

## USO DE REATOR MICRO-ONDAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM PRESENÇA DE CATALISADORES HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

Tuiza Galgani Dantas Lima<sup>1</sup>; Giovanni Silva de Oliveira<sup>2</sup>; Maxwell Gomes da Silva<sup>3</sup>;  
Gustavo Guedes de Oliveira<sup>4</sup>; Anderson Alles de Jesus<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4,5</sup> *Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Unidade Acadêmica de Engenharia Química*  
[tuzagalgani@gmail.com](mailto:tuzagalgani@gmail.com), [giosilva.07@hotmail.com](mailto:giosilva.07@hotmail.com), [maxwellgomes16@gmail.com](mailto:maxwellgomes16@gmail.com),  
[gustaoliveira04@gmail.com](mailto:gustaoliveira04@gmail.com), [andalles@yahoo.com.br](mailto:andalles@yahoo.com.br)

**Resumo:** Os combustíveis derivados do petróleo, nos dias atuais, correspondem à principal fonte energética mundial, por outro lado, possuem forte influência na poluição ambiental. O biodiesel, fonte de energia ecologicamente correta, surge como um possível substituto para os derivados de petróleo uma vez que o mesmo pode ser obtido através de diversos óleos vegetais, de modo que a busca por rotas reacionais favoráveis a produção de tal insumo vem aumentando nos últimos anos. Com relação ao tipo de reator, estudos indicam que o de micro-ondas possui capacidade de alcançar elevadas conversões de um produto com relativo grau de pureza em condições operacionais mais brandas. Assim sendo, o presente trabalho possui o intuito de avaliar os resultados obtidos através da reação de transesterificação de ésteres etílicos em um reator de micro-ondas. As variáveis analisadas no processo foram o tempo reacional e o catalisador empregado, uma vez que as condições operacionais se mantiveram constantes ao longo de todos os experimentos. Os resultados obtidos foram satisfatórios principalmente para o catalisador homogêneo, uma vez que o tempo reacional não ultrapassou os 10 minutos e a conversão obtida foi relativamente alta.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Ésteres etílicos, Reator micro-ondas, Transesterificação.

### Introdução

Existe, atualmente, uma corrida mundial com respeito ao desenvolvimento de pesquisas na área de combustíveis alternativos. O biodiesel se enquadra na classificação dos produtos mais estudados pelo fato de possuir características de um combustível renovável e com elevado potencial para substituir derivados do petróleo, como o diesel, por exemplo. Além disso, sabe-se que sua obtenção ocorre por meio de óleos vegetais e gordura animal, podendo fornecer o caráter de um produto biodegradável (TAPANES *et al.*, 2008).

Em sua composição, estão ausentes compostos aromáticos e substâncias tóxicas. Outra vantagem refere-se a sua boa capacidade de lubrificação da bomba de combustível, acarretando assim em um melhor desempenho. (WANG e CHEN, 2016).

Quanto à estrutura química do biodiesel, sabe-se que sua obtenção pode ocorrer através de uma reação entre ácidos graxos e álcoois, na presença ou não de catalisadores, resultando na geração de um éster alquila. (BARNARD *et al.*, 2007).

A transesterificação é uma das rotas reacionais que utilizam os dois reagentes citados acima. Ela pode sofrer alterações à medida que se modificam algumas variáveis do processo, como a razão molar entre álcool e óleo, a temperatura,

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

a taxa de agitação, o tempo e a potência da fonte de micro-ondas (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR, 2015). O mecanismo reacional encontra-se na figura abaixo.

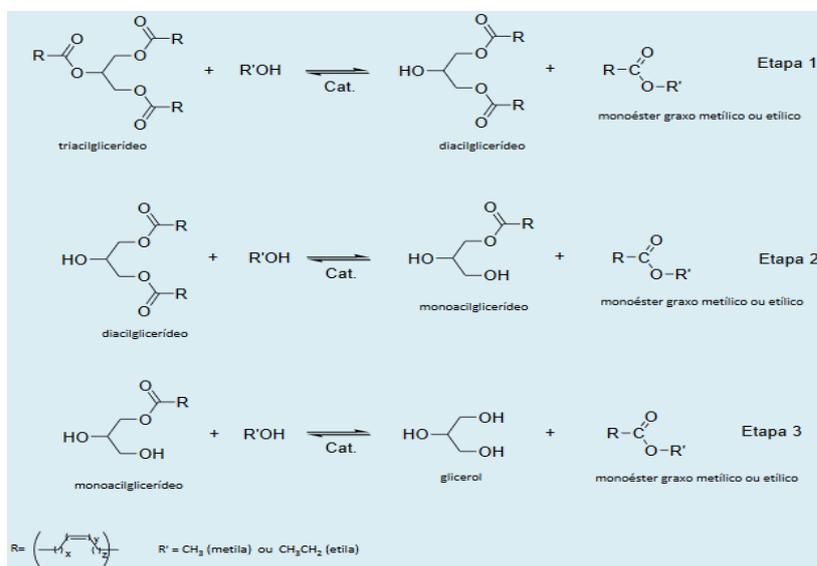


Figura 1: Representação da reação de transesterificação.

Autoria: Meneghetti *et al.* (2013).

Priambodo *et al.* (2015) afirma que, após um determinado tempo de reação, a conversão final tende a se reduzir. Isso ocorre devido ao caráter reversível da transesterificação, sendo necessária uma análise a respeito das condições operacionais a fim de delimitar o melhor tempo de reação e minimizar tal reversibilidade.

Com respeito aos catalisadores, sua finalidade está em aumentar a velocidade reacional. Sabe-se ainda que a escolha do catalisador terá influência no desempenho da reação. Para a reação de transesterificação, podem ser utilizados catalisadores do tipo homogêneo ou heterogêneo. As vantagens que permeiam a utilização do tipo homogêneo se encontram no fato de possibilitar rápidas taxas de reação. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos apresentam uma facilidade de separação do produto e, ainda, uma capacidade de reutilização. (YE *et al.*, 2016).

Outro influenciador na reação é a metodologia usada. Atualmente, os estudos tem se desenvolvido com relação ao emprego de irradiação por micro-ondas para produzir biodiesel. Comparado com os métodos de maior uso, a irradiação por micro-ondas possibilita maiores rendimentos e produtos mais puros, em condições operacionais mais leves. (THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR, 2015).

Para a caracterização do catalisador heterogêneo, procedimento importante para conhecimento de determinados aspectos da catálise,

podem ser aplicadas as técnicas de Espectroscopia na Região Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (EDX), Análise Textural (pelas isotermas de adsorção/dessorção e pela área superficial) e também as técnicas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). (FEITOSA, 2012).

Dessa forma, os objetivos deste trabalho permeiam a construção de um reator do tipo micro-ondas a partir de um forno doméstico e as avaliações da reação de transesterificação e dos efeitos do tempo de reação na conversão através da síntese de ésteres de etila com catalisadores homogêneo e heterogêneo, sendo o último previamente caracterizado.

### Metodologia

Para a realização da reação foram utilizados óleo de soja comercial (Soya<sup>®</sup>), álcool etílico PA (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e anidro (ALPHATEC<sup>®</sup>) e, como catalisadores homogêneo e heterogêneo, respectivamente, hidróxido de potássio (KOH) e aluminato de zinco (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

A reação ocorreu em um sistema constituído por um reator micro-ondas, construído a partir de um forno doméstico do tipo micro-ondas, acoplado a um condensador a fim de proporcionar o reaproveitamento do etanol vaporizado, conforme figura abaixo. Esse sistema foi adaptado para realizar as reações de transesterificação para síntese de ésteres etílicos. O condensador operou com o auxílio de um banho ultratermostático SL 152 (Solab), cuja temperatura de operação foi de 10°C, e o micro-ondas, por sua vez, operou em sua potência máxima, avaliada em 1150W.

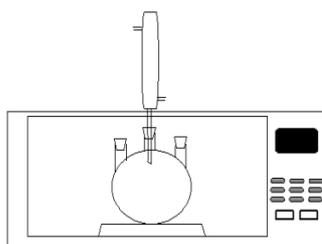


Figura 2: Esquema do sistema composto pelo condensador e pelo reator micro-ondas.

Fonte: Autoria própria.

Para saber o rendimento dos ésteres etílicos, ou seja, para se fazer uma análise da reação no reator construído, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa.

No que diz respeito aos tempos reacionais, foram empregados em um intervalo de 3 a 9 minutos,

variando em três minutos para cada experimento. Para todos os experimentos realizados, foi aplicada uma razão molar álcool:óleo igual a 6:1 (ou seja, operação utilizando excesso de 100% de álcool) e uma concentração constante de catalisador de 1% em relação à massa do óleo.

O experimento foi iniciado com a dissolução de álcool no catalisador e depois o óleo foi adicionado. Se o catalisador for do tipo heterogêneo, houve uma etapa anterior de ativação deste, que correspondeu ao tratamento com substância química específica a fim de aumentar sua eficiência de catálise. Também se adicionou 5,0 g de esferas de vidro para melhorar a reação. Então a amostra foi conduzida ao reator, configurado em sua potência máxima de 1150 W. Após o tempo reacional a amostra foi retirada e foram feitas as análises de rendimento.

Os cálculos foram realizados fixando-se o volume do reator e, através dos balanços molares por componente empregando o conceito de extensão de reação, calculou-se a massa de cada reagente, resultando em 14,9 g de etanol e 46,96 g de óleo, assim como também foi possível o cálculo da massa do catalisador a ser utilizado. Para auxílio nos cálculos, foram utilizados os dados de massa molar e densidade para o etanol (46.068 g/mol e 789 g/L) e para o óleo de soja (873 g/mol e 918 g/L).

## Resultados e Discussão

Os dados de conversão, obtidos por meio de cromatografia gasosa, para a reação de transesterificação de ésteres etílicos em um reator de micro-ondas, estão expressos na Tabela 1.

	3 min	6 min	9 min
<b>KOH</b>	53%	61,30%	81%
<b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	13%	23%	35%

Tabela 1 – Conversões obtidas para as variações de catalisador e tempo reacional.

Fonte: Autoria própria.

Com base nos dados acima, é possível visualizar o comportamento da reação em função dos catalisadores estudados, sendo eles do tipo homogêneo e heterogêneo, e também em função dos tempos de reação estipulados para os experimentos.

Para ambos os catalisadores, é verificado um comportamento proporcional entre tempo de reação e conversão. Ou seja, à medida que o

tempo de reação é aumentado, maior será a conversão neste determinado ponto. Todavia, percebe-se uma diferença entre os valores obtidos para os diferentes tipos de catalisadores: para o catalisador homogêneo, a conversão máxima foi de 81%, enquanto o pico de conversão para o heterogêneo foi de 35%. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que os catalisadores homogêneos de caráter básico apresentam uma cinética mais rápida se comparada aos demais.

Outra maneira de analisar os dados referentes à Tabela 1 seria plotando um gráfico de Pareto, pois através dele é possível visualizar a influência separada de cada variável do processo reacional.

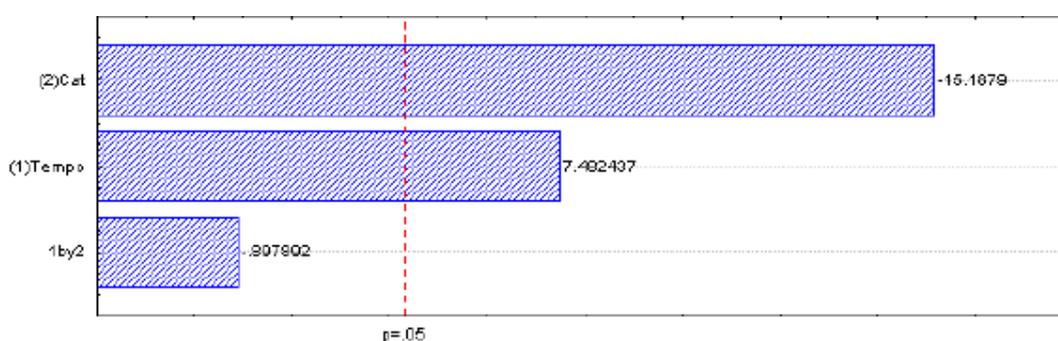


Gráfico 1 – Gráfico de Pareto para os dados experimentais obtidos durante a reação.

Fonte: Autoria própria.

Baseado no gráfico 1, percebe-se que o tipo de catalisador é a variável que possui maior significância na reação estudada, onde tal fato é comprovado com a variação de 41,43% entre as conversões do catalisador homogêneo e heterogêneo. O tempo também apresentou uma significativa influência para a reação, revelando que, à medida que o tempo de reação aumenta, maior será a conversão alcançada. Por último, verifica-se que a combinação entre o catalisador e o tempo não provoca efeitos significantes no caso estudado. Segundo Tesfaye e Katiyar (2016), as maiores conversões alcançadas para reação de transesterificação utilizando reator de micro-ondas, óleo de soja e catalisador básico foi para 5 minutos de reação, possibilitando estabelecer uma similaridade com o estudo realizado, considerando que ambos os tempos reacionais se encontram em uma faixa aproximada.

Com relação ao catalisador heterogêneo, a tabela 2 apresenta dados de sua caracterização.

Catalisador	Área			$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
	Superficial específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho de Partículas (nm)	Tamanho de Cristalinos (nm)		
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,73	82,7	23,48	3,52	4,61

Tabela 2 – Descrição da caracterização do catalisador heterogêneo.

Fonte: LULA, R.P.T. *et al* 2005.

Pode-se atribuir as baixas conversões encontradas para este tipo de catalisador devido as condições operacionais estabelecidas. Alves, *et al.* (2012) desenvolveu estudo similar, porém com uma fração molar álcool:óleo de 40:1 e um tempo reacional de 2 horas para uma temperatura variando entre 150° C e 200° C, enquanto o presente trabalho utilizou razão molar álcool:óleo de 6:1 e o tempo reacional máximo foi de apenas 9 minutos.

Para uma melhor visualização do comportamento da conversão sobre o tempo, obteve-se uma curva de superfície que é demonstrada no gráfico 2.

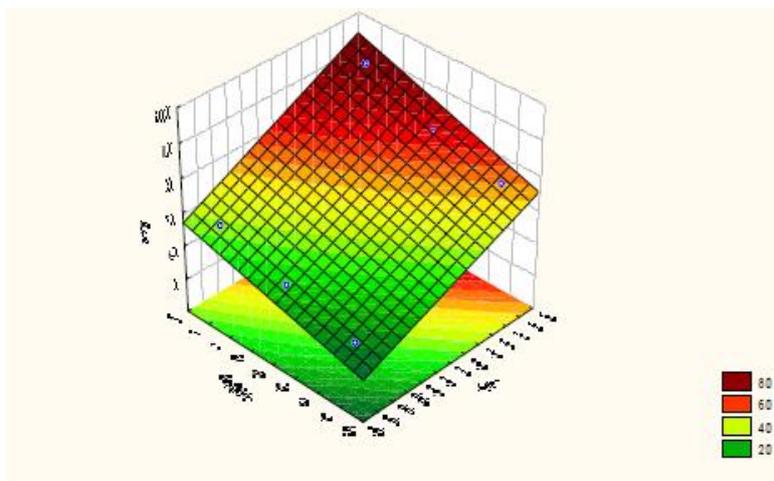


Gráfico 2 – Curva de superfície para reação em reator micro-ondas.

Fonte: Autoria própria.

Analisando o comportamento desta curva de superfície, percebe-se que ela possui característica plana e ascendente, indicando que o aumento no tempo de reação pode resultar no aumento da taxa de conversão. Isso ocorre pelo fato que, nas regiões consideradas ótimas, encontram-se os maiores tempos de reação.

## Conclusões

O presente trabalho conseguiu validar a unidade operacional, constituída por um forno de micro-ondas doméstico adaptado para reação de transesterificação, tomando como base o seu desempenho satisfatório ao longo do estudo. Além disso, com relação a síntese de ésteres de etila, percebeu-se que o catalisador KOH apresentou taxas de conversões maiores quando comparadas com o catalisador  $ZnAl_2O_4$ .

Outra variável que influenciou nesta síntese foi o tempo de reação. Verificou-se que independentemente do catalisador utilizado, a relação de proporcionalidade entre tempo e taxa de conversão se manteve. O fato de não ter sido alcançada a conversão de 96,05% para os ésteres etílicos produzidos, que os caracterizariam como biodiesel, pode ser justificado pelo tempo máximo de reação que foi estabelecido, não sendo o suficiente para atingir uma conversão mais elevada.

Outro fator refere-se ao reator estar operando na potência máxima. Dessa forma, a temperatura alcançada deve ter sido elevada e tal fato implica que, para a reação com o catalisador homogêneo, a conversão pode ser reduzida devido a possibilidade de ocorrer a reação de saponificação. Para o catalisador heterogêneo, por sua vez, a alta temperatura pode ter prejudicado os seus sítios ativos, reduzindo assim a sua conversão.

## Referências

ALVES, C.T. et al. Transesterification of Waste Frying Oils Using  $ZnAl_2O_4$  as Heterogeneous Catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p.1928-1945, 25 ago. 2012.

BARNARD, T. M. et al. Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. **Energy & Fuels**, v. 21, p.1777-1781, 15 mar. 2007.

FEITOSA, A.C. **Síntese e caracterização do  $ZnAl_2O_4$  impregnado com CuO e KI para obtenção de biodiesel**. 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

LULA, R.P.T. et al. Catalisadores cerâmicos de  $ZnAl_2-xFe_xO_4$ : síntese de pós nanométricos e sua caracterização. **Cerâmicas**, v. 51, p.102-106, 2005.

MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.. A reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

**www.conepetro.com.br**

de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, p.63-73, 2013. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/ReacaodeTransterificacao.BioDiesel.pdf>>. Acesso em: 04 maio 2018.

PRIAMBODO, R. et al. Novel Technology for Bio-diesel Production from Cooking and Waste Cooking Oil by Microwave Irradiation. **Energy Procedia**, v.75, p.84-91, 28 ago. 2015.

TAPANES, N., ARANDA, D., CARNEIRO, J., & ANTUNES, O. Transesterification of jatropha curcas oil glycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, **Fuel**, v. 87, p. 2286–2295, ago. 2008.

TESFAYE, M.; KATIYAR, V. Microwave assisted synthesis of biodiesel from soybean oil: Effect of poly (lactic acid)-oligomer on cold flow properties, IC engine performance and emission characteristics. **Fuel**. v. 170, p. 107-114, 15 abril 2016.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. Investigation on biodiesel production from cotton seed oil using microwave irradiated transesterification process. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v.34, p.1229-1235, 17 fev. 2015.

WANG, Y.-Y.; CHEN, B.-H. High-silica zeolite beta as a heterogeneous catalyst in transesterification of triolein for biodiesel production. **Catalysis Today**. v. 278, Part 2, p. 335-343, 1 dez. 2016.

YE, W. et al. Kinetics of transesterification of palm oil under conventional heating and microwave irradiation, using CaO as heterogeneous catalyst. **Fuel**. v.180, p. 574-579, 15 set. 2016.