



# ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS: EFEITOS DA INSATURAÇÃO E DA SINTESE COM AQUECIMENTO TERMICO, VIA ULTRASON E POR MICRO-ONDAS



## FATTY ACID ESTERIFICATION: EFFECTS OF UNSATURATION AND SYNTHESIS WITH THERMAL HEATING VIA ULTRASON AND MICROWAVES

Souza, Marcio Cleivo de Moraes<sup>1</sup>; Luiz. Di Souza<sup>1\*</sup>; Caldeira<sup>1</sup>, Vinicius. Patrício da Silva; Santos<sup>1</sup>, Anne Gabriella Dias; e Beatriz<sup>2</sup>, Adilson

<sup>1</sup> Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Faculdade de Ciências exatas e naturais, Departamento de Química, Campus central, Av. Antonio campos SN, Mossoró-RN, Brasil. 59600-000

<sup>2</sup> Universidade do Estado do Mato Grosso do Sul, UFMS, Cidade Universitária, Campo Grande - MS, Brasil 79090-90

\* Autor correspondente  
e-mail: souzaluizdi@gmail.com

Received 12 June 2017; received in revised form 12, 23 June 2017; 16 Jan. 2018; 27 March 2018; 09 April 2018; accepted 10 April 2018

### RESUMO

Com a crescente demanda seletiva de energia, os combustíveis fósseis estão tornando-se escassos e ambientalmente questionáveis sendo uma alternativa viável para este problema a produção de biodiesel. Porém, as reações de transesterificação usadas são lentas, caras e ecologicamente incorretas por produzirem resíduos poluidores. Assim, é necessário desenvolver técnicas, reagentes e equipamentos, que as tornem rápidas, baratas e ecologicamente corretas. Este trabalho avaliou o desempenho dos métodos de aquecimento térmico, micro-ondas e ultrassom na eficiência da esterificação de ácidos graxos oléico e esteárico via catalise homogênea ácida. A eficiência da reação foi avaliada com as variáveis: tempo, rendimento e conversão. A caracterização do biodiesel foi feita por meio das técnicas de TG/DTG, FTIR, RMN. As conversões foram determinadas por TG e RMN 1H e o rendimento por gravimetria. Os resultados mostraram conversão com todos os métodos, mas com diferenças sensíveis na eficiência de acordo com as variáveis analisadas. Os rendimentos diminuem na ordem micro-ondas (52%) > condução (33 %) > Ultrassom (30 %) para as reações com ácido oleico e são, praticamente iguais (22, 22 e 20), independentemente do método para o ácido esteárico. Dentre os métodos usados o mais eficiente é o micro-ondas, por apresentar maior rendimento no caso do ácido oleico e reduzir o tempo de reação.

**Palavras-chave:** *Biodiesel; Catalise, Rendimento, Conversão e Termogravimetria.*

### ABSTRACT

With the increasing selective energy demand, fossil fuels are becoming scarce and environmentally incorrect, a viable alternative to this problem being the production of biodiesel. However, the esterification and transesterification reactions used are slow, expensive and ecologically incorrect because they produce polluting waste. Thus, it is necessary to develop techniques, reagents and equipment that make them fast, cheap and environmentally friendly. This work evaluated the performance of the thermal heating, microwave and ultrasonic methods in the esterification efficiency of oleic and stearic fatty acids via homogeneous acid catalysis. The efficiency of the reaction was certificated with the variables: time, yield and conversion and the biodiesel characterization were done with TG / DTG, FTIR and NMR. Conversions were determined by TG and <sup>1</sup>H NMR and the yield by gravimetry. The results showed conversion with all methods with differences in the analyzed variables. The yields decrease in the microwave order (52%) > conduction (33%)> Ultrasound (30%) for reactions with oleic acid and are practically the same (22, 22 and 20), independently of the stearic acid. Among the methods used, the most efficient is the microwave, because it has a higher yield in the case of oleic acid and reducing the reaction time.

**Keywords:** *Biodiesel; Catalysis, Yield, Conversion and Thermogravimetry.*

## INTRODUÇÃO

Com o grande aumento da demanda de energia, os combustíveis fósseis (gasolina, querosene e óleo diesel, entre outros) estão ficando cada vez mais escassos e caros, aumentando a necessidade urgente do desenvolvimento de combustíveis alternativos para que se tenha segurança energética e um meio ambiente menos poluído (CHU e MAJUMDAR, 2012; LEE, *et al.*, 2014; ZHANG, *et al.*, 2017).

Um potencial substituto do óleo diesel é o biodiesel, definido como uma mistura de monoalquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtidos através de processos químicos que vem sendo desenvolvido e usado com sucesso no mundo todo (RABONI, VIOTTI e CAPODAGLIO, 2015; FANTINEL, 2015; CASTELLANELLI, 2015; ESTEVES e PEREIRA, 2016). Tal processo químico ocorre pela transformação de triglicerídeos ou ácidos graxos em moléculas menores ou maiores, respectivamente, de ésteres de ácidos graxos, como por exemplo, na reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois na presença de um catalisador ou na esterificação catalítica de ácidos graxos (KUSDIANA e SAKA, 2000; FERRARI, *et al.*, 2005; KNOTHE, 2006).

Porém, esta reação tem vários inconvenientes como a lentidão, produção de resíduos corrosivos, efluentes poluidores e alto custo, sendo considerada ecologicamente incorreta. (KNOTHE, 2006; GUO *et al.*, 2012; NARKHEDE, SINGH e PATEL, 2014; ZHANG *et al.*, 2017)

Uma alternativa para diminuir estes problemas seria o desenvolvimento e a utilização de catalisadores e ou métodos para acelerar o processo reacional, barateando este e produzindo menos efluentes poluidores ou corrosivos, bem como melhor taxa de conversão com produtos de boa qualidade. (NASCIMENTO *et al.*, 2009; GANAPATI e SANDIP, 2012; PALUDO *et al.*, 2015; ALMEIDA, 2016; ZHANG *et al.*, 2017)

No entanto, a presença de vários ácidos graxos diferentes nos óleos usados na transesterificação torna difícil o estudo teórico dessas reações, por dificultar a identificação de qual fator está sendo o responsável pela mudança registrada na velocidade de reação.

Neste sentido a mistura de ácidos apresenta ácidos graxos com tamanhos diferentes e sem dupla ligação, com uma dupla ligação conjugada e com duas ou mais duplas isoladas ou conjugadas, fatores estes que estão ligados e influenciam a velocidade de reação (Hu, 2009; SRILATHA *et al.*, 2009; SARKAR, GHOSH e PRAMANIK, 2010; BASSAN, *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2015). Assim, o mais indicado para estudos experimentais seria o uso de um único ácido graxo no estudo teórico dessa reação.

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado com 18 carbonos e uma dupla ligação na sua estrutura. Ele é obtido a partir da hidrólise de gordura animais e de certos óleos vegetais, sendo um líquido amarelo claro com odor característico. Já o ácido esteárico, também com 18 carbonos e sem ligação dupla em sua estrutura (saturado) pode ser obtido de óleos e gorduras vegetais ou animais. Quando obtido sinteticamente, por hidrogenação dos ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras, animal ou vegetal, recebe o nome de estearina e apresenta os aspectos: Massa sólida, cor branca ou fracamente amarelada, aspecto lustroso, odor e sabor fracos, semelhante ao do sebo (MENDES *et al.*, 2012).

Nas reações de transesterificação ocorre o tradicional aquecimento térmico com o fornecimento de calor, por condução e ou convecção. Uma alternativa que vem sendo estudada para aquecimento de reações químicas é fazer o aquecimento via micro-ondas, que é uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente (AZCAN, 2007; HSIAO *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011; SANSEVERINO, 2012; REIS *et al.*, 2015).

A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. A mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, faz com que estas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e o calor é rapidamente e homogêneo gerado, devido ao atrito molecular. (AZCAN, 2007; HSIAO *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011; SANSEVERINO, 2012; REIS *et al.*, 2015).

Trabalhos mostram que a irradiação de micro-ondas acelera a reação química, elevando o rendimento dos produtos, diminuindo o tempo

de reação e usualmente melhorando a qualidade do produto comparado ao obtido com técnicas convencionais de aquecimento, características amplamente desejadas para se evitar o consumo de energia e tornar o combustível ecologicamente correto, competitivo financeiramente (AZCAN, 2007; NASCIMENTO et al., 2009; HSIAO, et al, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH et al, 2011) SANSEVERINO , 2012 ; ZHANG et al., 2012; REIS et al, 2015).

Outra possível solução com vantagens parecidas as do micro-ondas que é estudada é o aquecimento usando ondas ultrassônicas, que são ondas mecânicas que apresentam frequências mais elevadas que as audíveis para o ser humano, ou seja, valores superiores a 16 KHz, e se propagam através da matéria com uma velocidade que pode variar desde centenas de metros por segundo no ar, até milhares de metros por segundo em sólidos. Na água e em soluções aquosas diluídas, sua velocidade é da ordem de 1500 m/s. Estas promovem o fenômeno da cavitação em líquidos, termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos meio reacional acelerando o processo. Como consequência o tempo da reação e a quantidade de reagentes são reduzidos, aumentando o rendimento e a seletividade da reação (BRITO, 2011, ZANATTA e ROSA, 2014).

No presente trabalho analisaram-se as esterificações com três diferentes métodos de aquecimento (térmico, micro-ondas e ultrassom) com o objetivo de verificar o efeito do aquecimento com fontes mais eficientes (micro-ondas e ultrassom) e da presença da dupla ligação em ácidos graxos com mesmo número de carbonos (oleico e esteárico) no rendimento e na conversão da reação.

## 2-PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese do Biodiesel

Na síntese do biodiesel foram usados materiais comuns de laboratório e os reagentes P.A. ácido oleico (VETEC), ácido esteárico (VETEC), metanol (VETEC), ácido sulfúrico (VETEC) e água destilada padrão tipo IV (ASTM D1193-99).

Em todas as sínteses usou-se, baseado em trabalhos anteriores, (AZCAN, 2007;

NASCIMENTO et al., 2009; HSIAO, et al, 2011; HAMAMOTO, 2011;BRITO, 2011; KAMATH et al, 2011) SANSEVERINO , 2012 ; ZHANG et al., 2012; ZANATTA e ROSA, 2014; REIS et al, 2015, Souza, 2016) a razão molar óleo/álcool de 1:24, 2 % m/m do catalisador homogêneo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tempos reacionais de 2 horas (térmico e ultrassom) e 6 minutos (micro-ondas) e a temperatura de 65°C (térmico e micro-ondas) e 25 °C (Ultrassom). Para o caso do microondas a potência do aparelho foi de 500 W e a agitação de 70 % selecionada no micro-ondas.

Na síntese colocou-se o ácido graxo em um balão de reação mantendo-o em constante agitação até atingir a temperatura de síntese. Em um recipiente a parte, usando uma capela com exaustão e mascara apropriada, misturou-se o metanol com o catalisador agitando-se constantemente e em seguida adicionou-se a mistura ao balão de reação com o ácido graxo, mantendo a agitação e a temperatura constantes pelo tempo de reação pré-determinado. As figuras 1, 2 e 3 ilustram a montagem dos sistemas de reação usados.

Após a reação resfriou-se e transferiu-se a mistura para um funil de decantação mantendo-o em repouso durante 24 horas e separaram-se as fases orgânicas e aquosas formadas por decantação, restando no funil apenas a fase orgânica. A fase aquosa foi recolhida e enviada ao setor de descartes de resíduos da universidade. A fase orgânica foi lavada com água morna em abundância por 6 vezes e seco em uma estufa a 100 °C, durante 24 h, para eliminar umidade e resíduos de metanol e obtenção do biodiesel puro, procedimento bem sucedido de acordo com os resultados de Tg (Figuras 4 e 5) que indicam ausência dessas substâncias no biodiesel.

### 2.2 Caracterização do Biodiesel

Os biocombustíveis obtidos a partir dos ácidos oleico e esteárico foram caracterizados via análises térmicas (TG/DTG), físico-químicas (rendimento gravimétrico) e espectroscópicas (FTIR, e RMN de próton e carbono).

O rendimento da reação foi calculado gravimetricamente com a equação 1.

$$\% B = \frac{M_b - M_a}{M_a} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde M<sub>b</sub> e M<sub>a</sub> são as massas de ácidos (M<sub>a</sub>) usadas e de amostras de biodiesel(M<sub>b</sub>) obtidas.

As análises termogravimétricas (TG/DTG, figuras 4 e 5) foram realizadas com o intuito de

verificar a diminuição da temperatura de volatilização/decomposição que indica a esterificação e estimar diretamente a porcentagem de conversão dos ácidos em ésteres metílicos. Para isso em torno de 5 mg das amostras foram submetidas a aquecimento na faixa de temperatura de 30 a 800 °C, num cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de aproximadamente 70 mL.min<sup>-1</sup>. O equipamento usado foi o STA 449 jupiter da Netzsch. A conversão foi determinada de acordo com a literatura (REDDY, OSHEL e VERKADE, 2009; CASTRO, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012; SOUZA, *et al.*, 2010 e 2012; SILVA *et al.*, 2015; SANTOS, *et al.*, 2010 e 2015), como sendo a perda de massa correspondente a decomposição/vaporização dos ésteres na curva de TG das amostras de biodiesel.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), figuras 6 e 7, foram obtidos na região do infravermelho médio de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, na forma de transmitância com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O equipamento usado foi o Bomem-Michelson série MB-100. As amostras para análise, foram preparadas usando KBr sólido como agente dispersante (1% m/m), homogeneizadas em um almofariz e em seguida, prensados hidraulicamente, por três minutos para obtenção das pastilhas que foram colocadas no equipamento para obtenção dos espectros. Os espectros obtidos foram comparados entre si e com espectros dos ácidos oleicos e esteáricos disponíveis na literatura. (Almeida 2014 e Brito, 2015)

As análises de RMN foram executadas com o equipamento Bruker Avance DPX-300. Foram empregadas as frequências de 300 MHz para <sup>1</sup>H e de 75 MHz para <sup>13</sup>C e como referência interna foi usado um sinal de TMS e os sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente (CDCl<sub>3</sub>), o volume de CDCl<sub>3</sub> foi de cerca de 0,7 mL e a quantidade de amostras de cerca de 15 mg.

As porcentagens de conversão via RMN de próton foram obtidas usando a fórmula desenvolvida por Gelbard, (1995).

$$\% \text{ C} = 100 \times (2\text{AMet} / 3 \text{ACH}_2) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde: O CH<sub>2</sub> corresponde à área integrada dos hidrogênios glicéricos característicos do ácido que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1- Caracterização via espectroscopia de infravermelho.

As Figuras 6 e 7 apresentam os resultados de FTIR das amostras de biodiesel obtidas a partir dos ácidos oleico (6) e esteárico (7) utilizando os métodos por ultrassom, micro-ondas e térmico.

As bandas de absorção encontradas são semelhantes independentemente do método usado, indicando que todos os métodos são eficientes na transesterificação.

As bandas presentes nos espectros mostram regiões características de ésteres, como a presença de longas cadeias carbônicas verificada pela vibração C-H, entre 2930 e 2850 cm<sup>-1</sup>, as quais representam os grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. As vibrações, na faixa de 3010 cm<sup>-1</sup> representam um estiramento de ligação C-H de carbono sp<sup>2</sup>, característico do biodiesel obtido do ácido oleico (Figura 6). Enquanto a vibração na faixa próxima de 1465 cm<sup>-1</sup> representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp<sup>3</sup>, característico do biodiesel obtido do ácido esteárico (Figura 7). As bandas, em torno de 1745, 1245 e 1172 cm<sup>-1</sup>, representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, e a presença das bandas em 1380 cm<sup>-1</sup> e 1245 cm<sup>-1</sup>, sendo a última em maior intensidade, é típica da presença de ésteres e forte indicativo de sua formação (BARBOSA, 2007, PAVIA 2012, REIS *et al.*, 2015).

#### 3.2. Caracterização via espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

As Figuras 8 e 9 mostram os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de próton (<sup>1</sup>H) para o biodiesel obtido da esterificação do ácido oleico e esteárico. Os espectros obtidos foram comparados entre si e com espectros dos ácidos oleicos e esteáricos disponíveis na literatura. (Nicolau, 2015 e Costa 2014)

Pode-se perceber em ambos os espectros os picos na região de δ = 5.31, 2.27 e 1.98 que indicam os hidrogênios próximos das ligações duplas. O pico na região de δ = 3.63 ppm, corresponde ao metil éster (CH<sub>3</sub>-O) localizado próximo ao carbono da carbonila.

O pico de maior deslocamento químico (δ = 1.27 ppm) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos (-CH<sub>2</sub>-) e o pico na região de

$\delta = 0.85$  corresponde ao grupo  $\text{CH}_3$ . A presença do pico na região  $\delta = 3.63$  é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a esterificação (BARBOSA, 2007, PAVIA 2012).

Cálculos usando a Equação 2 desenvolvida por Gelbard, (1995) com os valores das áreas integradas dos picos presentes nos espectros foram usados para obter a conversão em ésteres como demonstrado nas equações 3 e 4. As conversões obtidas foram de  $\pm 95$  e  $92\%$ , respectivamente para os ácidos oleico e esteárico.

$$\% \text{ AO} = 100 \times (2 \times 3/3 \times 2,10) = 95,23 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\% \text{ AE} = 100 \times (2 \times 3.00/3 \times 2.16) = 92,59 \quad \text{Eq. 4}$$

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel de ácido oleico e esteárico foram obtidos usando a técnica de RMN de  $^{13}\text{C}$  cujos espectros são mostrados nas figuras 10 e 11. Nessas figuras é possível identificar, por exemplo, os picos em  $\delta = 173.63$  e  $165.31$  ppm correspondente aos compostos  $\text{O-C=O}$  característicos de um éster, de acordo com a literatura (BARBOSA, 2007; PAVIA 2012, REIS *et al*, 2015); O pico em  $\delta = 129.68$  ppm corresponde a compostos insaturados ( $\text{C=C}$ ), já o pico em  $50.95$  ppm correspondente ao grupo ( $\text{O-CH}_3$ ) confirmando que ocorreu a esterificação do ácido graxo em biodiesel; Os picos  $33.78$ ,  $31.82$ ,  $29.58$ ,  $29.23$ ,  $29.04$ ,  $27.05$ ,  $24.78$  e  $22.55$  ppm representam carbonos do tipo ( $\text{CH}_2$ ); e por fim, o sinal  $13.83$  corresponde ao carbono ( $\text{CH}_3$ ). É claramente visível nas figuras 10 e 11 o pico em  $\delta = 51.38$  ppm, que corresponde ao grupo ( $\text{O-CH}_3$ ) característico de um éster (BARBOSA, 2007 E PAVIA 2012, REIS *et al*, 2015).

As análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os biodieseis obtidos a partir dos ácidos oleico e esteárico utilizando os aparelhos de micro-onda e o ultrassom como fonte de aquecimento resultaram em espectros semelhantes aos que foram obtidos utilizando o método térmico, como exemplificado na figura 12, para o método usando o micro-ondas e ácido oleico. Os outros espectros não são mostrados neste trabalho mas estão disponíveis no material suplementar.

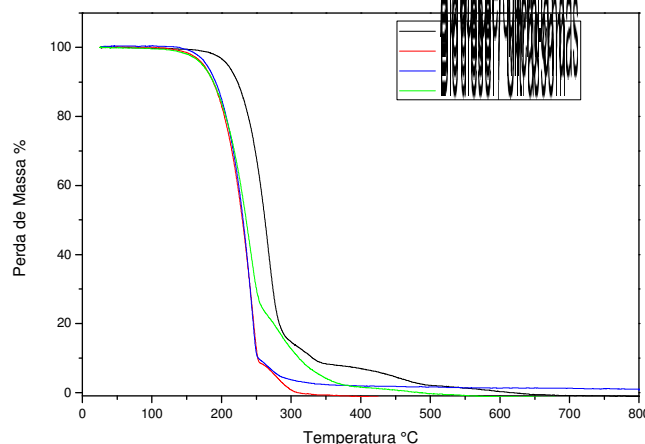
As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  também confirmaram a formação do biodiesel com estas formas de aquecimento, identificando-se nelas o

pico característico do biodiesel na região próxima de ( $\delta = 51$  ppm). A figura 13 para o caso do ácido esteárico e método ultrassom, exemplifica os resultados de RMN  $^{13}\text{C}$  encontrados.

Todas as taxas de conversão, tanto para o biodiesel obtido do ácido oleico, quanto para o obtido do ácido esteárico usando a Equação 2 e as áreas integradas dos picos de acordo com o proposto por Gelbard, (1995) estão na Tabela 1, juntamente com os resultados de conversão por TG, rendimento (calculado com a equação 1), tempo e temperatura de reação.

### 3.3 caracterização via análises térmicas

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados de análise térmica para os biodieseis de ácido oleico e esteárico, respectivamente, usando todos os métodos de sínteses. A tabela 2 apresenta os dados termogravimétricos para todos os experimentos. Nela é possível observar que para os dois ácidos todos os métodos houve a conversão do ácido graxo em biodiesel, indicado pelo deslocamento da curva termogravimétrica para valores mais baixos de temperatura (vide tabela 2).



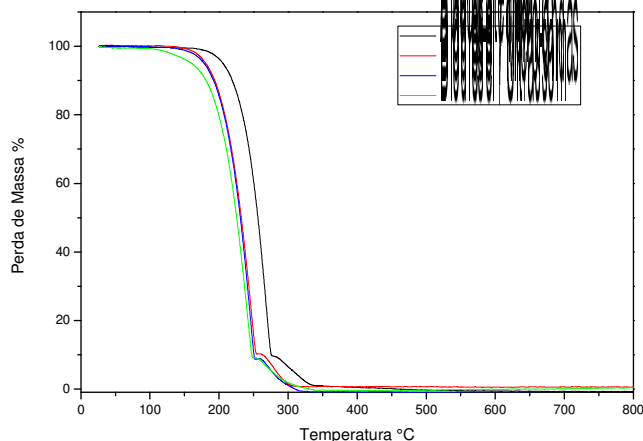
**Figura 4:** Curvas TG dos biodieseis sintetizados a partir do ácido oleico com os diferentes métodos de aquecimento

Tal fato deve-se, principalmente, a diminuição da possibilidade de formação de ligações hidrogênio causada pela esterificação do material, sendo que a percentagem de conversão pode ser obtida diretamente da escala do gráfico, conforme a literatura (CASTRO, 2009, SOUZA, *et al*; 2010, 2012A, 2012B, 2015A e 2015 B), corroborando, também, com os resultados espectroscópicos obtidos.

Pode-se ver que com o método térmico a conversão foi de aproximadamente  $92\%$  para o

ácido oleico e 90 % para o ácido esteárico e os rendimentos calculados foram de aproximadamente 22 % para o ácido esteárico e 30 % para o ácido oleico.

Resultado semelhante foi obtido por Serra (SERRA *et al.*, 2010), que trabalhou com o óleo de moringa que apresenta 78 % de ácido oleico em sua composição, o rendimento da reação foi de aproximadamente 25 %.



**Figura 5:** Curvas TG das amostras de biodiesel sintetizadas a partir do ácido esteárico com os diferentes métodos de aquecimento

O rendimento um pouco maior obtido neste trabalho deve-se, provavelmente, ao uso de ácidos graxos puros e condições de reação mais eficientes (maior razão molar e porcentagem de catalisador).

Resultados ligeiramente inferiores de conversão (90 % para o ácido oleico e 87 % para o ácido esteárico) foram obtidos por REIS *et al.*, (2015) em condições muito mais drásticas (360 min e 140 °C). Já LEADBEATER e STENCIAL (2006) usando micro-ondas obtiveram 83,9% de conversão para o ácido oleico via catalise heterogênea (resina amberlist), temperaturas de 140 °C e tempo de 180 min, resultado bem inferior ao obtido neste trabalho usando condições menos drásticas de temperatura (65 °C) e em tempo muito inferior (6 min). ZHANG, *et al.*, (2012) Conseguiram rendimento superior (97%) ao obtido neste trabalho usando micro-ondas em temperaturas semelhante (65 °C), porém em tempos de reação imensamente superiores (90 min) e sob potência, um pouco inferior (360 W contra os 500 W deste trabalho) na reação de ácidos gordos livres obtidos de resíduos de cozinha.

Os resultados mostraram de forma geral que, dentro de um erro experimental de mais ou menos 2 %, as conversões são praticamente iguais, independentemente do método usado e ligeiramente maior para o ácido oleico (92%) em comparação com as obtidas para o ácido esteárico (90 %), exceto para o método de ultrassom que mostrou conversão por TG um pouco menor (85%), provavelmente em função da menor temperatura de reação (25 °C). Os rendimentos diminuem, significativamente na ordem micro-ondas (52%) > térmico (33 %) > Ultrassom (30 %) para as reações com ácido oleico e são, praticamente, iguais para as com o ácido esteárico (22, 22 e 20 %), para os mesmos 3 métodos, respectivamente. Dentre os métodos usados o mais eficiente foi o que usou o micro-ondas, devido ao fato de proporcionar maior rendimento e, principalmente, por reduzir enormemente (2000 %) o tempo de reação.

Uma explicação para o baixo rendimento obtido com o método do ultrassom é que no procedimento utilizado, tanto na síntese do biodiesel a partir do ácido oleico, quanto na do ácido esteárico, a temperatura foi de apenas 25°C, enquanto nos outros métodos (térmico e micro-ondas) a temperatura foi de 65°C.

O aparelho de ultrassom forma cavitações (termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos aos reagentes da reação), estas seriam responsáveis pelo fornecimento de energia para que as reações ocorressem, mas este aquecimento adicional, provavelmente, foi menor que o obtido com os outros dois métodos que usaram temperaturas de 65 °C. O fato dos métodos de micro-ondas e térmicos não fornecerem resultados de rendimento superiores (conforme ocorreu com o ácido oleico) nas reações com ácido esteárico pode ser explicado pelas forças de agregação das ligações deste ácido serem maiores que as do ácido oleico, em função da ausência de ligações duplas, o que permite maior compactação como mostram o estado do composto puro que é sólido e não líquido (MENDES *et al.*, 2012). Trabalhos anteriores (Hu, X.; 2009; SRILATHA, K. *et al.* 2009; SARKAR, A.; GHOSH, S. K.; PRAMANIK, P.; 2010; BASSAN, A.L, *et al.* 2013; REIS *et al.* 2015), também, constataram que a ordem da tendência de reatividade de ácidos graxos na esterificação metélica heterogênea está

diretamente relacionada com as características da estrutura molecular do ácido graxo. Nesse contexto a presença de insaturação e a diminuição da cadeia carbônica para ácidos graxos saturados implicam em aumento de reatividade. Já a drástica redução no tempo de reação nas reações usando o micro-ondas, as micro-ondas irradiadas e converter essa energia em calor, ou ainda, pela presença de íons no meio reacional proveniente do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que poderão movimentar-se no meio por influência do campo elétrico, resultando na conversão da energia produzida pelo aumento na taxa de colisões em calor (NASCIMENTO, *et al.*, 2009; SANSEVERINO, 2012 ; REIS *et al.*, 2015).

Pesquisadores também defendem que a melhor eficiência do micro-ondas se deve ao fato do seu aquecimento proporcionar a aceleração das reações químicas, devido as interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos e efeitos específicos (não puramente térmicos), além da homogeneidade de aquecimento em todo o material que se constituem em enorme vantagem, quando comparado com outros métodos de aquecimento. (PIETRE, 2006, (AZCAN, 2007; HSIAO, *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011) SANSEVERINO, 2012; GUDE *et al.*, 2013; REIS Michele C. *et al.*, 2015).

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o método de aquecimento influencia fortemente o rendimento no caso da presença de insaturação (oleico) que segue a sequência micro-ondas (52%) > térmico (33 %) > Ultrassom (30 %) e não influenciam no caso de ácidos graxos saturados (esteárico), sendo praticamente iguais neste caso ( 22, 22 e 20), para os três métodos; A conversão determinada por TG é igual a determinada por RMN de próton e <sup>13</sup>C, dentro do erro experimental das medidas e a presença da dupla ligação aumenta ligeiramente (2 %) a conversão no ácido oleico; Dentre os métodos usados o mais eficiente é o que usa micro-ondas, em função de propiciar melhor rendimento (52%) e, principalmente, por reduzir em 2000 % o tempo de reação.

ocorre segundo a literatura, (AZCAN, 2007; HSIAO, *et al.*, 2011; HAMAMOTO, 2011; KAMATH *et al.*, 2011) SANSEVERINO, 2012; GUDE *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2015) devido à alta taxa de aquecimento, causada pela excelente capacidade do metanol em absorver

Desta forma, os resultados do presente estudo mostram que o uso de micro-ondas na reação de esterificação pode reduzir imensamente (2000 %) o tempo de reação e ser realizado em temperaturas razoavelmente baixas se constituindo numa excelente opção para a realização de reações sob o ponto de vista ambiental e com maior eficiência que o método térmico.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Ao PPGCN da UERN pela oportunidade e a UFMS pela realização das análises de FTIR e RMN.

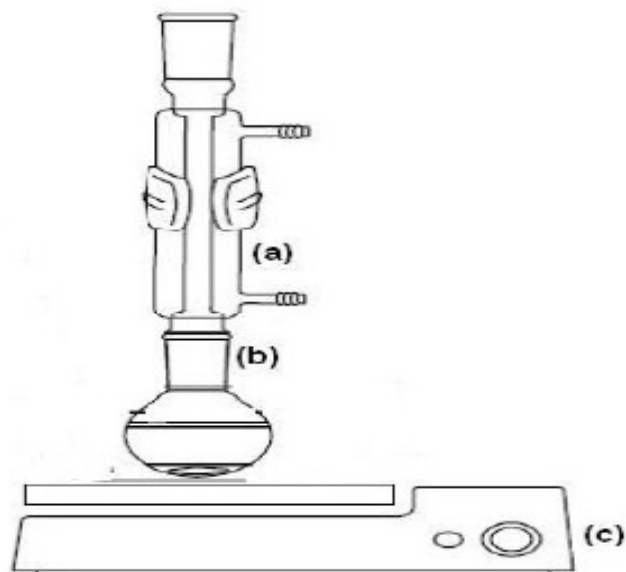
#### 6 REFERÊNCIAS

- 1- ALMEIDA, T. S. Dissertação (mestrado e engenharia mecânica) – **Faculdade de engenharia de ilha solteira-UNESP, Ilha Solteira,106 pag. 2016.**
- 2-AZCAN N. AND DANISMAN A., *Fuel* 86, 2639–2644, 2007.
- 3-BARBOSA, L.C.A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2011.
- 4 CASTELLANELLI,C.A. **Espacios**. V.36, VN.17, Pag. 12, 2015.
- 5- CASTRO, B.C.S. *Dissertação de Mestrado*, **Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro**, 2009.
- 6- CHU, S.; MAJUMDAR, A. **Nature**488, 294-303, 2012.
- 7- ESTEVES, R.A.; PEREIRA, R.G. **Espacios**. V.37, VN.17, Pag. 5. 2016.

- 8- FANTINEL, A.L., JAHN, S.L., PADRÓN, R.A., R., NOGUEIRA, C. U., FLORES, Y. R.; STERTZ, E.S. **Espacios**. V.36, N.17, Pag.19, 2015.
- 9- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Química Nova**. Vol.28, nº 1, p. 19 - 23, 2005.
- 10- GANAPATI D., YADAV, P; SANDIP V. P. **Bioresource Technology**1–6, 109, 2012.
- 11- GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F.- 1H **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.72, p.1239, 1995.
- 12- GIWA, S. e OGUNBONA, C. **Rev. Ambient. Água**, Mar 2014, vol.9, no.1, p.37-45.
- 13- GUDE, V. G. GRANT, G. E., PATIL, P.D. e DENG, S. **Open Engineering**, Volume 3, Issue 4, pp 595–605, 2013.
- 14- GUO, W.; LI, H.; JI, G.; ZHANG, G.Y.**Bioresour. Technol.** 125, 332-334, 2012.
- 15- HAMAMOTO. M.V, **Dissertação de Mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas-SP**, 2011.
- 16- HSIAO, M.C., LIN, C.C., CHANG, Y.H. **Fuel**, Volume 90, Issue 5, P. 1963 - 1967, 2011.
- 17- KAMATH, H. V., REGUPATHI I., SAIDUTTA M.B. **Fuel Processing Technology**, 92 100–105, 2011.
- 18- KNOTHE, G.; GERPEN. J.V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**, 1ª ed. 2006.
- 19- KUSDIANA, D., SAKA, S., **Fuel**,80, 225-231 (2001).
- 20- LEADBEATER, N. E.; BERNARD, T. M.; STENCEL, L.; **Energy Fuels**. 22, 2006.
- 21- LEE, A.F.; BENNETT, J.A.; MANAYIL, J.C.; WILSON, K. **Chem.Soc. Rev.**43, 7887-7916, 2014.
- 22- MENDES, D.B.; LEMES, L. S; CRUZ, R.C.S.; FILHO, A. V. M.; CASTRO, M. L. L.; CARNEIRO, L.C. **Química Nova**, Vol 35, Nº 6, 2012.
- 23- NARKHEDE, N.; SINGH, S.; PATEL, A. **Green Chem.**17, 89-107, 2014
- 24- NASCIMENTO, U.M., VASCONCELOS A. C. S. E AZEVEDO, E.B. **Ecl. Quím.**, São Paulo, 34(4): 37 - 48, 2009
- 25- PALUDO, N., ALVES, J.S., ALTMANN, C. AYUB, M.A.Z., LAFUENTE. R.F, RODRIGUES,
- 26- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. E VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**, 5ª Ed. revisão técnica Paulo Sérgio, Tradução Pedro Barros, Editora Cengage Learning, São Paulo – SP, 2012
- 27- PIETRE, M. K, **Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro**, 2006.
- 28- PRADO, Leandro Rafael, **Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju**, 2011.R.
- 29- RABONI, M, VIOTTI, P. AND CAPODAGLIO, A.G. **Rev. Ambient. Água**, Mar 2015, vol.10, N.1, p.9-21.
- 30- REIS, M.C., FREITAS, F. A., LACHTER, E. R., SAN GIL, R. A. S., Nascimento R. S. V., R. L. e Borré L. B., **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 38, p.1307, 2015.
- 31- SANSEVERINO, A.M. **Química Nova**, v. 25, p.600, 2002.



- 31- SANTOS, A. G. D. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, Natal, RN, 2010.
- 32- SERRA, T. M.; SILVA, J. P. V.; GOSMANN, M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.: **Biomass and Bioenergy**. v. 34, p. 1527-1530. 2010.
- 33- SILVA, T. C. S., NUNES, T. P., COSTA, D.G.; LIMA, L.A. L., **Revista Geintec**, São Cristóvão-SE, v. 3, p.12, **2013**.
- 34- SOUZA, L.D. ou Souza, L. ; SILVA, A. A. L. ; Santos, A. G. D.; CALDEIRA, V. P. S.; LUZ JUNIOR, G. E.; Araujo, A.S. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v.7, p. 302-308, 2015.
- 35- SOUZA, L.D. ou Souza, L, OLIVEIRA, F. A. G., PINTO, V.L., DINIZ, J. C., SANTOS, A. G. D. E VIANNA, F. A. **Química: ciência, tecnologia e sociedade** Vol. 1, No. 1, 2012 Mossoró-RN.
- 36- SOUZA, L.D. ou Souza, L.; Evangelista, João P.C.; Chellappa, T.; FERNANDES, V. J.; CORIOLANO, A.C.F. **Fuel Processing Technology**, v. xx, p. 01-06, 2012.
- 37- ; ARAUJO, A. S.; SANTOS, A.G. D.; CALDEIRA V.P.S. **Thermochimica Acta (Print)**, v. 1, p. 1-14, 2010.
- 38- SOUZA, LUIZ D.CALDEIRA, V. P. S; OLIVEIRA, D.S.; ARAUJO, ANTONIO S.; LUZ, G. E. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 1, p. 1-8, 2015.
- 39- VENKAT REDDY, C. R.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G.; **Energy & Fuels**, V. 23, 989–992, 2009.
- 40- VIEIRA, S. S. **Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras**, 2011.
- 41- ZANATTA, J..S. e Dalla, R.C., **Revista Eletrônica de Extensão da URI Vol. 10, p. 205, 2014**.
- 42- ZHANG, H.; DING, J.; ZHAO, Z.; **Bioresour. Technol.**, **123, 72. 2012**
- 43- ZHANG, Q., WEI, F., ZHANG, Y., WEI, F., PEIHUA. M.W, ZHAO, Y. AND CHEN, H., **J. Oleo Sci.** **66, (5) 491-497 (2017)**
- 44- ALMEIDA, E.G.F.- Dissertação de mestrado, Universidade federal do oeste do Pará, 2014.
- 45- Nicolau, A.- Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2009.
- 46- Brito, C.D. Dissertação de mestrado UFOP, MG, 2015.
- 47-COSTA, C.C.P.-Tese de doutorado UFRJ, 2014;
- 48-SOUZA, M.C.M. Dissertação de mestrado, PPGCN, UERN, 2016.



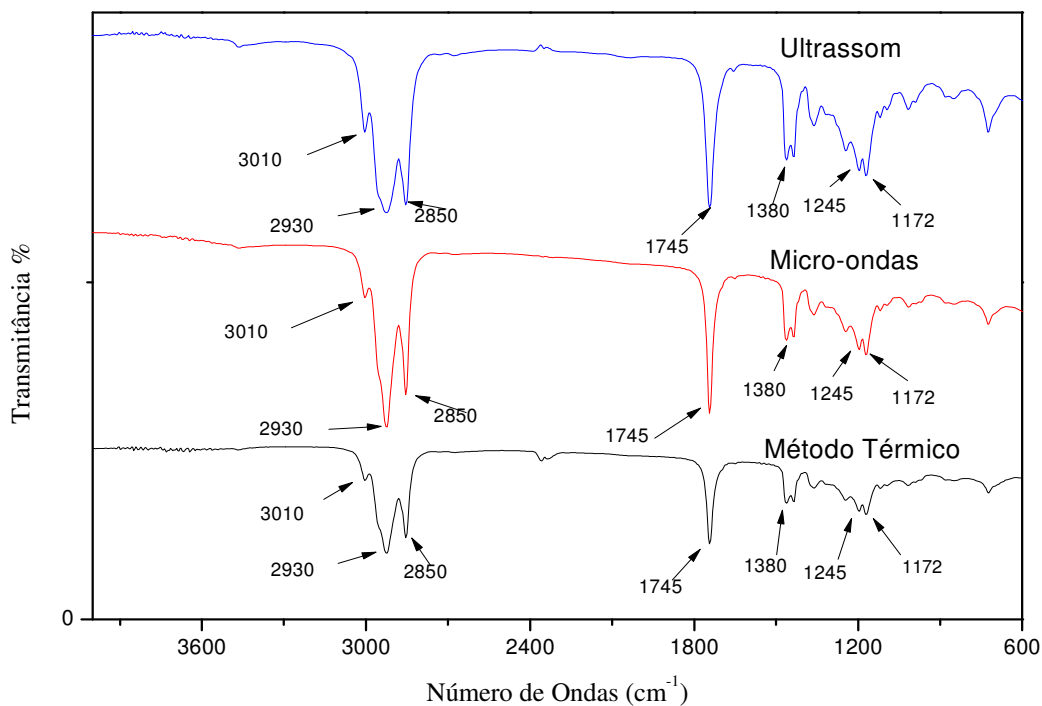
**Figura 1-** Sistema de refluxo utilizado na síntese do biodiesel via método tradicional, onde: (a) representa o condensador com entrada e saída de água para a refrigeração, (b) balão onde encontra-se a mistura reacional (óleo, álcool e Catalisador), (c) agitador magnético com aquecimento.



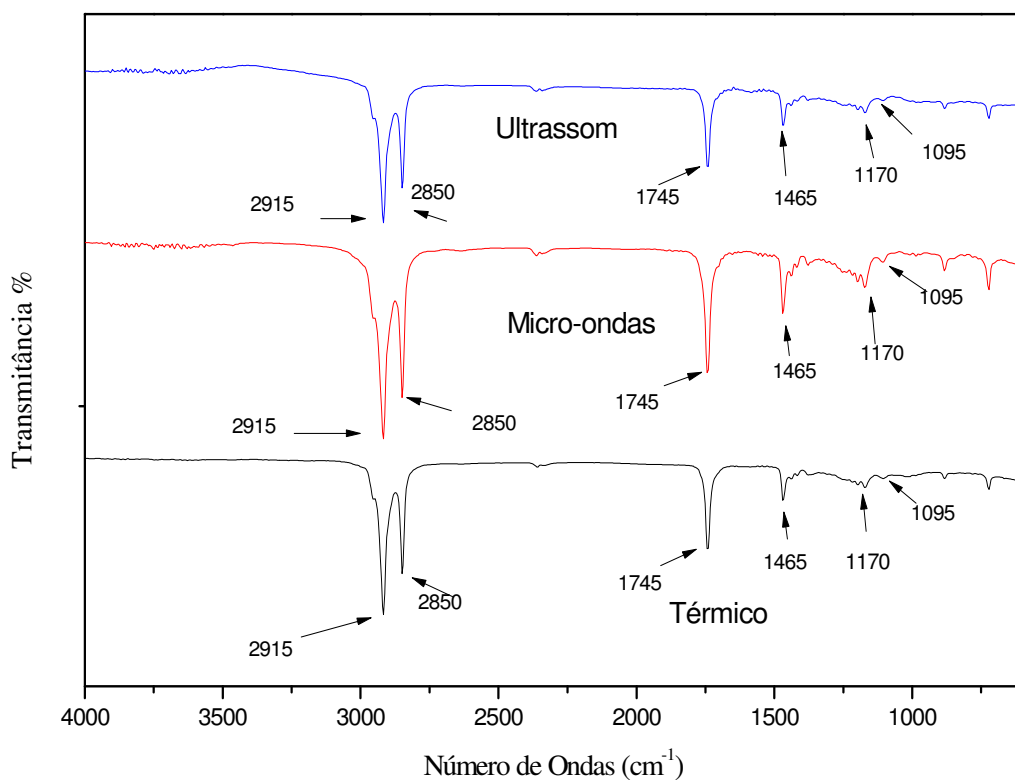
**Figura 2** - Fotografia do esquema montado usando o aparelho de micro-ondas do tipo START SYNTH na síntese do biodiesel. As condições de síntese (potência, tempo e agitação (%)) são selecionadas no programa do aparelho.



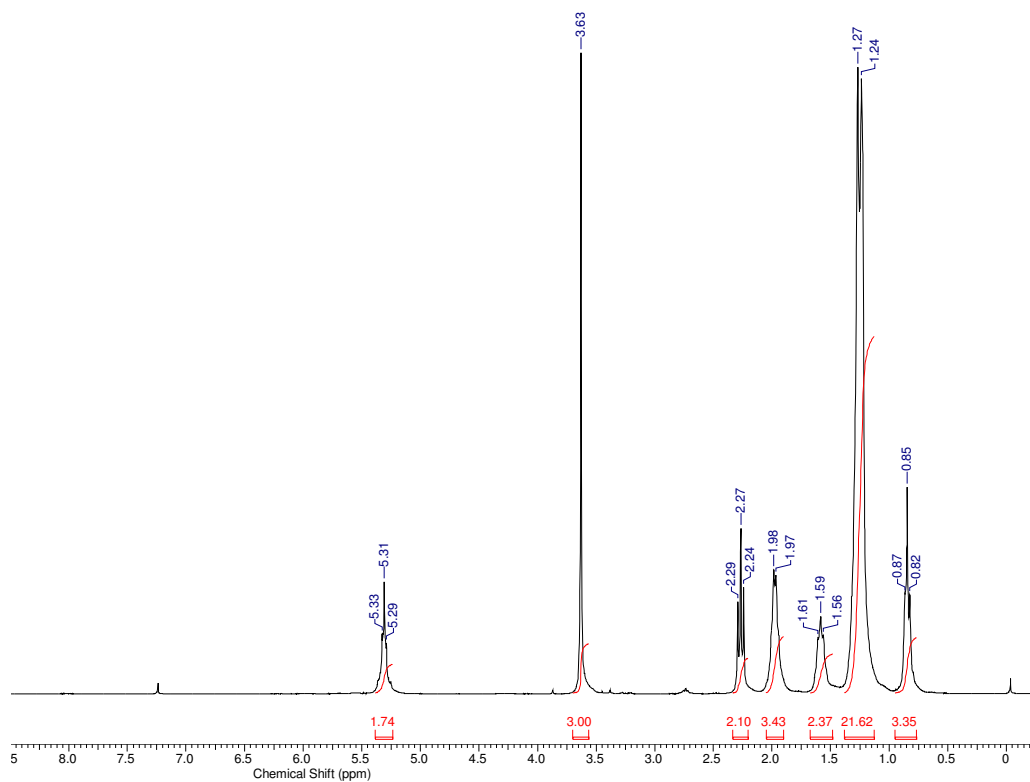
Figura 3 - Fotografia da montagem do sistema usando o aparelho de ultrassom ULTRASONIC CLEANER utilizado para a síntese do biodiesel. Sobre o balão foi montado um sistema de refluxo.



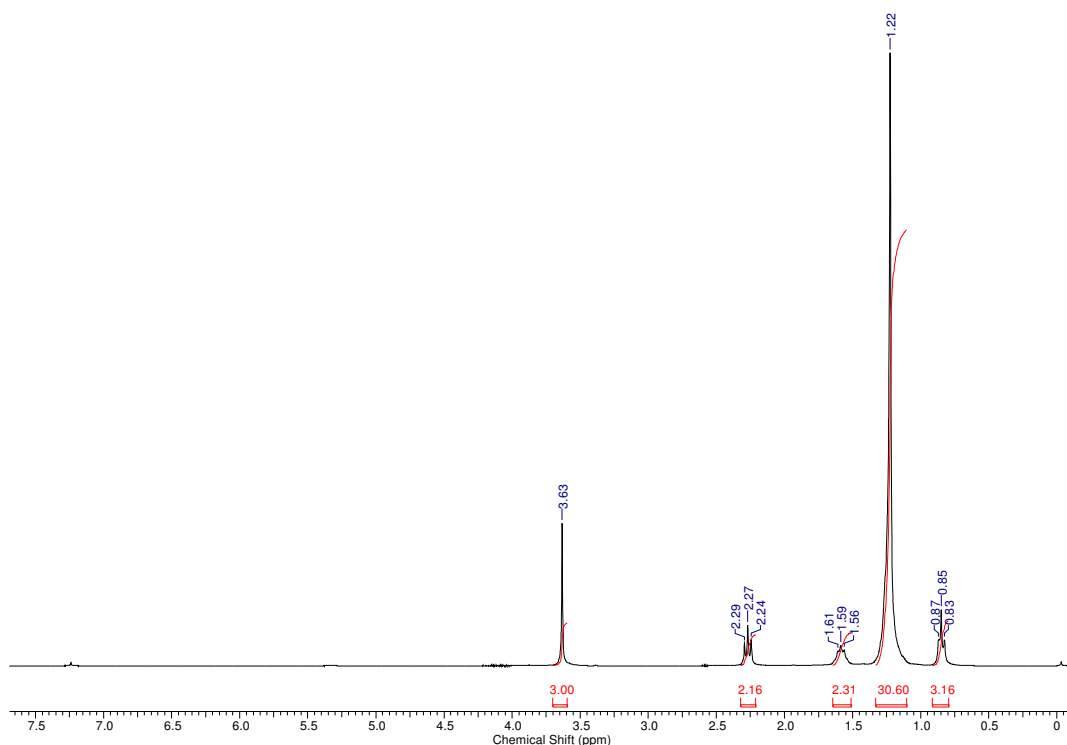
**Figura 6:** Espectros de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando os três métodos.



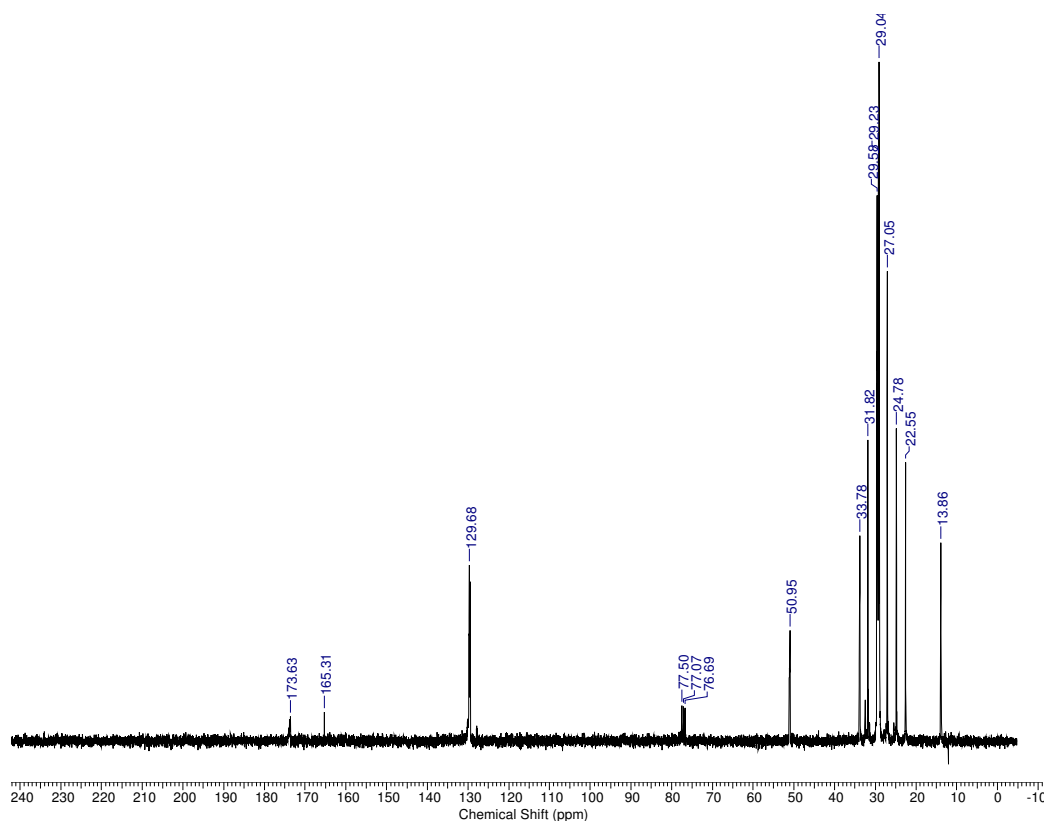
**Figura 7:** Espectros de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando os três métodos.



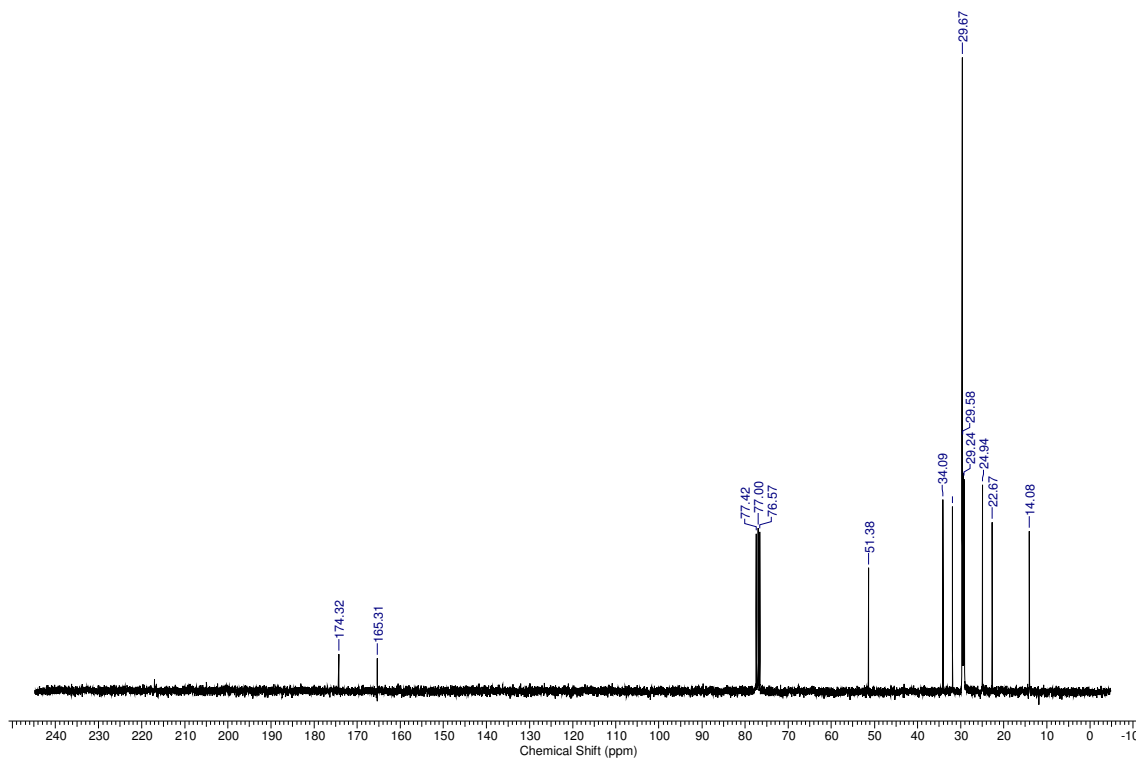
**Figura 8:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o método Térmico.



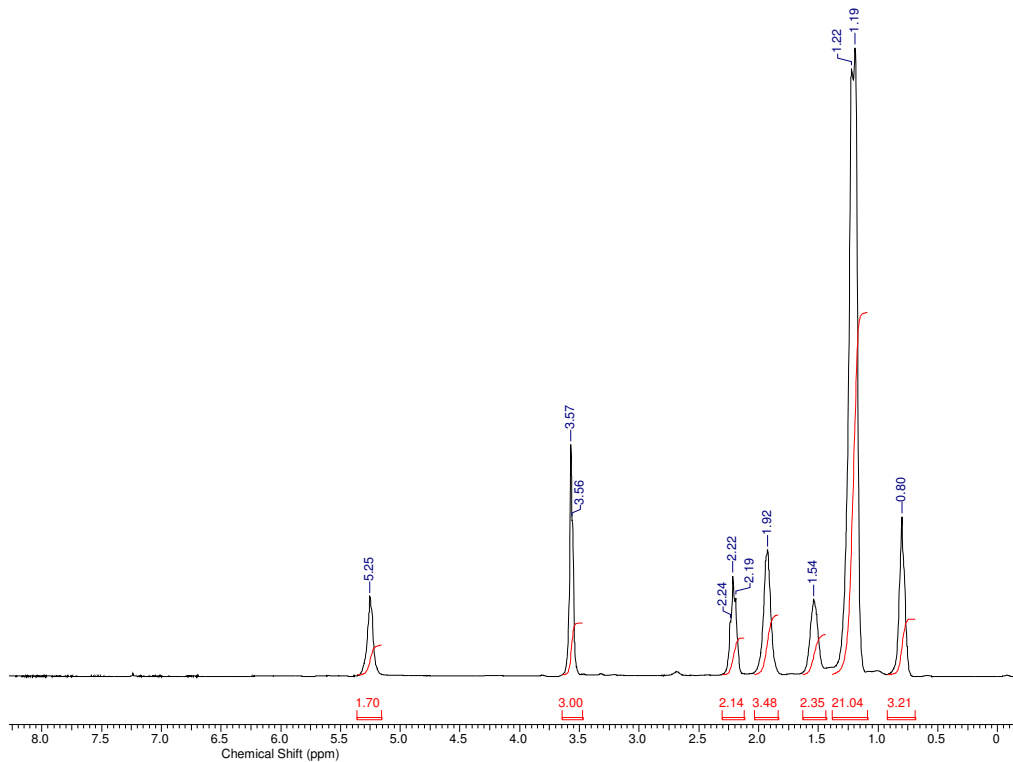
**Figura 9:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel obtido do ácido esteárico utilizando o método térmico.



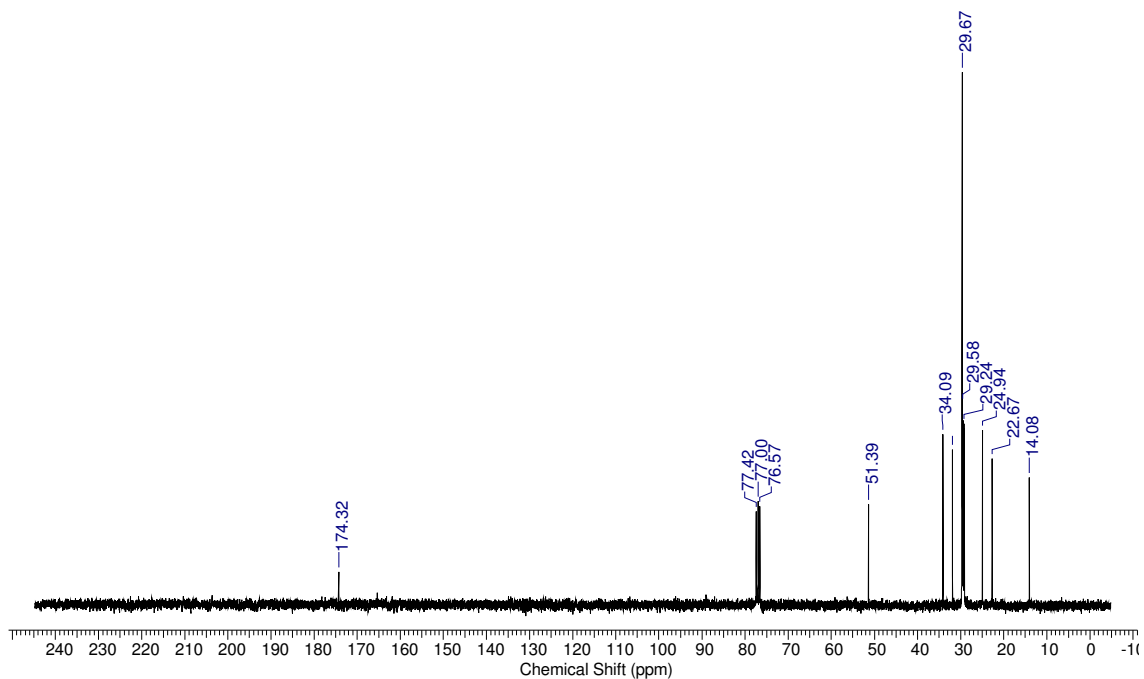
**Figura 10:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o método térmico.



**Figura 11:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel obtido do ácido esteárico utilizando o método térmico.



**Figura 12:** Espectro RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando micro-ondas.



**Figura 13:** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel do ácido esteárico e método ultrassom.

**Tabela 1:** Avaliação comparativa dos resultados com os diferentes métodos, condições de reação e ácidos graxos usados.

Ácidos/ Propriedades	Oleico			Esteárico		
	Micro	Ter.	Ultra.	Micro.	Ter.	Ultra.
Temperatura (°C)	65	65	25	65	65	25
Tempo de reação (min)	6	120	120	6	120	120
Rendimento (%)	52	33	30	22	22	20
Conversão (%) TG	92	92	85	90	90	90
Conversão (%) RMN H <sup>1</sup>	93	95	93	93	92	94

Ter = Térmico; Micro = Micro-ondas; Ultra = Ultrassom;

**Tabela 2:** Dados quantitativos do rendimento e da análise termogravimétrica dos ácidos oleico e esteárico e seus respectivos biodieseis.  $\Delta T$  = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa;  $T_{m\acute{a}x}$  = temperatura do pico da DTG;  $\Delta m_1$  = Perda de massa Biodiesel/Ácido graxo;  $\Delta m_2$  = Perda de massa de substâncias não identificadas.  $\eta$  = rendimento.

Método	Amostras	$\Delta T$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$\Delta m_1$ (%)	$\Delta m_2$ (%)
Ácidos	Ácido Oleico	185 – 302	266	98	2
	Ácido Esteárico	157 – 279	268	91	9
Térmico	Biodiesel Oleico	141- 259	241	80	8
	Biod. Estearico	145- 258	246	90	10
Microndas	Biodiesel Oleico	142- 269	241	92	8
	Biod. Esteárico.	142- 269	241	90	8
Ultrason	Biodiesel Oleico	144- 259	241	92	8
	Biod. Esteárico	121- 259	241	90	8