Biodiesel resources and production technology – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, p. 3680-3689, 2012.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, p. 1646-1651, 2009.
- STUERGA, D. Microwave–Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes. In: LOUPY, A. (Ed.). *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. p. 1-61.
- STUERGA, D.A.C.; GAILLARD, P. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 31, 2, p. 87-100, 1996.
- STUERGA, D.A.C.; GAILLARD P. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 31, 2, p. 101-113, 1996.

- TERIGAR, B.G.; BALASUBRAMANIAN, S.; LIMA, M.; BOLDOR, D. Transesterification of Soybean and Rice Bran Oil with Ethanol in a Continuous-Flow Microwave-Assisted System: Yields, Quality, and Reaction Kinetics. *Energy Fuels*, vol. 24, p. 6609-6615, 2010.
- TIPPAYAWONG N.; SITTISUN P. Continuous-flow transesterification of crude jatropha oil with microwave irradiation. *Scientia Iranica B*, vol. 19, p. 1324-1328, 2012.
- VALLE, P.W.P.A.; REZENDE, T.F.; SOUZA, R.A.; F., I.C.P.; PASA, V.M.D. Combination of Fractional Factorial and Doehlert Experimental Designs in Biodiesel Production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Stokes Oil Catalyzed by Sodium Ethoxide. *Energy & Fuels*, vol. 23, p. 5219-5227, 2009.
- YUAN, H.; YANG B.L.; ZHU G.L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts. *Energy and Fuels*, vol. 23, p. 548-552, 2009.
- YUNUS KHAN, T.M.; ATABANI, A.E.; IRFAN ANJUM BADRUDDIN; AHMAD BADARUDIN; KHAYOOND, M.S.; TRIWAHYONO, S. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, p. 840-851, 2014.
- ZHANG S.; YUAN-GANG Z.; YU-JIE F.; LUO M.; DONG-YANG Z.; EFFERTH T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Bioresource Technology*, vol. 101, p. 931-936, 2010.

ANEXO 1 – REGULAMENTO TÉCNICO DA RESOLUÇÃO ANP Nº 45/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII (1)
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Número Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-9
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

Nota:

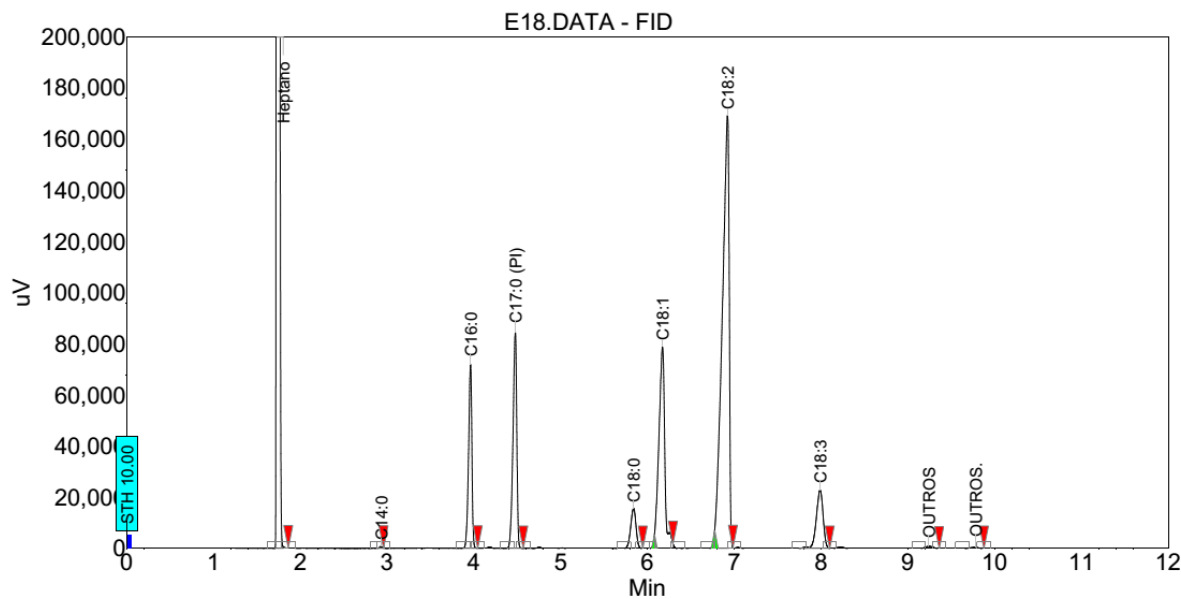
(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

ANEXO 2 – EXEMPLO DE CROMATOGRAMA

Chromatogram : E18_channel1

System : GC3900
 Method : Norma Europeia Biodiesel
 User : Administrativo

Acquired : 10/13/2005 7:11:51 AM
 Processed : 10/13/2005 9:39:23 AM
 Printed : 10/13/2005 9:39:43 AM



Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [uV]	Area [uV.Min]	Area % [%]
1	Heptano	1.73	98.49	119502877.6	2119729.4	98.485
6	C14:0	2.93	0.00	717.0	20.2	0.001
2	C16:0	3.96	0.15	72101.2	3166.2	0.147
3	C17:0 (PI)	4.48	0.20	84534.4	4228.6	0.196
7	C18:0	5.84	0.05	15769.0	1114.5	0.052
4	C18:1	6.17	0.29	79003.3	6213.9	0.289
5	C18:2	6.92	0.73	169076.8	15673.0	0.728
8	C18:3	7.99	0.09	22684.4	2025.6	0.094
9	OUTROS	9.24	0.00	943.2	98.3	0.005
10	OUTROS.	9.78	0.00	502.3	57.9	0.003
Total			100.00	119948209.3	2152327.5	100.000

Cromatograma do biodiesel produzido no experimento executado no reator contínuo irradiado com micro-ondas, usando 0,50 % etóxido de sódio (solução em etanol), razão molar etanol:óleo de 8,5:1, tempo de residência de 33 segundos. Teor de ésteres de 87,8 %.