



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E**  
**BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**OBTENÇÃO DE BIODIESEL ADITIVADO VIA**  
**INTERESTERIFICAÇÃO INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (2,45**  
**GHZ) E ULTRASSOM (24 KHZ) A PARTIR DO ÓLEO DE**  
**BABAÇU**

**JONAS MIGUEL PRIEBE**

**CUIABÁ - MT**

**2025**

**JONAS MIGUEL PRIEBE**

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL ADITIVADO VIA  
INTERESTERIFICAÇÃO INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (2,45  
GHZ) E ULTRASSOM (24 KHZ) A PARTIR DO ÓLEO DE  
BABAÇU**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, Universidade Federal de Mato Grosso, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio  
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos

CUIABÁ - MT

FEVEREIRO / 2025

## FICHA CATALOGRÁFICA

### Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

P948o Priebe, Jonas Miguel.

Obtenção de biodiesel aditivado via interesterificação induzido por micro-ondas (2,45 ghz) e ultrassom (24 khz) a partir do óleo de babaçu. [recurso eletrônico] / Jonas Miguel Priebe. -- Dados eletrônicos (1 arquivo : 209 f., il. color., pdf). -- 2025.

Orientador: Evandro Luiz Dall'oglio.

Coorientador: Leonardo Gomes Vasconcelos.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Rede Bionorte, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia, Cuiabá, 2025.

Modo de acesso: World Wide Web: <https://ri.ufmt.br>.

Inclui bibliografia.

**JONAS MIGUEL PRIEBE**

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL ADITIVADO VIA  
INTERESTERIFICAÇÃO INDUZIDO POR MICRO-ONDAS (2,45  
GHZ) E ULTRASSOM (24 KHZ) A PARTIR DO ÓLEO DE  
BABAÇU**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de  
Doutorado do Programa de Pós-Graduação em  
Biodiversidade e Biotecnologia da Rede  
BIONORTE, Universidade Federal de Mato  
Grosso, como requisito parcial para a obtenção  
do Título de Doutor em Biodiversidade e  
Biotecnologia.

Aprovada em 28/02 2025/

**Banca examinadora**

Documento assinado digitalmente



**EVANDRO LUIZ DALL OGLIO**  
Data: 22/04/2025 19:49:45-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'oglio (Orientador)**  
**Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT**

Documento assinado digitalmente



**ANDRE LUIZ AGNES STEIN**  
Data: 23/04/2025 09:22:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. André Luiz Agnes Stein**  
**Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT**

---

**Prof. Dr. Eralci Moreira Terezio**  
**Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT**

Documento assinado digitalmente



**LUCAS CAMPOS CURCINO VIEIRA**  
Data: 23/04/2025 16:28:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Lucas Campos Curcino Vieira**  
**Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT**

---


**Prof. Dr. Evandson José dos Anjos Silva**  
**Universidade Estadual de Mato Grosso – UNEMAT**



## **TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO**

Eu, Jonas Miguel Priebe, ( ☒ ) autorizo ( ☐ ) não autorizo a publicação da versão final aprovada de minha tese de doutorado intitulada “Obtenção de biodiesel aditivado via interesterificação induzido por micro-ondas (2,45 ghz) e ultrassom (24 khz) a partir do óleo de babaçu” Portal do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – Rede BIONORTE (PPG-BIONORTE), bem como no repositório de Teses da CAPES ou junto à biblioteca da Instituição Certificadora.

Cuiabá/MT, 22 de abril de 2025

Documento assinado digitalmente  
 JONAS MIGUEL PRIEBE  
Data: 22/04/2025 13:26:52-0300  
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

---

Jonas Miguel Priebe

CPF: 047.893.539-07

RG: 3490166-3

## AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, por todos os desafios e oportunidades, pelo aperfeiçoamento contínuo, pelas conquistas e benevolência.

Aos meus pais Neiva Giongo Priebe e Orlindo Priebe (*in memoriam*), aos meus irmãos Jacks Patrick Priebe e Micheli Geovani Priebe e demais familiares pelo apoio incondicional, ensinamentos, carinho, compreensão, participação e dedicação durante toda a trajetória de vida;

Ao Adilson Divino dos Santos pela amizade, incentivo, paciência, colaboração e companheirismo. Ao Eduardo Gaspar Taques Filho, pelo auxílio nas dificuldades e colaboração em suprimir as dúvidas e dificuldades.

Aos meus Orientadores, Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio e Prof. Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos pela orientação, ensinamentos, correções, parcerias, considerações e empenho durante toda a trajetória acadêmica que compartilhamos. Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen pela vasta contribuição, instruções e ensinamentos;

Aos amigos e colegas da Central Analítica do Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais (CALPQPN) e do Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais (LPQPN), Jéssica, Rodrigo, Mariana pelos bons momentos compartilhados e pelas trocas de experiências e ensinamentos. Em especial, a Emanuel Rodrigues, Emily Ozório, Andressa Alves e Bruno Dantas que auxiliaram no desenvolvimento experimental deste projeto.

E aos professores do LPQPN: André, Tereza, Olivia, Lucas, pelo apoio, parceria, companheirismo e ajuda. Aos técnicos, Carlos, Richard e Maisa, pelo auxílio.

A todos os membros da banca;

Aos professores(as), secretária e as coordenações estadual e geral do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, pelos momentos partilhados, sem esmorecimento e contribuíram nessa caminhada.

Ao Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT, pela compreensão de possibilitar a realização deste, juntamente com os colegas de trabalho que apoiaram e incentivaram para a conclusão do mesmo.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso – FAPEMAT e FINEP pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O biodiesel é cada vez mais considerado uma alternativa ao combustível fóssil por ser renovável, biodegradável e viável para produção em massa. Para aumentar a conversão do biodiesel, reduzir custos e conter o excesso de glicerol no mercado, é apropriado aplicar um processo de interesterificação de óleo vegetal com ésteres carboxilatos. Reações de interesterificação assistida por micro-ondas, ultrassom e por aquecimento convencional utilizando óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila foram realizadas via catálise ácida para a produção de biodiesel e triacetina como aditivo. A busca pelo melhor catalisador foi realizada utilizando os ácidos sulfúrico, metanossulfônico, *p*-toluenossulfônico, fosfórico e acético. Para alcançar as condições ideais das reações, variou-se em termos de razão molar entre óleo de babaçu e acetato de etila (de 1:12 a 1:72), tipo e concentração de catalisador (0,5% a 3% p/p) em diferentes métodos de aquecimento. Sob irradiação de micro-ondas, os melhores resultados foram obtidos empregando acetato de etila (1:60) com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,0% p/p) que rendeu 91,1% de biodiesel e 18,3% de triacetina em 120 minutos, enquanto que usando CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H obteve-se 80,1% de biodiesel e 11,2% de triacetina no mesmo tempo de reação. Utilizando aquecimento convencional, obtiveram-se 76,6% de biodiesel e 11,7% de triacetina com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e 78,9% de biodiesel e 9,4% de triacetina com CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, nas mesmas condições reacionais explicitadas acima após 360 minutos. Quando realizadas as reações de interesterificação sob os efeitos de cavitação promovidos por ultrassom, os resultados mais significativos foram alcançados usando acetato de etila (1:60) com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,5% p/p) rendendo 95,4% de biodiesel, e um teor de 17,6% de triacetina em 180 minutos de reação, o que representa uma intensificação de 25,4% em relação ao aquecimento convencional. Verificou-se também que, sob os três modos de aquecimento estudados, a reatividade do acetato de alquila seguiu as tendências etil→metil→butil. Medidas das propriedades dielétricas na faixa de micro-ondas dos reagentes puros e suas misturas reacionais também foram feitas em função da frequência na faixa de 0,3 a 13 GHz. Elas permitem uma compreensão clara da interação entre o meio reacional e a irradiação das micro-ondas, que pode levar ao estabelecimento de condições ótimas. Assim, as vantagens alcançadas com o emprego desta metodologia são equivalentes às obtidas na produção de biodiesel através de reações de transesterificação catalisadas por ácido. Além disso, em vez de glicerol, produz simultaneamente triacetina, que como aditivo melhora a qualidade do biodiesel, promovendo a redução dos gases nocivos emitidos durante o processo de combustão. Isso contribui para minimizar o impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis.

**Palavra chaves:** Interesterificação; ultrassom; micro-ondas; propriedades dielétricas; triacetina; biodiesel.

## ABSTRACT

Biodiesel is increasingly considered an alternative to fossil fuel because it is renewable, biodegradable, and viable for mass production. To increase biodiesel yield, reduce costs, and contain excess glycerol on the market, it is appropriate to apply a vegetable oil interesterification process with carboxylate esters. Interesterification reactions assisted by microwaves, ultrasound, and conventional heating using babassu oil with methyl, ethyl, and butyl acetates were carried out via acid catalysis to produce biodiesel and triacetin as an additive. The search for the best catalyst was carried out using sulfuric, methanesulfonic, *p*-toluenesulfonic, phosphoric, and acetic acids. To achieve ideal reaction conditions, the molar ratio between babassu oil and ethyl acetate (from 1:12 to 1:72), type, and concentration of catalyst (0.5% to 3% w/w) were varied in different heating methods. Under microwave irradiation, the best results were obtained using ethyl acetate (1:60) with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.0% w/w) which yielded 91.1% biodiesel and 18.3% triacetin in 120 minutes, while using CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, 80.1% biodiesel and 11.2% triacetin were obtained in the same reaction time. Using conventional heating, 76.6% biodiesel and 11.7% triacetin were obtained with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 78.9% biodiesel and 9.4% triacetin with CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, under the same reaction conditions explained above after 360 minutes. When interesterification reactions were carried out under the cavitation effect promoted by ultrasound, the most significant results were achieved using ethyl acetate (1:60) with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.5% w/w) yielding 95.4% biodiesel and a content of 17.6% triacetin in 180 minutes of reaction, which represents an increase of 25.4% compared to conventional heating. It was also found that, under the three heating modes studied, the reactivity of alkyl acetate followed the ethyl→methyl→butyl trends. Measurements of the dielectric properties in the microwave range of pure reactants and their reaction mixtures were also made as a function of frequency in the range of 0.3 to 13 GHz. They allow a clear understanding of the interaction between the reaction medium and the irradiation of microwaves, which can lead to the establishment of optimal conditions. Thus, the advantages achieved with this methodology are equivalent to those obtained in the production of biodiesel through acid-catalyzed transesterification reactions. Furthermore, instead of glycerol, it simultaneously produces triacetin, which, as an additive, improves the quality of biodiesel, promoting the reduction of harmful gases emitted during the combustion process. This helps to minimize the environmental impact generated by the use of fossil fuels.

**Keywords:** Interesterification; ultrasound; microwave; dielectric properties; triacetin; biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Reações consecutivas na interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila (T: triglicerídeo; M: acetato de alquila; F: Éster alquílico de ácido graxo; MA: Monoacetinadiglicerídeo; DA: Diacetinamonoglicerídeo; TA: Triacetina) .....	27
<b>Figura 2</b> – Reações de hidrólise de acetato de alquila e triglicerídeos .....	29
<b>Figura 3</b> – Mecanismo reacional de esterificação não convencional entre ácidos graxos livres e acetato de alquila via catálise ácida .....	30
<b>Figura 4</b> – Retornando o glicerol bruto ao ciclo do combustível .....	34
<b>Figura 5</b> – Espectro eletromagnético .....	52
<b>Figura 6</b> – Interações dos materiais com as ondas eletromagnéticas .....	55
<b>Figura 7</b> – Propriedades dielétricas da água em função da temperatura e frequência .....	58
<b>Figura 8</b> – Espectro dielétrico da água ultrapura .....	59
<b>Figura 9</b> – Espectro de perda dielétrica da água ultrapura e solução aquosa de cloreto de sódio 0,5 mol L <sup>-1</sup> .....	61
<b>Figura 10</b> – Espectro da permissividade relativa de um sistema hipotético em função da frequência .....	62
<b>Figura 11</b> – Orientação das moléculas na presença e ausência de um campo estático .....	63
<b>Figura 12</b> – Orientação das moléculas de água na presença de um campo elétrico oscilante .....	64
<b>Figura 13</b> – Mecanismo de condução iônica de cargas na presença de um campo elétrico oscilante .....	66
<b>Figura 14</b> – Perfil de temperatura do etanol no aquecimento e resfriamento, quando realizado por irradiação de micro-ondas e banho de óleo .....	68
<b>Figura 15</b> – Gradiente de temperatura dos sistemas aquecidos por métodos convencional e por irradiação de micro-ondas. Escala de temperatura dada em Kelvin após 1 minuto de aquecimento .....	69
<b>Figura 16</b> – Diferença na energia livre de Gibbs nos métodos aquecimento por micro-ondas e convencional .....	71
<b>Figura 17</b> – Visão interna do magnetron .....	73
<b>Figura 18</b> – Visão Superior da Cavidade .....	75
<b>Figura 19</b> – Comparativo entre as cavidades ressonantes. Do lado esquerdo temos uma cavidade do tipo multimodo e do lado direito uma cavidade monomodo .....	76

<b>Figura 20</b> – Parâmetros de espalhamento de uma onda eletromagnética em uma linha de transmissão coaxial.....	<b>78</b>
<b>Figura 21</b> – Linha coaxial de terminal aberto.....	<b>79</b>
<b>Figura 22</b> – Faixa de frequência das ondas sonoras.....	<b>81</b>
<b>Figura 23</b> – A cavitação acústica e sua relação com os ciclos de rarefação e compressão da onda ultrassônica.....	<b>87</b>
<b>Figura 24</b> – Descrição gráfica do reator de micro-ondas utilizado para realização dos procedimentos experimentais .....	<b>98</b>
<b>Figura 25</b> – Sistema completo de aferição dielétrica. (A) Analisador de redes, (B) Cabo coaxial, (C) condensador, (D) Recalibrador Eletrônico, (E) Cella Reacional, (F) Agitador Mecânico, (G) Cella de Calibração, (H) Termômetro, (I) Bomba auxiliar do banho termostático da cela reacional, (J) Banho termostático da cela reacional, (K) Banho termostático da cela de calibração, (L) Plataforma elevatória das celas .....	<b>100</b>
<b>Figura 26</b> – Curva teórica e prática para a água, utilizando o modelo de Debye à 25°C.....	<b>112</b>
<b>Figura 27</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de castanha em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>114</b>
<b>Figura 28</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de soja em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>115</b>
<b>Figura 29</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de palma em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>115</b>
<b>Figura 30</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de babaçu em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>116</b>
<b>Figura 31</b> – Profundidade de penetração ( $D_p$ ) e tangente de perda ( $T_g \delta$ ) a 2,45 GHz para os triglicerídeos em função da temperatura.....	<b>117</b>
<b>Figura 32</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) do acetato de etila em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>119</b>
<b>Figura 33</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) do acetato de metila em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>119</b>
<b>Figura 34</b> – (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) do acetato de butila em função da frequência em várias temperaturas .....	<b>120</b>

<b>Figura 35</b> – Profundidade de penetração (Dp) e tangente de perda (Tg $\delta$ ) a 2,45 GHz para o acetato de alquila em função da temperatura .....	<b>121</b>
<b>Figura 36</b> – (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:12 e 0,5% (p/p) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Temperatura de reação: 71 °C	<b>123</b>
<b>Figura 37</b> – Tangente de perda (Tg $\delta$ ) e profundidade de penetração (Dp) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	<b>124</b>
<b>Figura 38</b> – Tangente de perda (Tg $\delta$ ) e profundidade de penetração (Dp) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e CH <sub>3</sub> COOH.....	<b>126</b>
<b>Figura 39</b> – Medida da temperatura reacional e a conversão de biodiesel na interesterificação (aquecimento MO) de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Potência de micro-ondas aplicada, P(W), em watts.....	<b>127</b>
<b>Figura 40</b> – Conversão para biodiesel na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila (MO e aquecimento convencional) usando diversas proporções molares de óleo para acetato e empregando 0,5% (p/p) de (a) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e (b) CH <sub>3</sub> COOH.....	<b>131</b>
<b>Figura 41</b> – Tangente de perda (Tg $\delta$ ) e profundidade de penetração (DP) a 2,45 GHz durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila na proporção molar óleo/acetato de 1:60 e diversas concentrações de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	<b>132</b>
<b>Figura 42</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila (MO e aquecimento convencional) utilizando diversas concentrações de ácido sulfúrico e proporção molar óleo/acetato de 1:60 .....	<b>134</b>
<b>Figura 43</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas proporções de potência de micro-ondas pela massa total da reação (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 75°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	<b>135</b>
<b>Figura 44</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando abundante relação potência de micro-ondas por massa total(P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 77°C é	

mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de $H_3PO_4$ .....	137
<b>Figura 45</b> – Conversão para biodiesel na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas relações entre potência de micro-ondas pela massa total (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 76°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de ácido acético.....	138
<b>Figura 46</b> – Tangente de perda ( $Tg \delta$ ) e profundidade de penetração (dp) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando razão molar óleo/acetato de 1:60 e 0,5% (p/p) de: $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ , $CH_3COOH$ , $CH_3SO_3H$ .....	139
<b>Figura 47</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando abundante relação potência de micro-ondas por massa (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 75°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de $CH_3SO_3H$ .....	140
<b>Figura 48</b> – Tangente de perda ( $Tg \delta$ ) e profundidade de penetração (DP) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de alquila na proporção molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de catalisadores. (a) $H_2SO_4$ e (b) $CH_3SO_3H$ .....	143
<b>Figura 49</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de $H_2SO_4$ . As conversões com aquecimento convencional nas respectivas temperaturas de reação também são mostradas. Relação potência/massa igual a 2,0 W/g.....	144
<b>Figura 50</b> – Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de $CH_3SO_3H$ . As conversões com aquecimento convencional nas respectivas temperaturas de reação também são mostradas. Relação potência/massa igual a 2,0 W/g.....	145
<b>Figura 51</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de $H_2SO_4$ . Potência do ultrassom aplicada foi de 320 W.....	150



<b>Figura 52</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas concentrações de ácido sulfúrico.....	<b>153</b>
<b>Figura 53</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom variando a potência ultrassônica .....	<b>155</b>
<b>Figura 54</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas temperaturas de reação .....	<b>157</b>
<b>Figura 55</b> – Conversão em biodiesel mais triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom empregando diferentes catalisadores ácidos .....	<b>159</b>
<b>Figura 56</b> – Conversão em triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom empregando diferentes catalisadores ácidos .....	<b>160</b>
<b>Figura 57</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila induzida por ultrassom .....	<b>163</b>
<b>Figura 58</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando aquecimento por US, MW e convencional .....	<b>165</b>
<b>Figura 59</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de metila empregando aquecimento US, MO e convencional .....	<b>166</b>
<b>Figura 60</b> – Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de butila empregando aquecimento por US, MO e convencional .....	<b>167</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dados de referência dos Reagentes para fins de cálculo .....	<b>104</b>
<b>Tabela 02</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça de acetato de etila sob indução de micro-ondas .....	<b>104</b>
<b>Tabela 03</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça dos acetatos de metila e butila sob indução de micro- ondas .....	<b>105</b>
<b>Tabela 04</b> – Dados das potências aplicadas para os diferentes ácidos e relações de potência/massa analisados .....	<b>105</b>
<b>Tabela 05</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça de acetato de etila sob condições de aquecimento convencional .....	<b>106</b>
<b>Tabela 06</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presença dos acetatos de metila e butila sob aquecimento convencional .....	<b>107</b>
<b>Tabela 07</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça de acetato de etila sob aplicação de ultrassom .....	<b>108</b>
<b>Tabela 08</b> – Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presença dos acetatos de metila e butila sob aplicação de ultrassom .....	<b>109</b>
<b>Tabela 09</b> – Conversões (biodiesel e triacetina) na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas proporções molares óleo/acetato e 0,5% (p/p) de $H_2SO_4$ , utilizando micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv.). As amostras foram coletadas aos 180 minutos (MO) e 240 minutos (Conv.) .....	<b>129</b>
<b>Tabela 10</b> – Conversões (biodiesel e triacetina) na interesterificação de óleo de babaçu com diferentes alquilacetatos empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (m/m) de catalisador utilizando micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv.) .....	<b>146</b>
<b>Tabela 11</b> – Viscosidade medida (centipoise, cP) das misturas de reação e conversões (%) para as diferentes proporções molares utilizadas .....	<b>151</b>

**Tabela 12** – Conversões para biodiesel (%) com catalisadores ácidos utilizando diferentes métodos. Condições de reação US: 50 °C, 2,5% de ácido; MO e Conv: 77 °C e 2,0% de ácido. Tempo de reação US e MO: 180 min. Tempo de reação Conv: 240 min  
.....**160**

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b><math>\mu\text{L/s}</math></b>	Micro litro por segundo
<b>AGL</b>	Ácidos Graxos Livres
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>BS</b>	British Standards
<b>CEN</b>	Comité Européen de Normatisation
<b>Conv</b>	Aquecimento convencional
<b>CG</b>	Cromatografia gasosa
<b>Dp</b>	Profundidade de penetração
<b>BS EN</b>	British Standards – European Standard
<b>FAME</b>	Ésteres metílicos de ácido graxo (fatty acid methyl esters)
<b>FAEE</b>	Ésteres etílicos de ácido graxo (fatty acid ethyl esters)
<b>FID</b>	Detector por ionização de chamas (Flame Ionization Detection)
<b><math>f_r</math></b>	Frequência de relaxação
<b>GEE</b>	Gases de efeito estufa
<b>GHZ</b>	Gigahertz
<b>IEC</b>	International Electrotechnical Commission
<b>INPM</b>	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
<b>kPa</b>	Quilo Pascal
<b>kW</b>	Quilowatts
<b>mb/d</b>	Mil barris por dia
<b>Mb/d</b>	Milhões de barris por dia
<b>mboe/d</b>	Mil barris de óleo equivalente por dia
<b>MHz</b>	MegaHertz
<b>MO</b>	Micro-ondas
<b>NPL</b>	Laboratório de referência em medidas dielétricas (National Physical Laboratory)
<b>P/M</b>	Potência aplicada dividida pela massa total
<b>p/p<sub>óleo</sub></b>	Peso de amostra pelo peso de óleo
<b>p/p<sub>T</sub></b>	Peso de amostra por peso total
<b>Rf</b>	Radiofrequência
<b>rpm</b>	Rotação por minuto

<b>TA –</b>	Triacetina
<b>Tg <math>\delta</math> –</b>	Tangente de perda
<b>THF–</b>	Tetraidrofurano
<b>US –</b>	Ultrassom
<b>W/G –</b>	Watts por grama
<b><math>\alpha</math> –</b>	Fator de atenuação
<b><math>\epsilon^*</math> –</b>	Permissividade relativa complexa
<b><math>\epsilon'</math> –</b>	Constante dielétrica ou permissividade
<b><math>\epsilon''</math> –</b>	Perda dielétrica ou fator de perda
<b><math>\epsilon_\infty</math> –</b>	Permissividade para alta frequência
<b><math>\epsilon_s</math> –</b>	Permissividade estática
<b><math>\tau_r</math> –</b>	Tempo de relaxação

## SUMÁRIO

<b>1.0 INTRODUÇÃO</b>	17
<b>1.1 OBJETIVO GERAL</b>	19
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	19
<b>2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	20
<b>2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS</b>	20
<b>2.2 BIODIESEL</b>	23
<b>2.2.1 Interesterificação</b>	25
2.2.1.1 Glicerol ou triacetina	31
<b>2.2.2 Matérias-primas lipídica</b>	36
2.2.2.1 Babaçu	39
<b>2.2.3 Catalisadores</b>	46
2.2.3.1 Catalisadores ácidos	47
2.2.3.2 Catalisadores alcalinos	48
2.2.3.3 Catalisadores enzimáticos	49
2.2.3.4 Processos supercríticos	50
<b>2.3 MICRO-ONDAS</b>	52
<b>2.3.1 Interação das micro-ondas com a matéria</b>	54
<b>2.3.2. Propriedades dielétricas</b>	56
2.3.2.1 Relaxação dielétrica	63
2.3.2.2 Condução iônica	66
2.3.2.3 Ressonância dielétrica	66
2.3.2.4 Perda por processos não-lineares	67
<b>2.3.3 Efeitos das micro-ondas</b>	67
2.3.3.1 Efeitos térmicos	67
2.3.3.2 Efeitos atérmicos ou não térmicos	70
<b>2.3.4 Reator de micro-ondas</b>	72
2.3.4.1 Fonte	72
2.3.4.2 Guia de onda	73
2.3.4.3 Acoplador	74
2.3.4.4 Sintonizador	74
2.3.4.5 Aplicador	75
<b>2.3.5 Determinação dos parâmetros dielétricos</b>	76
<b>2.4 ULTRASSOM</b>	79
<b>2.4.1 Cavitação acústica</b>	85
<b>2.4.2. Fatores que afetam a cavitação</b>	89
2.4.2.1 Frequência	89
2.4.2.2 Intensidade sonora	90
2.4.2.3 Viscosidade	90
2.4.2.4 Temperatura	91
2.4.2.5 Presença de gases e partículas	92
<b>2.4.3. Aplicação do Ultrassom</b>	92
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	96
<b>3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>	96
<b>3.1.1. Reagentes</b>	96
<b>3.1.2. Equipamentos</b>	96
3.1.2.1. Sistema reacional de Micro-ondas	97

	xv
3.1.2.2. Medidas das propriedades dielétricas .....	99
<b>3.2. METODOLOGIA</b> .....	101
<b>3.2.1. Medidas dielétricas</b> .....	101
3.2.1.1. Substâncias puras .....	102
3.2.1.2. Reações de interesterificação .....	103
<b>3.2.2. Síntese do biodiesel via interesterificação</b> .....	103
3.2.2.1. Reação com micro-ondas .....	103
3.2.2.2. Reações com aquecimento convencional .....	105
3.2.2.3. Reações com ultrassom .....	107
<b>3.2.3. Determinação da conversão por Cromatografia Gasosa</b> .....	109
3.2.3.1 Condições do método de injeção .....	110
3.2.3.2 Preparação das amostras .....	110
3.2.3.3 Fórmula de cálculo .....	110
<b>3.2.4. Medidas de viscosidade</b> .....	111
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	112
<b>4.1 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS REAGENTES</b> .....	113
4.1.2 Óleos vegetais .....	114
4.1.2 Acetatos de alquila .....	117
<b>4.2 REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO</b> .....	122
4.2.1 Micro-ondas .....	122
4.2.2 Ultrassom .....	148
<b>5.0 CONCLUSÕES</b> .....	169
<b>6.0 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	171
<b>APENDICE</b> .....	192
<b>ANEXO</b> .....	203

## 1.0 **INTRODUÇÃO**

Recentemente, o impacto climático causado pela utilização de combustíveis fósseis tornou-se cada vez mais severo, provocando graves adversidades para as populações nas mais diferentes regiões do mundo. Na verdade, os produtos à base de petróleo criam problemas ao meio ambiente em todo o mundo e muitas maneiras diferentes estão sendo exploradas atualmente para encontrar novas rotas sintéticas para combustíveis alternativos ecologicamente corretos, como o biodiesel.

O principal problema na produção de biodiesel por reação de transesterificação é decorrente da sua baixa lucratividade, em virtude do valor de venda estar próximo ao preço da matéria-prima, uma vez que o valor dos triglicerídeos refinados implica em valores significativos para o processo de produção. Além disso, o glicerol obtido como subproduto é de difícil comercialização devido à saturação no mercado, sendo normalmente gerido como um produto residual. No entanto, o glicerol pode ser convertido em um produto de maior valor agregado, o triacetato de glicerol (triacetina), cuja síntese é promovida a partir da acetilação do glicerol puro com acetato de metila via catálise ácida. Essa opção apresenta desvantagens, pois o glicerol deve ser primeiramente separado e purificado antes de ser convertido (GANDHI, et al., 2023; SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE, 2022).

Portanto, é vital para a sustentabilidade encontrar um propósito significativo para as grandes quantidades de glicerol bruto produzido, buscando maneiras novas e econômicas de aplicação. Como alternativa, alguns estudos estão sendo realizados para a produção de triacetina através de reações denominadas de interesterificação, que promovem a produção do triglicerídeo em biodiesel e triacetina simultaneamente. Demonstrando ser uma alternativa promissora, porque a mesma pode ser incluída na formulação do biodiesel como aditivo, evitando efeitos indesejáveis ou danos aos motores durante seu uso (CASAS, et al., 2010; DHAWAN, et al., 2021; SEDGHI, et al., 2022).

A palmeira babaçu (*Attalea speciosa*) é uma espécie endêmica da floresta amazônica, cujo óleo extraído das sementes é composto principalmente por ácidos graxos saturados, como os ácidos caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, além dos ácidos insaturados oleico e linoleico, caracterizados por fornecerem um biodiesel com melhor índice de cetano e maior estabilidade oxidativa, comparado



aos seus equivalentes insaturados (BAUER, et al., 2020; SANTOS, et al., 2013). Além disso, demonstra extraordinário potencial como fonte lipídica alternativa para a produção de biodiesel, por ser considerada matéria-prima de segunda geração, escapando às discussões relacionadas às culturas alimentícias, além de promover a variabilidade das fontes de petróleo na produção de biodiesel, a possibilidade de redução de custos das matérias-primas e implementar o seu cultivo em áreas pouco adequadas às práticas agrícolas e pecuárias (ANJOS, et al., 2021; PAIVA, et al., 2013).

Em detrimento da aplicação de aquecimento convencional para promover a interesterificação de óleos e gorduras e como forma de melhorar o processo reacional e minimizar o custo energético, podemos considerar o uso de outras formas de aquecimento, como as micro-ondas ou ultrassom, cujas vantagens já estão firmemente estabelecidas e a sua utilização tem sido cada vez maior. No entanto, tem-se como principal desafio a confecção de reatores específicos para se trabalhar com os diferentes meios requeridos pelas reações químicas. Sendo necessário um conhecimento abrangente sobre a propagação de ondas e seu regime de ressonância dentro das cavidades (MALEK, et al., 2023; MARQUES, 2020; MARTINEZ-GUERRA, GUDE, 2016).

Para isso, contamos com a expertise do Grupo de Pesquisa em Química de Produtos Naturais e Novas Metodologias Sintéticas em Química, da Universidade Federal de Mato Grosso, que vêm realizando estudos para obter uma melhor compreensão do fenômeno responsável pelos efeitos do uso dessas técnicas visando obter um uso menos randômico e com possibilidades de escalonamento de processos de uma forma eficiente, reprodutível e com controle dos principais parâmetros experimentais dos reatores, gerando tecnologia e processos verdes e sustentáveis.

Neste contexto, o presente trabalho visa à obtenção de biodiesel aditivado com triacetina, a partir da reação de interesterificação de óleos provenientes do babaçu, em meios reacionais induzidos por micro-ondas e ultrassom, visando o reaproveitamento da glicerina, na valorização da biomassa amazônica e na minimização dos danos ambientais causados pela destinação inadequada dos mesmos, uma vez que essa matéria-prima apresenta grande potencialidade para a geração de energia.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver processos/tecnologias para a produção de biodiesel aditivado via reações de interesterificação induzidas por micro-ondas (2,45 GHz) e ultrassom (24 kHz), utilizando óleo de babaçu.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar óleo de babaçu na obtenção de biodiesel aditivado (one-pot), visando a consolidação do desenvolvimento regional;
- Investigar as propriedades dielétricas entre 0,3 a 13,0 GHz dos constituintes puros e das misturas reacionais nas diferentes condições reacionais dos processos de interesterificação;
- Estudar a influência das propriedades dielétricas nos meios reacionais nos processos induzidos por micro-ondas (2,45GHz), visando a otimização do processo em escala piloto, quando comparado ao aquecimento convencional.
- Avaliar a interferência das mudanças nas condições reacionais (razão molar óleo: acetato de etila, concentração de catalisador, variação dos catalisadores, relação potência/massa e solvente), para a conversão de biodiesel aditivado promovidos em aquecimento convencional, micro-ondas e ultrassom.
- Definir as condições otimizadas das reações de interesterificação do óleo de babaçu, via catálise ácida induzidas por micro-ondas e ultrassom.
- Acompanhar as conversões das reações por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização de chama (CG- FID).

## **2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS**

Há várias décadas, a sociedade enfrenta grandes desafios diretamente relacionados ao modo de vida moderno, sendo a energia o fator mais significativo que influencia o sucesso econômico, o avanço social e o bem-estar humano de uma nação. Com efeito, o constante crescimento populacional e a demanda de energia, alinhados à escassez de recursos naturais, alimentos e água, combinados ao esgotamento dos combustíveis fósseis, são fatores preocupantes para as gerações futuras. Neste contexto, é necessário promover novas práticas para a construção de uma sociedade sustentável em termos de disponibilidade e segurança ambiental, sendo necessária a aplicação de esforços conjuntos e multidisciplinares para promover uma abordagem equilibrada ao desenvolvimento tecnológico ambientalmente amigável (KRISHNAN, et al., 2024; KHODADADI, et al., 2020).

A Agência Internacional de Energia (IEA) assume que a população mundial passará de 8 bilhões de pessoas em 2023 para 9,7 bilhões em 2050 (IEA; International Energy Agency, 2024). Esse aumento implica diretamente no crescimento da indústria e na demanda de transporte, ambos desempenhando um papel importante no consumo de energia e na crise ambiental (ESAN, et al., 2021; SINGH et al., 2020). Somente o setor de transporte, com uma estimativa de 1,5 bilhão de veículos, responde por cerca de 25% das emissões globais de gases de efeito estufa, que deverá aumentar para cerca de 50% se medidas drásticas não forem tomadas a partir da inclusão de outros setores que também contribuem para a crise ambiental (ESAN, et al., 2022; MUJTABA et al., 2020).

Contudo, a substituição total ou parcial dos combustíveis fósseis por combustíveis sustentáveis destinados para o transporte tornou-se crucial para o cumprimento das metas climáticas, uma vez que a redução das emissões de gases e partículas nocivas a partir do uso dos biocombustíveis já foi comprovada, bem como a redução dos efeitos adversos causados pelos petroquímicos à saúde, além de minimizar a degradação ambiental e o aquecimento global (KHODADADI et al., 2020). Contexto nos quais foram estabelecidas as metas do Acordo de Paris (aprovado por 196 países), a serem atingidas até 2025, com o propósito de manter o aumento da temperatura global

abaixo de 2°C em relação ao nível pré-industrial, com a perspectiva de que a bioenergia será responsável pela redução de 37% das emissões de CO<sub>2</sub> até 2025 e em 43% até 2030, com base nos níveis de 2005. Reconhecendo-se a necessidade de respostas eficazes e progressivas à ameaça urgente de alteração climática, a partir da redução das emissões e captura dos gases de efeito estufa, que apesar dos esforços obtiveram um aumento de 2,1% em 2023, superando o recorde estabelecido em 2022 (DAVENPORT, WAYTH, 2024; UNITED NATIONS (COP 21), 2015).

Segundo dados de 2020, o Brasil ocupa a 6ª posição entre os países mais emissores de gases de efeito estufa do planeta, com 3% do total mundial. O país fica atrás da China (26%), EUA (11%), Índia (7%), União Europeia (6%) e Rússia (3,8%), e quase empatado com a Indonésia (3%). As emissões brutas de GEE do Brasil foram de 2,3 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> carbônico equivalente (G<sub>T</sub>CO<sub>2</sub>e) em 2022, redução de 8% em relação ao ano anterior, quando emitiu 2,5 G<sub>T</sub>CO<sub>2</sub>e. Com as maiores contribuições sendo obtidas pelo desmatamento dos biomas (48%), nos setores agropecuário (27%), energético, que corresponde à produção de energia e transporte (18%) e os processos industriais (3%) (TSAI, et al., 2023).

Segundo o Decreto N° 11.902/2024, estabelece-se que os biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias, que podem ser empregadas diretamente ou por meio de alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, e substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL (Decreto N° 11.902), 2024a). Visando atender aos compromissos assumidos do Acordo de Paris, principalmente no que se refere à redução das emissões de GEE, o governo brasileiro propôs em 2017 a Política Nacional de Biocombustíveis (RENOVABIO), instituída pela Lei N° 13.576, que visa aumentar sua participação na matriz energética brasileira de 16% para 18% até 2030, pois desempenham um papel fundamental para atingir as metas estabelecidas (BRASIL, 2017; UNITED NATIONS (COP21), 2015).

O fomento para a implementação dos biocombustíveis na matriz energética mundial é fundamental para que as metas estabelecidas sejam atingidas, assim como para promover a diversificação energética de um país e o afastamento econômico dos combustíveis fósseis. No entanto, as fontes convencionais não renováveis e não sustentáveis (carvão mineral, metano, gás natural e petróleo) ainda têm sido vitais para

atender às demandas energéticas em escala mundial, com produção de 96 Mb/d, o que representa cerca de 80% da energia global. Mas sua participação está sendo gradualmente diminuída, uma vez que em 2011 sua representatividade era de 83%. Além disso, é projetado um aumento na capacidade ociosa na produção de petróleo em 8 Mb/d até 2030 em relação à produção atual e uma estimativa de redução no seu uso para 58% até 2050 (DAVENPORT, WAYTH, 2024; IEA; International Energy Agency, 2024; REN 21, 2023; SINGH, et al., 2024; WATTS, et al., 2018).

Entre 2013 e 2023, houve um aumento de 15% na demanda energética global, 40% disso sendo suprido por fontes de energias renováveis. Até 2035, a energia limpa atenderá 40% da demanda global, com uma prospecção de crescimento médio anual de 3%, podendo variar dependendo do estágio de desenvolvimento econômico e energético de cada país. A produção mundial de biocombustíveis cresceu mais de 8% em 2023, alcançando 116 bilhões de litros anuais, alavancada principalmente por Estados Unidos (75 mboe/d) e Brasil (65 mboe/d), sendo 54% de biogasolina e/ou etanol e 46% de biodiesel. Esses países, juntamente com a Europa, representam 3/4 de todos os biocombustíveis consumidos globalmente. Resultados expressivos obtidos pelo Brasil, em virtude do aumento na utilização dos biocombustíveis para geração de energia em 14,3% em 2023 em comparação ao ano anterior (DAVENPORT, WAYTH, 2024; IEA; International Energy Agency, 2024; REN 21, 2023).

Embora não haja uma data ou hora precisa para que as reservas de petróleo findem, porém, tal cenário requer atenção, não apenas para a provável escassez e suas alternativas para mitigá-la, mas especialmente para os problemas relacionados à segurança energética, considerando a probabilidade dos combustíveis se tornarem mais caros e menos acessíveis (DE OLIVEIRA, et al., 2017). A busca por energias renováveis para substituir os combustíveis petroquímicos está emergindo como parte das políticas de transição energética através da busca por práticas sustentáveis como forma de acelerar a agenda 2030 das Nações Unidas, promovendo melhorias na cadeia produtiva e fortalecimento dos biocombustíveis em escala global. O Brasil, por sua vez, tem considerado as biomassas como principais matérias-primas disponíveis para atender à demanda do transporte que ainda é altamente dependente do petróleo (GONÇALVES, et al., 2023; JULIO, et al., 2022).

Assim, a necessidade de desenvolver combustíveis alternativos que diminuam a dependência das fontes fósseis, ajudando a salvaguardar o meio ambiente de forma sustentável e criando oportunidades em diversos setores econômicos. O biodiesel tem um papel significativo dentro desta perspectiva, embora nunca substitua completamente o derivado petroquímico, mas existem outras razões para seu desenvolvimento, uma vez que já está estabelecido no mercado e apresenta um ciclo fechado do carbono, com redução de 75 a 83% das emissões de CO<sub>2</sub> quando comparado ao diesel, tornando-o um substituto vantajoso (TOPARE, et al., 2022).

## **2.2 BIODIESEL**

O biodiesel é comumente definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzido a partir de fontes biológicas renováveis ricas em lipídeos, como óleo vegetal refinado ou residual, gorduras animais e proveniente de algas, que podem substituir parcial ou totalmente os combustíveis fósseis (RIBEIRO, et al., 2017). Em virtude da indisponibilidade na aplicação de lipídeos diretamente nos motores diesel devido à alta viscosidade, se faz necessário converter os triglicerídeos em alquil ésteres. Reações de transesterificação de óleos vegetais e/ou esterificação dos ácidos graxos com metanol ou etanol utilizando catalisadores básicos e aquecimento convencional têm sido a principal rota sintética empregada comercialmente para a produção de biodiesel (CASAS, et al., 2011a; TRENTINI, et al., 2020).

O biodiesel pode ser utilizado tanto como substituto direto ao diesel convencional, quanto como aditivo miscível ao petroquímico, permitindo sua integração à engenharia do motor a diesel. Atualmente, seu uso tem sido cada vez mais incentivado pelos seus benefícios e propriedades únicas que ganharam muita atenção como uma alternativa confiável e sustentável ao diesel convencional, incluindo seus atributos de baixa emissão de compostos nocivos, renovabilidade, biodegradabilidade, maior índice de cetano (dependendo da matéria-prima), alto ponto de fulgor, excelente lubrificidade, baixa emissão dos compostos sulfurosos e aromáticos (DHAWAN, et al., 2021; ESAN, et al., 2021).

Levando em consideração todas as vantagens apresentadas e visando diminuir a dependência aos combustíveis fósseis, o governo do Brasil lançou, em 2004, o Programa Brasileiro de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que tinha como objetivo

a implementação, tanto técnica quanto econômica, da produção e consumo de biodiesel, com foco na inclusão produtiva de desenvolvimento rural sustentável, através da geração de emprego e renda, objetivando a integração da agricultura familiar no fornecimento de matéria-prima. Nesta perspectiva, entra em vigor a Medida Provisória N° 214 em 6 de dezembro de 2004, sancionada pela Lei 11.097 em janeiro de 2005, que torna o biodiesel parte da matriz energética brasileira, estabelecendo em 2% em volume o percentual mínimo de biodiesel na mistura ao diesel de petróleo (B2), tornando-se obrigatório a sua implementação em um prazo de 3 anos (BRASIL, 2005).

Desde então, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) tem regulado o percentual obrigatório de biodiesel adicionado, atualmente vigorado através da Resolução N° 08/2023, que determina em 14% (B14) o volume mínimo de biodiesel no óleo diesel que foi vendido ao consumidor final em todo o território durante o ano de 2024 (BRASIL, 2023b). Complementarmente, a Lei Combustível do Futuro (N° 14.993 /2024) estabelece como meta o aumento obrigatório no volume de biodiesel ao diesel em 1% ao ano, com estimativa de se comercializar o petroquímico com 20% (B20) de biocombustível até 2030 (BRASIL, 2024b). Tal perspectiva poderá estimular o melhor aproveitamento de triglicerídeos, promovendo a prospecção de novas biomassas e incentivando uma maior inclusão de sistemas agrícolas familiares e de comunidades tradicionais neste mercado, fortalecendo o manejo sustentável e a implementação de matérias-primas originárias de espécies nativas (ANJOS, et al., 2021).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a substituição de 1% em volume de diesel por biodiesel tem potencial de eliminar aproximadamente 540 milhões de litros ao ano do derivado de petróleo do mercado nacional. O Brasil possui uma capacidade instalada para a produção de biodiesel de 40 mil litros/dia, o que corresponde a 14,6 bilhões de litros de capacidade nominal anual. A produção em 2023 foi de 7,53 bilhões de litros/ano, representando 51% da sua capacidade, tendo um crescimento de 20,4% em relação ao ano anterior e 158% no período de 10 anos. O volume anual de glicerina resultante do processo de produção chegou a 645 milhões de litros, um crescimento de 122% em relação a 2013, que era de 290 milhões de litros. E a principal matéria-prima utilizada em 2023 continuou sendo a soja, com 69,2% (ANP - Anuário estatístico, 2023) .

Contudo, várias deficiências, como elevado custo da matéria-prima, baixa estabilidade oxidativa, menor conteúdo energético, maior emissão de NOx e piores propriedades de fluxo a frio (operabilidade em baixas temperaturas), podem ser atribuídas ao biodiesel em comparação ao diesel fóssil (ELIAS, et al., 2016; LEGGIERI, et al., 2018). Ademais, a etapa subsequente de purificação promovida através da lavagem com água, com o propósito de remover impurezas residuais de catalisador, álcool, vestígio de glicerol e seus intermediários não completamente convertidos, demanda um volume de 3 vezes a quantidade de biodiesel processado, requerendo tratamento de acordo com as legislações ambientais vigentes antes do descarte ou reuso (MARX, 2016).

Estudos recentes mostram que, apesar dos diversos benefícios deste biocombustível, infelizmente o consumo mundial de biodiesel tem sido limitado por dois fatores críticos. O custo de produção, onde os fatores como preço dos catalisadores, excesso de energia, processo de remoção dos catalisadores e purificação do biodiesel, representam entre 15 a 30% dos custos operacionais totais. O restante disso (85 a 70%) é proveniente do custo da matéria-prima refinada que se sobrepõe ao consumo de produtos alimentares, encarecendo o produto final para transesterificação catalisada por base, dificultando sua comercialização de forma competitiva com o diesel petroquímico. Nas economias avançadas, o custo do biodiesel é 1,5 a 3 vezes maior que o diesel. Além da redução significativa do preço de mercado da glicerina, que minimizava os impactos econômicos da produção (ESAN, et al., 2021).

Assim, uma abordagem alternativa tem sido estudada como uma alternativa promissora à transesterificação na produção de biodiesel, principalmente porque leva à formação de subprodutos valiosos, como a triacetina, em vez de glicerol, suprimindo gargalos e introduzindo novas oportunidades para expansão industrial em massa, a fim de reduzir os custos de produção.

### **2.2.1 Interesterificação**

A interesterificação é um processo que envolve a troca de ácidos graxos, realizada pelo intercâmbio de grupos acila intermolecular ou intramolecular à cadeia glicerídica. Para a produção de biodiesel, é uma versão modificada da transesterificação, a qual envolve a troca entre dois diferentes grupos ésteres, com a finalidade de obtenção



do alquil éster de ácido graxo, ou seja, os triglicerídeos reagem principalmente com as moléculas de acetato de alquila ou carbonato de dimetila, sendo convertidos em triacetina e biodiesel (CASAS, et al., 2013; DHAWAN, et al., 2021; LAZDOVICA, KAMPARS, 2020).

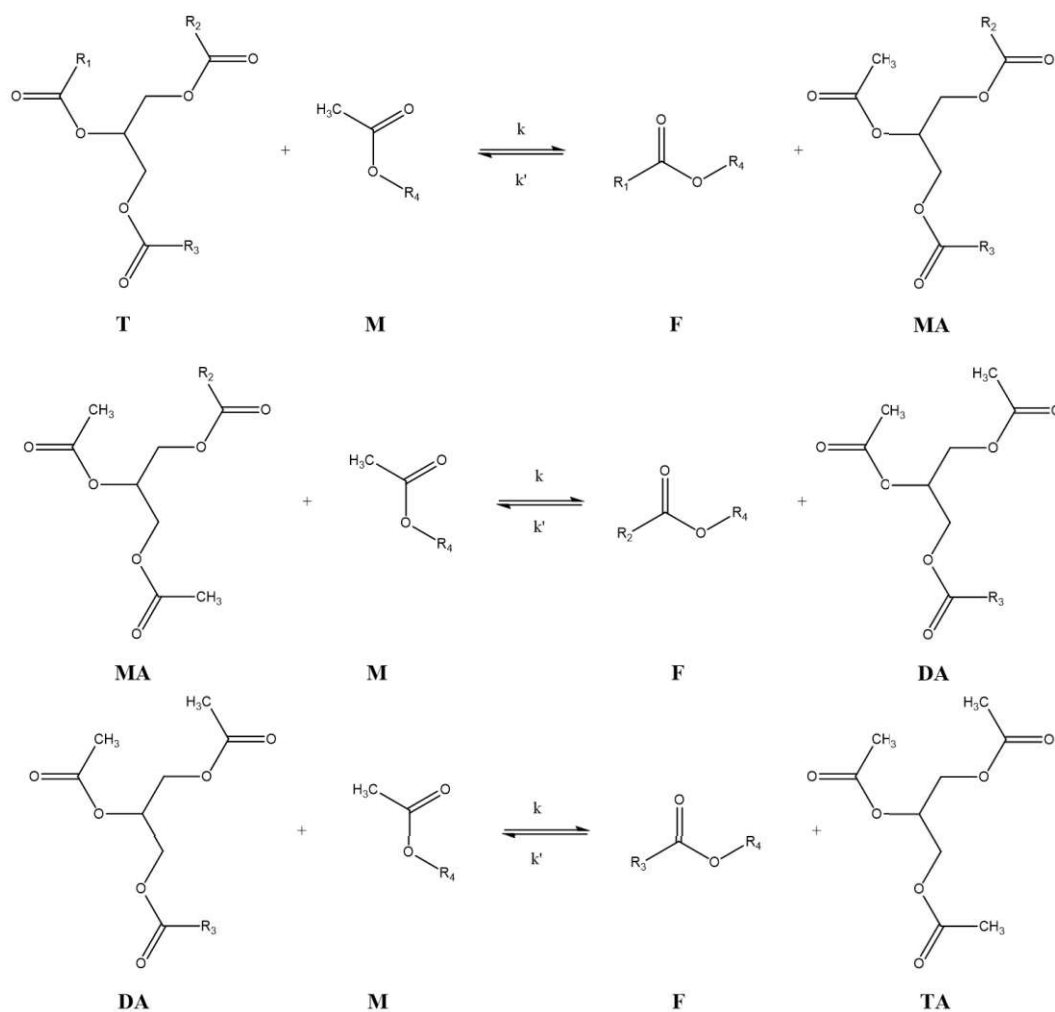
Os potenciais substitutos do álcool utilizados na transesterificação são acetatos e carbonatos de alquila de cadeia curta, como acetato de metila ou etila e carbonato de dimetila. Ao contrário dos álcoois, os ésteres alquílicos são perfeitamente miscíveis aos óleos, produzindo um sistema reacional monofásico, sem resistência à transferência de massa interfacial verificada nas reações de transesterificação. Entretanto, os acetatos de alquila são considerados como solventes apróticos fracamente polares, oferecendo assim uma menor reatividade comparado com os álcoois, resultando na necessidade de maior tempo reacional para atingir seu equilíbrio. No entanto, os promissores méritos ambientais e de sustentabilidade do processo superam em muito os deméritos da cinética de interesterificação lenta do processo, que pode ser superado por condições de processamento adequadas (WONG, et al., 2023).

O acetato de etila é considerado um candidato mais promissor que o metílico, pois produz biodiesel etílico que tem melhores características de segurança para manuseio devido ao ponto de fulgor mais elevado. Além disso, um átomo de carbono adicional diminui o ponto de turvação, aumenta o número de cetano (NC) e o poder calorífico do combustível. No entanto, a conversão é comparativamente menor devido à presença de cadeia alquílica mais longa, reduzindo a reatividade entre éster etílico e triglicerídeo (WONG, et al., 2023).

As matérias-primas contendo triglicerídeos reagem com o acetato de alquila na reação, conforme mostra a **Figura 1**. Essa reação é composta por três diferentes reações reversíveis e consecutivas, levando à formação do biodiesel e triacetina, perpassando pela presença de intermediário de menor valor agregado como monoacetinadiglicerídeo (MA) e diacetinamonoglicerídeo (DA), onde a última etapa é considerada como sendo a limitante. A reação geral possui uma estequiometria que, para cada molécula de triglicerídeo reagindo com três moléculas de acetato de alquila, três moléculas de ésteres alquílicos de ácidos graxos (F) e uma molécula de triacetina (TA) são formadas (CASAS, et al., 2011b; DHAWAN, et al., 2021).

Apesar da estequiometria reacional sugerir que são necessários 3 mols de acetato para cada mol de triglicerídeos (3:1), uma razão molar mais elevada se faz necessária para deslocar o equilíbrio para maior formação de produtos em virtude da elevada reversibilidade, conforme estudos apresentados por Casas e colaboradores (CASAS, 2013). Sendo observado que a concentração de triglicerídeos só desaparecerá em proporções superiores a 18:1, e para remover a monoacetinadiglicerídeos é necessária uma relação mínima de 50:1. Entretanto, a eliminação completa da diacetinamonoglicerídeos não foi alcançada mesmo em misturas acima de 100:1. Mas, devido aos intermediários apresentarem maiores pontos de ebulição, estes podem ser facilmente separados do biodiesel e triacetina por destilação a vácuo (CASAS, et al., 2011a).

**Figura 1.** Reações consecutivas na interesterificação de triglicerídeos com acetato de metila (T: triglicerídeo; M: acetato de alquila; F: Éster alquílico de ácido graxo; MA: Monoacetinadiglicerídeo; DA: Diacetinamonoglicerídeo; TA: Triacetina).



Fonte: (DHAWAN, et al., 2021)

Como a interesterificação é de natureza reversível, seguindo uma cinética de segunda ordem, um excesso de acetato de alquila é necessário para induzir baixas concentrações de triglicerídeos, com a finalidade de alterar o equilíbrio, favorecendo a formação dos produtos e inibindo a reação inversa do processo, tornando-a irreversível. Na verdade, estas reações são de pseudo segunda ordem, uma vez que o excesso de acetato desloca o equilíbrio para os produtos de acordo com o princípio de Le Châtelier, tornando assim a cinética dependente apenas da concentração de óleo e não da concentração de acetato. Ademais, as reações de interesterificação direta apresentam maiores energias de ativação que as inversas, indicando um caráter endotérmico, contudo um equilíbrio químico mais energético é obtido quando comparado à transesterificação para a conversão em biodiesel (BRONDANI, et al., 2020).

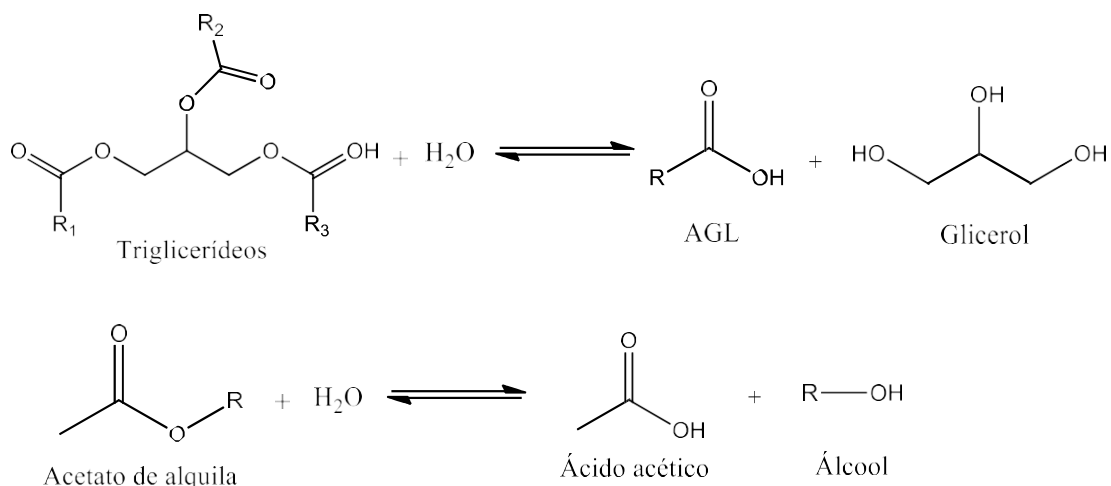
Em se tratando da interesterificação de triglicerídeos via catálise ácida, o mecanismo proposto sugere que uma etapa importante na produção de biodiesel é a interação do próton com o oxigênio carbonílico do éster. Sendo razoável assumir que quanto mais forte for o ácido, mais eficaz será o grau de protonação e consequentemente mais efetiva será a formação do produto. Logo, o estudo com catalisadores ácidos homogêneos demonstrou maior conversão de acordo com a sequência (ácido trifluormetanossulfônico>ácido sulfúrico>ácido metano sulfônico> ácido acético). Além disso, essa reação é baseada no intercâmbio dos grupos acila do solvente com os do triglicerídeo, sendo dependente da disponibilidade simultânea de um alcóxido nucleofílico e um grupo acetil eletrofílico (BATTISTEL, et al., 2011).

As altas concentrações do solvente/reagente podem compensar a elevada viscosidade causada pelas moléculas de triglicerídeo de cadeia longa, entretanto, existe um limite ao qual este excesso beneficia a conversão nos produtos. Ademais, outros parâmetros, como concentração de catalisador e razão molar ou mássica do triglicerídeo, podem apresentar efeito divergente pelo aumento na proporção molar entre os reagentes/catalisador, implicando na diluição do catalisador, promovendo um efeito inibitório para a cinética reacional, além de impactar economicamente nas etapas posteriores de recuperação do excesso adicionado (CASAS, et al., 2011a; WONG, et al., 2023).

A interesterificação na presença de umidade pode promover a hidrólise dos triglicerídeos em determinadas condições de catálise ácida, gerando ácidos graxos

livres, glicerol e ácido acético, conforme **Figura 2**. Após a hidrólise, uma esterificação subsequente ocorre entre os ácidos graxos livres e o álcool resultante, que permite a produção de biodiesel e água, bem como o ácido acético reage com o glicerol para produzir a triacetina e água (KHODADADI, et al., 2020).

**Figura 2.** Reações de hidrólise de acetato de alquila e triglicerídeos.



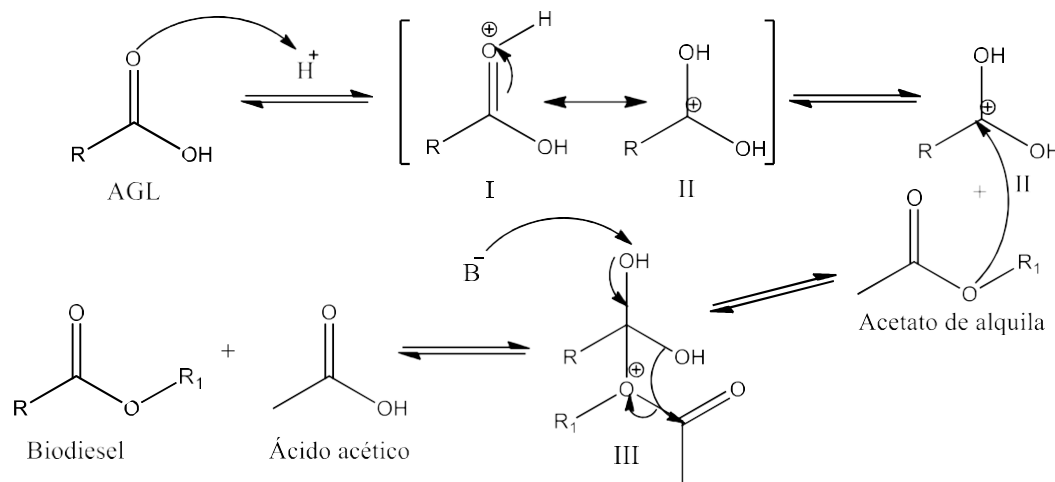
Fonte: (TRENTINI et al., 2020)

Quando estudada a influência da presença de umidade e AGL para metodologia reacional via catálise básica, geralmente apresentam-se efeitos negativos significativos devido à desativação do catalisador (CASAS, et al., 2011a). No entanto, alguns estudos têm demonstrado que, para condições específicas, a adição de água pode favorecer uma maior obtenção de biodiesel. Isso se dá porque a hidrólise é uma reação de equilíbrio, continuamente deslocada para a direita, pois o álcool formado tende a reagir via transesterificação muito mais rápido que a interesterificação, levando à obtenção de maiores conversões em menor tempo (INTERRANTE, et al., 2018; TRENTINI, et al., 2020). Para o caso estudado com sulfato férrico, o fenômeno foi explicado pela interação da água com o catalisador, que forma um sistema coloidal, levando a um complexo férrico hidratado que libera um próton após a hidrólise (TIAN, et al., 2018).

Para a matéria-prima com alto teor de ácidos graxos livres, a reação de esterificação ocorre simultaneamente com a interesterificação via catálise ácida, onde o acetato de alquila reage com o AGL presente, produzindo éster alquílico de ácido graxo e ácido acético (**Figura 3**), maximizando o uso da matéria-prima. O mecanismo de

esterificação não convencional proposto é iniciado com a protonação da carbonila do AGL e promove o deslocamento da nuvem eletrônica entre os dois átomos de oxigênio, dando origem aos intermediários I e II. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do acetato de alquila sob o carbocátion intermediário II, levando ao aparecimento de outro intermediário tetraédrico (III). Esse complexo se rearranja a partir da subsequente regeneração do catalisador e à formação das moléculas de biodiesel e ácido acético (BRONDANI, et al., 2020; ESAN, et al., 2021).

**Figura 3.** Mecanismo reacional de esterificação não convencional entre ácidos graxos livres e acetato de alquila via catálise ácida.



Fonte: (ESAN, et al., 2022)

A interesterificação de óleos vegetais com ésteres carboxilatos foi relatada usando catalisadores alcalinos (ABELNIECE, et al., 2022; KAMPARS, ALBENIECE, et al., 2019; KAMPARS, GRAVINS, et al., 2019; LAZDOVICA, et al., 2020), catalisadores heterogêneos (DHAWAN, et al., 2021; INTERRANTE, et al., 2018; SIMÕES, et al., 2020; TIAN, et al., 2018), bem como condições supercríticas (SIMÕES, et al., 2020; SUPANG, et al., 2022; VERNIER, et al., 2022). Apesar das condições supercríticas eliminarem potencialmente a necessidade de catalisadores, essas reações necessitam de altas temperaturas e pressões que exigem energia significativa, levando potencialmente à degradação do produto (BRONDANI, et al., 2020; GOEMBIRA, SAKA, 2013-2015). Vários catalisadores heterogêneos têm mostrado boa atividade na interesterificação de óleos comestíveis e resíduos de cozimento heterogêneos (DHAWAN, et al., 2021; INTERRANTE, et al., 2018; SIMÕES, et al., 2020; TIAN, et al., 2018), embora exijam temperaturas mais elevadas e tempos de reação mais longos.

Em relação à catálise homogênea, estudos anteriores de Battistel e colaboradores mostraram que a interesterificação catalisada alcalina resulta em taxas de reação rápidas e temperaturas mais baixas quando comparada à catálise ácida, que requer tempos de reação mais longos e temperaturas mais altas (BATTISTEL, et al., 2011). Casas e colaboradores relataram o processo de interesterificação do óleo de girassol com vários acetatos de alquila, destacando que os catalisadores mais ativos são os alcóxidos de metais alcalinos (CASAS, et al., 2011b). Sustere e colaboradores estudaram a influência dos acetatos de alquila na reação de interesterificação do óleo de colza utilizando solução de metóxido em metanol, constatando que a reatividade dos acetatos diminui na seguinte ordem: metil → etil → propil → isopropil (SUSTERE, et al., 2016). Mais recentemente, Kampars e colaboradores descobriram que o catalisador tert-BuOK/THF exibe alta atividade e é altamente adequado para interesterificação com acetato de metila de óleo de colza (KAMPARS, ABELNIECE, et al., 2019; KAMPARS, et al., 2020; KAMPARS, GRAVINS, et al., 2019).

Uma desvantagem do atual cenário promissor está quanto aos custos da produção via transesterificação para obtenção do biodiesel, que não são competitivos quando comparados ao petrodiesel (MONTEIRO, et al., 2018). Sendo necessário, a modificação do método convencional é, portanto, importante para atender à demanda energética futura sem comprometer a necessidade energética atual. O potencial econômico benéfico associado ao uso do acetato de metila para a produção de biodiesel em oposição ao metanol convencional é a geração do subproduto mais valioso, a triacetina (DOUGHER, et al., 2023).

#### 2.2.1.1 Glicerol ou triacetina

A expansão da indústria de biodiesel foi acompanhada pela ampliação da produção global de glicerol (aproximadamente 10% p/p<sub>T</sub>). Uma vez que a produção mundial de glicerol bruto saltou de 0,5 GL em 2003 para 4,5 GL em 2020. O excesso de produção afetou negativamente seu preço, levando a reduzir os valores vendidos do glicerol de alta pureza que eram entre US\$ 0,60 a US\$ 0,91 por litro, passando para apenas entre US\$ 0,09 a US\$ 0,20 por litro no mesmo período, colocando em risco a viabilidade econômica do processo produtivo deste biocombustível via

transesterificação, a fim de manter o preço competitivo frente ao diesel petroquímico (MEDEIROS, et al., 2018; SEDGHI, et al., 2022).

A fração de glicerol bruto proveniente das reações de transesterificação na produção do biodiesel é uma solução contendo cerca de 70 a 80% de glicerina, misturada homogeneamente com água, catalisador, saponificantes, ácidos graxos, sais e álcool, apresentando uma coloração escurecida, e os teores de impurezas dependerão das etapas de pré-purificação aplicadas aos biodiesel, o que poderá tornar o processo de purificação complexo e economicamente pouco atrativo. A principal tecnologia aplicada para purificar o glicerol bruto é a destilação a vácuo, obtendo um produto com grau de pureza entre 96 a 99,5%, sendo esta concentração exigida pelas principais indústrias consumidoras (MONTEIRO, et al., 2018; SEDGHI, et al., 2022).

Este subproduto, quando purificado, torna-se uma matéria-prima renovável e versátil, podendo ser utilizada amplamente na indústria como umectante, antioxidante, emulsionante, estabilizante, sequestrante, adoçante, conservante e solvente, aplicado principalmente em alimentos, explosivos, ração, fármacos, produtos de uso pessoal, resinas, detergentes, tabaco, papel, adesivos, têxtil, além de servir como produto de transformação para diversos precursores de aplicação na indústria química para geração de polímeros, medicamentos, combustível, entre outros. A possibilidade de sua aplicação dentro desses diversos segmentos só é possível devido às propriedades físico-químicas que incluem baixa volatilidade, higroscopicidade, efeito plastificante, promoção de maciez e flexibilidade, solubilidade, miscibilidade, compatibilidade com ampla variedade de materiais, estabilidade, viscosidade, atóxico, emoliente e propriedades anticongelantes (MONTEIRO, et al., 2018; SEDGHI, et al., 2022; SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE, 2022).

Além disso, a grande diversidade de aplicações também se deve à variedade de reações químicas que podem ser usadas com o glicerol para convertê-lo em precursores sintéticos e/ou matéria-prima de maior valor agregado, possibilitando sua inserção em diversas áreas (FILHO, et al., 2022; PRIEBE, et al., 2023). O glicerol também pode ser uma plataforma valiosa em vários processos para produzir um amplo espectro de produtos químicos (Propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, poliglicerol, acroleína, polióis, resinas acrílicas, os ácidos glicérico, láctico, cítrico, succínico, e

propiônico, etanol, metanol, carbonato de glicerol, epiclорidrina, biohidrogênio, biogás, aditivos e gás de síntese (MONTEIRO, et al., 2018; SEDGHI, et al., 2022).

Embora exista uma ampla gama e potencialidade para o uso do glicerol, o impulso gerado pela indústria do biodiesel via transesterificação, que se tornou a maior fonte de oferta de glicerol global, não pode ser totalmente absorvido pela indústria consumidora. Assim, o glicerol, que deveria tornar o processo de produção do biodiesel mais lucrativo, acabou se tornando um problema devido à alta demanda com baixo valor agregado, que inibe a sustentabilidade futura do processo devido ao alto custo envolvido no processo de purificação. E sua aplicação na degradação térmica direta em motores de combustão interna não é recomendada devido a questões técnicas desfavoráveis (menor poder calorífico, maior viscosidade, dificultando a pulverização do fluxo, o bombeamento e a estabilidade da chama e maior temperatura de ignição), além de gerar produtos tóxicos, como acroleína (prop-2-en-1-al), um aldeído insaturado que causa riscos à saúde humana (GANDHI, et al., 2023; MONTEIRO, et al., 2018).

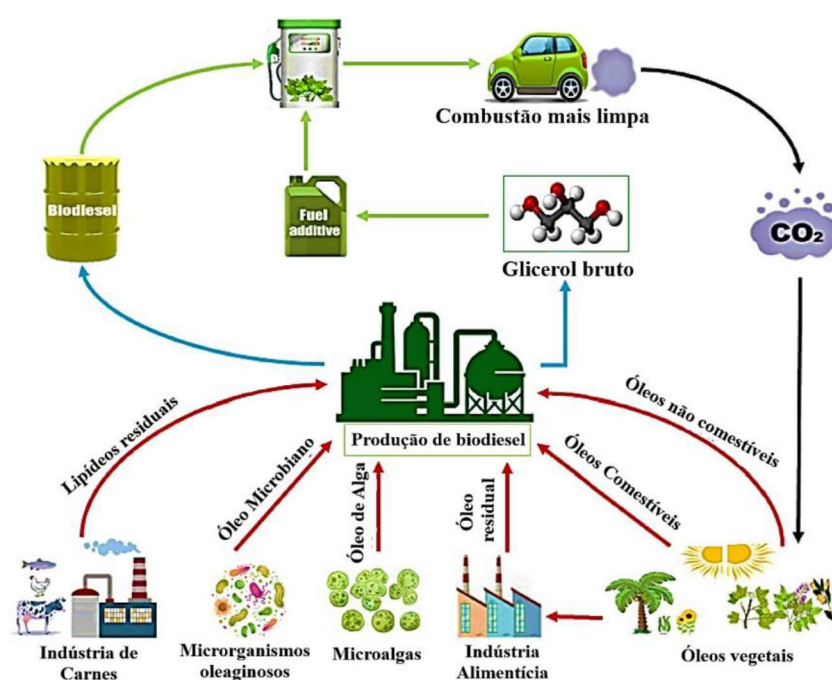
Portanto, encontrar novas destinações é muito importante para garantir a sustentabilidade da produção, caso contrário, poderá se tornar uma barreira ao aumento da produção e ameaçar os ganhos ambientais da substituição dos combustíveis fósseis por recursos renováveis. Infelizmente, uma grande parte do excedente gerado é descartada imprudentemente no meio ambiente, impactando nas atividades reprodutivas dos animais aquáticos e ofuscando seus benefícios. Assim, devido aos problemas adicionais referentes à destinação deste subproduto, muitos estudos têm buscado processos alternativos para que a produção de biodiesel não produza o glicerol, transformando-o em produtos de maior valor agregado, para impulsionar o processo de produção, aumentar a conversão e diminuir os problemas de purificação, tornando o processo de produção mais econômico (GANDHI, et al., 2023; SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE, 2022).

Uma via de aplicação promissora é retornar o glicerol ao ciclo do combustível, convertendo-o em combustível ou aditivo (**Figura 4**). Assim, o conteúdo energético do glicerol poderá ser recuperado, e as emissões prejudiciais de escape dos motores podem ser substancialmente mitigadas (SEDGHI, et al., 2022). Nesse sentido, a triacetina (o nome comum dado ao triacetato de glicerina ou 2,3-diacetiloxipropil acetato) é um aditivo em potencial na substituição dos atuais derivados de petróleo, sendo



economicamente mais valioso que o glicerol, apresentando aplicações em diversas indústrias como agente antidetonante em derivados petroquímicos, agentes gelatinizantes em polímeros e explosivos, umectante na indústria alimentícia e farmacêutica, plastificante na produção de filtros para cigarro, cosméticos e moldagem de plásticos, além de serem inseridos no tabaco. Ainda tem a vantagem de poder ser adicionada à formulação do biodiesel devido à sua solubilidade mútua, tornando as medidas de segregação a jusante desnecessárias (DHAWAN, et al., 2021; VREEKE, et al., 2018).

**Figura 4.** Retornando o glicerol bruto ao ciclo do combustível.



Fonte: (SEDGHI, et al., 2022)

A triacetina é geralmente obtida a partir do glicerol refinado através das reações de esterificação com ácido acético ou transesterificação com acetatos de alquila (MALAIKA, et al., 2021; PRIEBE, et al., 2023; SEDGHI, et al., 2022). Entretanto, esse processo requer o isolamento e/ou purificação do glicerol bruto obtido da síntese do biodiesel. Como resultado, esses dois processos são realizados separadamente, independentemente e consecutivamente. Mas a interesterificação visa obter os produtos em apenas um sistema reacional, sem a necessidade de separar intermediários (síntese *one-pot*), a fim de minimizar recursos e tempo para a realização do processo, reduzindo

os custos operacionais da produção de biodiesel e na compra dos aditivos implementados aos combustíveis, além de implementar lucratividade em virtude das suas inúmeras aplicações (MARX, 2016; SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE, 2022).

A utilização industrial da triacetina requer um produto de alta pureza, embora o preço de venda seja elevado. No entanto, esse mercado é maduro e a demanda é facilmente suprimida. Um aumento na produção via interesterificação pode levar à saturação do mercado, similar ao que aconteceu com glicerol. Mas é possível incluir a triacetina na formulação do biodiesel devido à sua solubilidade, aumentando a quantidade obtida deste biocombustível no processo (MUFRODI, et al., 2018). Estudos recentes mostraram que tanto a triacetina como as diacetinas podem ser adicionadas diretamente na formulação de diesel e biodiesel em até 10% em peso, sem detrimento da qualidade do combustível ou nas características de combustão do motor, satisfazendo os padrões de qualidade estabelecidos pela EN 14214. No entanto, não há qualquer restrição de acordo com ASTM D6451 para quantidade até 20% em peso (CASAS, et al., 2010; DHAWAN, et al., 2021).

Uma desvantagem do biodiesel frente ao diesel é seu desempenho relativamente fraco nas propriedades de fluxo a frio, que reduz sua viabilidade como biocombustível confiável, especialmente para aplicação em transporte, que pode causar nucleação para formação de cristais e a solidificação dos ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados, promovendo o entupimento da tubulação e filtros de motor. Este problema pode ser minimizado realizando uma seleção adequada de múltiplas fontes de matéria-prima que possuem alto teor de ácidos graxos de cadeia curta e/ou insaturados, o que diminui a temperatura de nucleação/atomização, ou a utilização de aditivos projetados para modificar a estrutura cristalina de modo a alterar o tamanho do cristal ou impedir a nucleação, aglomeração e/ou adesão cristal-cristal (ELIAS, et al., 2016).

Além disso, a triacetina tem sido testada como um excelente aditivo oxigenado para o biodiesel, o que torna desnecessária a separação do biodiesel após a conclusão da reação, eliminando assim o custo de separação e dando origem ao produto chamado biodiesel combustível ou biodiesel aditivado. Demonstrou-se que melhora a qualidade do biodiesel quanto a promover melhores propriedades de fluxo a frio (ponto de fluidez, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de névoa ou turvação), estabilidade

oxidativa, reduzindo as emissões de escape e a detonação do motor (AGHBASHLO, et al., 2019; CASAS, et al., 2010; WONG, et al., 2023).

Resultados também demonstram que o uso de combustíveis com aditivos oxigenados à base de triacetato de glicerina melhora a eficiência térmica em aproximadamente 10%, levando a menores perdas de energia de combustão (ODIBI, et al., 2019). Por outro lado, pode reduzir o índice de cetano, o ponto de fulgor, aumenta a viscosidade cinemática e a densidade do combustível, impactando na capacidade calorífica (CASAS, 2013; KALYANI, et al., 2023).

Akbarian e colaboradores estudaram as misturas binárias diesel/biodiesel com adição de triacetina, e observaram reduções significativas nas emissões de óxidos de nitrogênio, material particulado, monóxido e dióxido de carbono (36%, 85%, 80% e 8%, respectivamente) nas proporções B20T3 e B5T5 em comparação com o diesel puro, concluindo que o uso de biodiesel e aditivos pode ser uma importante solução na redução de emissões dos motores (AKBARIAN, NAJAFI, 2019). Análises físico-químicas do biodiesel misturado com triacetina também mostram valores de viscosidade, ponto de fulgor, teor de água, densidade e número de acidez de acordo com os padrões internacionais atuais. Análises de emissões gasosas do biodiesel misturado mostraram redução significativa de emissão de CO (50%), CO<sub>2</sub> (25%) e redução de 30% em hidrocarbonetos não queimados (UBHC) e 50% de emissões de NO<sub>x</sub>. Os melhores valores foram observados nas amostras contendo 5 e 10% de triacetina (PRIEBE et al., 2023).

Assim, devido à alta aplicabilidade e benefícios demonstrados no uso da triacetina, a produção do biodiesel via rota do acetato demonstra ser uma alternativa promissora para a transesterificação e a produção excessiva de glicerol.

### **2.2.2 Matérias-primas lipídicas**

O biodiesel tem a mesma origem básica, a conversão fotossintética da energia solar em energia química, resultando direta ou indiretamente nas matérias-primas (óleos e gorduras comestíveis e não comestíveis) que são quimicamente modificadas, com elevadas conversões, para a obtenção do combustível (SINGH, et al., 2020; TOPARE, et al., 2022). Um grande desafio tem sido o alto custo das fontes oleaginosas, que representam cerca de 70% a 85% do custo total de produção, e os esforços estão em

garantir a melhor relação custo-eficiência do processo, empregando matéria-prima barata (ESAN, et al., 2021). Dentre os principais critérios que levam à escolha da matéria-prima, estão o baixo custo de produção, aliado à alta produtividade de triglicerídeos, vocação agrícola de cada região, quantidade de impurezas, que resultará ou não em processamentos adicionais, e a relação harmoniosa entre as indústrias alimentícias e de combustíveis, fatores estes que levam ao aumento dos preços (TOPARE, et al., 2022).

Ademais, a maioria dos óleos contém substâncias com alto teor de goma, especialmente na forma de lipóide A (os fosfatídeos hidratáveis) e lipóide B (os fosfatídeos não hidratáveis), ceras e outras impurezas. A existência de goma é desfavorável, pois pode diminuir a velocidade de reação que, conseqüentemente, reduz a conversão em biodiesel. Ao nível industrial, esta condição conduz a uma desvantagem econômica. Além disso, a presença de compostos de fósforo pode gerar a deposição de partículas de carbono no motor diesel, o que causa entupimento do filtro, linha e injetores do motor, além de reduzir o seu desempenho. Assim, um processo de degomagem é essencial como etapa de pré-tratamento das matérias-primas do biodiesel com alto teor de impurezas (KUSUMANINGTYAS, et al., 2022).

O biodiesel é geralmente categorizado de acordo com a origem da matéria-prima empregada. Os denominados de primeira geração são obtidos a partir de óleos vegetais comestíveis convencionais como óleo de palma (ANSORI, MAHFUD, 2022), óleo de soja (DHAWAN, et al., 2021; VISIOLI, et al., 2023), óleo de canola (MAKAREVICIENE, et al., 2022), óleo de girassol (CASAS, et al., 2013) e óleo de semente de algodão (MEDEIROS, et al., 2018), entre outros. A tendência para os próximos anos está em promover o aumento da produção de biodiesel, e cada país utilizará suas matérias-primas primárias, baseadas na disponibilidade da cultura, nos procedimentos de conversão relativamente fáceis e na abundância produtiva. Como exemplo disso, temos os EUA e o Brasil aplicando a soja, Malásia e Indonésia o óleo de palma, Nigéria a thopha curca, enquanto os europeus utilizam óleo de canola ou milho (BABADI, et al., 2022; MOHIDDIN, et al., 2021).

Conforme já explicitado, a soja é a biomassa predominante da cadeia produtiva do biodiesel brasileiro, principalmente porque atende a critérios essenciais no atendimento da demanda de produção, como estrutura tecnológica, escala de produção

e logística de comercialização altamente desenvolvidas. Entretanto, devido à sua ampla biodiversidade e capacidade de produção de grãos, uma variedade de oleaginosas (palma, milho, amendoim, girassol, babaçu, algodão) vem aumentando gradativamente sua participação no processo de obtenção do biodiesel. Fator relevante, pois objetiva-se reduzir custos a partir da minimização dos impactos relativos à dependência da soja, por meio da diversificação da matriz energética, e a necessidade de fomentar o uso de espécies regionais por meio da otimização logística entre os mercados (ANJOS, et al., 2021; GONÇALVES, et al., 2023).

Além disso, a produção de biodiesel a partir dessas matérias-primas está enfrentando severas críticas devido à possível escassez de óleos vegetais comestíveis para consumo humano, implicando em inseguranças alimentares globais, e consequente aumento de seus preços, uma vez que grande parte do biodiesel produzido vem de fontes de primeira geração, sofrendo com restrições em diversos países. Por exemplo, em 2015, cerca de 70% do biodiesel produzido mundialmente foi a partir de óleos vegetais comestíveis (ESAN, et al., 2021, 2022; NAYLOR; HIGGINS, 2018).

As deficiências associadas ao óleo vegetal comestível desencadearam a busca por fontes não alimentares para a produção de biodiesel, com a esperança de melhorar o custo de produção através de fontes mais baratas, pois não estão em conflito com as principais cadeias produtivas. Exemplos comuns de matérias-primas não comestíveis utilizadas na produção de biodiesel incluem óleo de *Jatropha curcas* (KUSUMANINGTYAS, et al., 2016), óleo de semente de seringueira (BOKHARI, et al., 2017), óleo de *Madhwa* (GANDHI, et al., 2023), óleo de *Karanja* (INAM, et al., 2022; KASHYAP, et al., 2019b), óleo de nim, óleo de semente de nabo forrageiro (STEVANATO, et al., 2023), óleo de *Crambe* (MELLO, et al., 2020), óleo de semente de *Calophyllum inophyllum* (KUSUMANINGTYAS, et al., 2022), óleo de babaçu (DE OLIVEIRA, et al., 2020; PAIVA, et al., 2013; SINGH, et al., 2020) e o biodiesel produzido é denominado como segunda geração biodiesel (ESAN, et al., 2021; MOHIDDIN, et al., 2021).

O uso destas matérias-primas não comestíveis obteve benefícios óbvios quando comparados aos comestíveis, mas ainda enfrenta os desafios da disponibilidade de terras para cultivos em larga escala, o que gera conflitos agrícolas (MAHLIA, et al., 2020). Apesar destas plantas oleaginosas serem cultivadas na sua grande maioria, em

seu habitat natural, possuem produtividade por área significativamente inferior aos apresentados pelas matérias-primas usados na produção de biodiesel de primeira geração, além de demonstrar maior dificuldade no manejo, impactando no aumento dos custos de produção (MOHIDDIN, et al., 2021; PYDIMALLA, et al., 2023).

Nesse sentido, a produção de biodiesel de terceira geração (biomassa de algas e microalgas e residuais) foi iniciada para encontrar uma solução duradoura para os desafios enfrentados com o biodiesel de primeira e segunda geração. Elas foram relatadas para terem vantagens de conversões mais elevadas do que os óleos vegetais (contendo 70 a 80% de óleo), alta taxa de crescimento, menores emissões de gases de efeito estufa e influência insignificante sobre os alimentos e a terra. Mas a matéria-prima das microalgas também tem sido associada a seus desafios, que incluem a necessidade de luz solar para crescer, capital intensivo, extração demorada para obtenção do óleo, necessidade de pré-tratamento e a dependência de produtos fósseis nas etapas de produção, levantando preocupações ambientais inerentes, além da elevada concentração de ácidos graxos insaturados (PATIL, et al., 2017; PYDIMALLA, et al., 2023; SINGH, et al., 2024).

Fator preocupante, pois as propriedades do biodiesel estão diretamente relacionadas ao perfil de ácido graxo da matéria-prima. Assim, modificações nas propriedades físico-químicas do biocombustível, a fim de garantir a compatibilidade com os padrões de qualidade, podem ser alcançadas através das mudanças na composição dos ácidos graxos, a partir de misturas em diferentes proporções de triglicerídeos com características distintas. No entanto, essas modificações podem promover efeitos desejáveis ou indesejáveis, pois algumas características são incompatíveis, por exemplo, as que levam a uma boa estabilidade oxidativa promovem propriedades ruins a baixas temperaturas. Estudiosos indicam que a composição ideal do biodiesel seria com elevada concentração de monoinsaturados e baixa de poliinsaturados para minimizar a instabilidade oxidativa, e baixos teores de saturados para minimizar problemas relativos de fluxo a frio (INAM, et al., 2022).

#### 2.2.2.1 Babaçu

O babaçu é uma palmeira originária da América do Sul, endêmica no Brasil, cuja zona bioclimática de ocorrência compreende os distintos regimes ecológicos da

Amazônia, Cerrado e Caatinga, distribuídos espontaneamente em vários estados das regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste. Os babaçuais estão distribuídos em uma área entre 13 e 18 milhões de hectares, que abrange principalmente os estados do Maranhão, Piauí, Tocantins, Amazonas, Pará, Mato-grosso, Goiás, Rondônia, Ceará, Bahia e Minas Gerais (PINHEIRO, et al., 2024).

Embora em florestas tropicais úmidas, a exemplo da Amazônia, se encontram de forma mais esparsa. Também são encontrados em agrupamentos mais homogêneos e bastante densos no cerrado, caatinga e nas regiões de transição entre os biomas, onde residem os mais expressivos contingentes. O babaçu está amplamente presente em áreas impactadas por processos de antropização, através da colonização massiva, desmatamento e queimada da vegetação original (MENEZES, et al., 2023; SIRAKOV, et al., 2019). Isto porque, esta espécie demonstra uma notável capacidade de adaptação em diversas áreas, alta resiliência às intempéries e proliferação em larga escala. Por isso, o babaçu tem se tornado a espécie pioneira e dominante na sucessão dessas áreas, resultando em povoamento monoespecífico (NOBRE, et al., 2018; SIRAKOV, et al., 2019).

O babaçu pertence à família *Arecaceae*, sendo amplamente encontrado na literatura em ambos os gêneros *Attalea* e *Orbignya*, como pertencendo às espécies *Attalea speciosa* (MENEZES, et al., 2023; NOBRE, et al., 2018; CARVALHO, et al., 1986), *Attalea phalerata*, *Orbignya speciosa* (ANJOS, et al., 2021), *Orbignya phalerata* (BAUER, et al., 2020; GIRARDI, et al., 2021), *Orbignya martiana* (FREITAS, et al., 2009), etc. (FLORES, et al., 2018; MATA, et al., 2022; PINHEIRO, et al., 2024). Entretanto, as divergências com relação à nomenclatura podem ser consequência de amostragens incompletas e diferentes interpretações dos taxonomistas em relação ao gênero do babaçu. Assim, Cavallari e Toledo recomendam o uso de *Attalea speciosa* Mart. ex Spreng como a mais adequada para o babaçu, com o objetivo de evitar confusão na comunidade científica (CAVALLARI, TOLEDO, 2016). Esta descrição vem sendo adotada por diversos outros autores a partir deste estudo, no entanto, é um tópico ainda em discussão entre pesquisadores (SANTOS, et al., 2017; SILVA, et al., 2017; MATA, et al., 2022; PINHEIRO, et al., 2024; PORRO, et al., 2023).

O babaçu pode atingir de 10 a 30 metros de altura, de 20 a 50 centímetros de diâmetro e suas folhas são arqueadas com até 8 metros de comprimento. Os picos de

florescimento acontecem de janeiro a agosto e o amadurecimento ocorre de agosto a dezembro. A palmeira inicia seu ciclo produtivo entre 7 a 10 anos e alcança a produção plena após os 15 anos, colhendo-se até 6 cachos por planta, cada um deles produzindo de 150 a 300 frutos, com seu término em aproximadamente 35 anos. A produtividade varia entre 2,2 até 15,6 toneladas por hectare ao ano (ALMEIDA CAMPOS, et al., 2015; BAUER, et al., 2020; CHAVES, et al., 2023).

Os frutos também são denominados popularmente como coco babaçu, coco palmeira, coco pitomba, coco-de-macaco, baguaçu, uauaçu, dentre outros. Podem atingir de 5 a 15 centímetros de comprimento por 3 a 8 centímetros de diâmetro, pesando de 90 a 440 gramas (ANJOS, et al., 2021). O fruto é subdividido em: epicarpo, que é uma casca dura e fibrosa com elevado teor lignocelulósico que reveste o coco, correspondendo de 11 a 13% em peso do fruto. O mesocarpo, que possui elevado teor de amido e minerais, representa 20 a 23% em peso. O endocarpo é a parte lenhosa que protege as amêndoas, de onde é obtido o carvão vegetal de alta qualidade, constituindo entre 57 a 63% em peso do fruto. Na parte central são encontradas as amêndoas, que representam de 7 a 10% em peso, sendo ricas em triglicerídeos (60 a 65% do seu peso total), sendo considerado o maior recurso oleífero nativo do mundo. A quantidade de amêndoa pode variar de 1 a 10 unidades, possuindo em média de 3 a 5 por fruto (ANJOS, et al., 2021; SILVA, et al., 2017).

As amêndoas são claramente a fração que apresenta maior importância sob o valor econômico para aproveitamento industrial. Como na maioria das palmistes, o babaçu possui óleo com percentual elevado de ácidos graxos saturados (80 a 91%), destacando-se o ácido láurico (44 a 52%), ácido mirístico (13 a 18%), além dos ácidos caprílico (2 a 4%), cáprico (2 a 5%), palmítico (6 a 10%) e esteárico (2 a 3 %), e os ácidos graxos insaturados oleico (10 a 18%), linoleico (1,3 a 1,9%) e linolênico (1,3 a 1,6%). Esse perfil lipídico lhe confere características singulares, sendo muito nutritivo, resistente à oxidação, facilmente absorvido, sólido ou semissólido em temperatura de refrigeração, emoliente e hidratante (BAUER, et al., 2020; SANTOS, et al., 2013).

Por esse motivo, apresenta elevado interesse para aplicações em indústrias de cosmético, para cremes e sabonetes, etc. (DE OLIVEIRA, et al., 2016), alimentícia em chocolates, sorvete, margarina e como emulsificantes (BAUER, et al., 2020), e na de combustíveis como lubrificantes, querosene de aviação (RANUCCI, et al., 2018) e com



grande potencial para a produção de biodiesel (AGUIEIRAS, et al., 2017; RANGEL, et al., 2021; ZARSKA, et al., 2014). Neste caso, o óleo de babaçu se destaca por ser considerado um óleo vegetal não-comestível, distanciando-se assim das preocupações relacionadas ao uso das matérias-primas alimentares na produção dos biocombustíveis (PAIVA, et al., 2013).

Resultados dos estudos voltados para a produção de biodiesel utilizando óleo de babaçu foram publicados na literatura. Da Rós e colaboradores realizaram a reação de etanolise enzimática imobilizada em óxido de silício, obtendo conversão máxima de 77,1 % após 10 horas, utilizando razão molar de óleo:álcool de 1:12, temperatura de 50°C e 20% em peso de catalisador (DA RÓS, et al., 2014). Andrade e colaboradores também realizaram a transesterificação do óleo de babaçu com etanol com biocatalisador imobilizado, obtendo 83,22% de conversão após 96 horas de reação (ANDRADE, et al., 2012). Outro trabalho obteve 98% de biodiesel, reagindo por 48 horas o óleo de babaçu com etanol numa razão molar 1:7, sob temperatura constante de 39,8°C, contendo lipase (FREITAS, et al., 2009).

Outros estudos foram promovidos por diversos pesquisadores que demonstram a potencialidade na aplicação das diferentes partes do fruto, dentre elas podemos citar a utilização do mesocarpo como biopolímeros (TEIXEIRA, et al., 2018), da torta proveniente da extração do óleo, inserida na composição da dieta de bovinos leiteiros (DE MORAIS, et al., 2021), as fibras no desenvolvimento de compósitos de alta resistência (CHAVES, et al., 2023), em materiais absorventes obtidos a partir do endocarpo e mesocarpo (DA SILVA, et al., 2019), na obtenção de etanol a partir da fermentação da composição amilácea do mesocarpo (TEIXEIRA, 2005), na formulação de substrato alternativo para fertilização do solo (COSTA, et al., 2021).

Embora a exploração da *Attalea speciosa* seja uma atividade antiga no território brasileiro, há uma concorrência na aplicação deste material como fonte de energia. Durante a crise mundial do petróleo, o governo brasileiro considerou a palmeira como fonte de energia sustentável, entretanto perdeu-se o interesse em virtude de possuir uma cadeia de produção pouco desenvolvida e fornecimento instável. Desde então, a indústria de extração de óleo de babaçu não recebeu mais atenção com o objetivo de produzir biocombustíveis (TEIXEIRA, 2005). Contudo, o babaçu destaca-se quanto ao potencial ecológico e econômico, em virtude de uma diversidade

considerável de aplicações que são relatadas dentre os produtos da sociobiodiversidade brasileira. A exploração da cultura, essencialmente extrativista e de subsistência das comunidades tradicionais e dos agricultores familiares, cujos quantitativos muitas vezes não são considerados nas estatísticas oficiais, onde apenas são reconhecidos os comercializados (BAUER, et al., 2020).

Trata-se de uma espécie vegetal de grande relevância para essa população, já que o aproveitamento da palmeira é realizado na integralidade, aplicada na construção (cobertura, vedação, madeira, etc.), amplamente utilizado em práticas medicinais terapêuticas nas comunidades tradicionais (infusões, bálsamos, curativos), alimentação humana (amêndoa, leite, farinha, mingau, óleo, palmito, doces, etc.), suplementação animal (ração), artesanato (chapéu, cestos, abanador, abajur, bolsas, brincos, colares, chaveiro, vassoura, utensílios de caça, etc.) e energia (carvão vegetal, etanol, biodiesel). Dessa forma, é necessário incentivar e aperfeiçoar os saberes tradicionais para agregar valor, a fim de melhorar a renda de milhares de famílias que ainda sobrevivem da quebra do coco babaçu (ALMEIDA CAMPOS, et al., 2015; COSTA ARRUDA, et al., 2014; EVANGELISTA-VALE et al., 2021).

O Brasil possui a Política Nacional da Biodiversidade, instituída pelo Decreto Nº 4.339/2002, que estabeleceu o uso sustentável de componentes da biodiversidade (BRASIL, 2002). A Lei Brasileira de Biodiversidade (Nº 13.123/2015), desempenha um papel fundamental na agregação de valores à utilização de espécies nativas. Assim, empresas que utilizam economicamente espécies nativas no país são obrigadas a compartilhar os benefícios dos resultados com as comunidades onde o conhecimento tradicional se originou. Se os benefícios forem monetários, ele assume a forma de um imposto federal no valor de 1% da receita líquida anual da empresa, com exceção das micro e pequenas empresas (BRASIL, 2015). Esse mecanismo de repartição de benefícios, entretanto, se aplica a apenas uma pequena parcela de negócios em geral. Necessitando tornar o mercado da biodiversidade um bom negócio para provedores e empresas, especialmente na Amazônia (CARVALHO RIBEIRO, et al., 2024).

Em termos de valor de produção, até 2011, o babaçu era considerado o segundo produto florestal não madeireiro no Brasil, com valor comercializado de 200 milhões de toneladas por ano, ficando atrás apenas do açaí (IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2016). Contudo, a partir de 2012, os dados apresentados pelo

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, de 2023, demonstraram que o babaçu perdeu espaço em termo de produtividade para outros produtos, como a castanha-do-Brasil, erva-mate e carnaúba. Nos últimos 10 anos, ocorreram quedas sistemáticas na produção do babaçu, acumulando declínio de 69%. A produção que era de 50,8 milhões de toneladas em 2018, passou a ser de 48,7Mt (2019), 47,7Mt (2020), 32,0Mt (2021), chegando aos atuais 26,5 milhões de toneladas em 2023 (CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento., 2023; IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2024; PINHEIRO, et al., 2024; PORRO, 2019).

O óleo de babaçu foi um produto de grande relevância mercadológica para suprir a demanda industrial de óleo láurico, mas perdeu mercado pela substituição na produção de cosméticos para o óleo de palma de composição química similar e com menor custo de produção, cultivados intensamente na Malásia e Indonésia (PORRO, 2019). Os principais motivos são o baixo acesso dos produtores a mecanismos de financiamento, a baixa produtividade da cadeia produtiva em relação a outros ramos de competição (palma) e o desenvolvimento de tecnologias para o aperfeiçoamento da produção, dificultando a competição e refletindo no seu baixo preço. Este último que causa desinteresse e a saída da mão de obra da atividade, e que pode ocasionar o desaparecimento da atividade se o ciclo não for descontinuado (CARVALHO RIBEIRO, et al., 2024; CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento., 2023).

A queda na produção também está ligada à desvalorização desta atividade extrativista, incluindo a expropriação de comunidades tradicionais para conversão dos babaçuais em pastagens, redução progressiva dos trabalhadores em virtude do baixo retorno econômico, motivado pela acentuada redução nos preços comercializados, trazendo dificuldades ao setor, resultando nas constantes reduções de produtividade. Dessa forma, a aplicação do babaçu como matéria-prima na produção de biodiesel pode incentivar a cadeia produtiva, gerando empregos e reduzindo a dependência de fontes alimentares, como a soja (GIRARDI, et al., 2021; PORRO, 2019).

A adaptabilidade biológica do babaçu a paisagens de sucessão, combinada à diversidade de produtos de uso econômico, constitui uma situação distinta desta palmeira em relação a outras espécies nativas, para a qual a domesticação é recomendada como principal estratégia para expandir as oportunidades econômicas. Além de possibilitar a integração em sistemas silvipastoris, conciliando a atividade

extrativista com a pecuária (PORRO, 2019). Além disso, o potencial econômico em torno do babaçu também assume um desafio ao desenvolvimento social e ambiental, devido a questões de produção e no aproveitamento integral da planta na agroindústria familiar (ALENCAR, et al., 2016).

Entre as propostas para promover a redução do desmatamento na Amazônia, está a criação de uma bioeconomia baseada na obtenção de produtos florestais não-madeireiros a fim de promover a geração de riqueza. No entanto, os produtos extrativos sofrem com as limitações de baixa produtividade, baixo retorno financeiro e escassez de mão de obra. Sendo um desafio significativo, principalmente porque as alternativas convencionais são de substituir a floresta por monoculturas para produção de alimentos e matéria-prima. Para isso, deve-se ter uma mudança de paradigma e promover um sistema florestal viável baseado em manejo adequado e alta produtividade, o que requer um enorme investimento, pesquisa e valorização de capital humano (CLEMENT, et al., 2024).

É crescente a busca mundial pela produção de energia a partir de processos ecologicamente equilibrados, que utilizam metodologias capazes de reduzir a níveis mínimos a emissão de gases e subprodutos nocivos ao meio ambiente. O Brasil apresenta grande potencial na produção de biodiesel, em virtude da sua variabilidade de espécies oleaginosas presentes no território nacional como fonte energética. A principal vantagem de utilizar o babaçu é a possibilidade de fortalecer a exploração da espécie na forma sustentável, sem a necessidade de que seja realizado o desflorestamento da vegetação nativa. A floresta em pé ainda é uma estratégia para mitigação dos efeitos das mudanças climáticas, em função do carbono armazenado, tornando-se um incentivo para a conservação da floresta e o manejo sustentável, trazendo contribuições adicionais de conservação da biodiversidade (SERRANO FILHO, 2013).

Introduzido na matriz energética brasileira em 2004, o biodiesel estimula a prospecção de novas fontes de energia, incluindo a agricultura familiar no mercado do biocombustível. O apoio às comunidades tradicionais (povos indígenas, ribeirinhos, comunidades quilombolas, caboclos, povos ciganos, comunidades extrativistas, quebradeiras de coco babaçu, etc.), aos empreendedores familiares rurais e agricultores familiares foi fortalecido em 2009, com o lançamento de políticas da Política de Garantias de Preço Mínimo para os produtores da sociobiodiversidade (PGPM-BIO),

que promove a subvenção econômica na comercialização dos produtos originários de espécie nativa. Com o papel essencial no manejo sustentável dessas espécies, a fim de torná-lo competitivo sem deixar de ser sustentável, corroborando com o mercado dos biocombustíveis (ANJOS, et al., 2021; BRASIL, 2005, 2023a).

O babaçu é comercializado como commodities ambientais, e seu grande apelo social e ambiental, diante da importância da preservação da biodiversidade brasileira por meio do manejo sustentável e geração de renda aos pequenos produtores, condiz com os preceitos da PGPM-BIO. Sendo possível enquadrá-lo como produto de importância para o desenvolvimento sustentável e a preservação de recursos naturais e cumprimento de expectativas econômicas, ambientais e sociais, sendo este um critério cada vez mais valorizado pelo mercado internacional (ANJOS, et al., 2021).

### **2.2.3 Catalisadores**

As reações de produção de biodiesel por meio da interesterificação utilizam vários métodos para aumentar a conversão e reduzir o tempo de reação. Entre eles, o uso de catalisadores com características ácidas (LAZDOVICA, et al, 2020; RIBEIRO, et al., 2018), básicas (KAMPARS, et al., 2020; NUNES, CASTILHOS, 2020), homogêneas (BATTISTEL et al., 2011a) e heterogêneas (PRESTIGIACOMO, et al, 2022; LIM et al., 2020; SIMÕES et al., 2020) ou enzimáticas (KUSUMANINGTYAS, et al., 2022; MAKAREVICIENE, et al., 2022), bem como, sob condições supercríticas (na ausência ou presença de catalisador) (STEVANATO, et al., 2023; TRENTINI, et al., 2020), ultrassom (ANSORI, MAHFUD, 2021; KASHYAP, et al., 2019b; MALANI, et al., 2021) e micro-ondas, onde cada um têm suas vantagens e desvantagens.

A interesterificação química heterogênea tem apresentado bons resultados e surge como uma alternativa para reduzir os custos operacionais, onde o catalisador pode ser facilmente recuperado no final da reação e também usado por vários ciclos reacionais sem qualquer tratamento. Não são tão corrosivos como os catalisadores ácidos homogêneos, nem tão caros como os enzimáticos, e têm menor custo energético que os métodos supercríticos, contribuindo positivamente para a economia do processo de produção do biodiesel (NUNES, CASTILHOS, 2020).

E a quantidade de catalisador homogêneo aplicado na reação é um parâmetro crucial para ser investigado com a finalidade de eliminar o uso excessivo e minimizar

os custos da separação a jusante, bem como aplicar uma escala realista na indústria. A quantidade de catalisador geralmente é específica de cada sistema, e deve ser determinada para minimizar a quantidade de catalisador para uso prático do ponto de vista econômico. Outra questão importante a ser considerada são os processos utilizando matérias-primas de baixa pureza, com elevados teores de AGL e umidade. Onde a reatividade catalítica alcalina é comprometida, devido aos problemas de saponificação que tornam o processo de separação dos produtos substancialmente difícil (VISIOLI, et al., 2023).

A quantidade de catalisadores básicos ou ácidos homogêneos é menor quando comparada aos heterogêneos ou enzimáticos. Este fato se deve principalmente pela maior resistência à transferência de massa dos reagentes entre a superfície dos catalisadores insolúveis no meio, como consequência, apresenta uma velocidade reacional restringida. Além disso, a quantidade inadequada desses catalisadores bifásicos resulta em sítios ativos insuficientes e teores reduzidos de interação, promovendo uma menor conversão em biodiesel sob as mesmas condições e intervalo de tempo (KAMPARS, et al., 2020).

Da mesma forma, o excesso de catalisador heterogêneo aquém do ideal faz com que a mistura reacional torne-se mais viscosa e espessa, levando a uma dispersão ineficiente, o que reduz a área superficial efetiva. O efeito da quantidade de catalisador é mais significativo para reações de curta duração, perdendo impacto à medida que o tempo reacional aumenta, contribuindo com a ideia de que o aumento de catalisador promove a cinética reacional, logo atingem o equilíbrio em períodos mais curtos (WONG, et al., 2023).

#### 2.2.3.1 Catalisadores ácidos

A interesterificação catalisada por ácido é geralmente limitada pela baixa cinética de reação, que exige altas relações molares entre triglicerídeo e aceitadores de acila para atingirem uma conversão razoável, o que implica em elevado quantitativo de reagentes e custo energético. Além disso, requerem temperaturas mais elevadas e tempo reacional mais longo. Isso foi constatado a partir dos estudos realizados para a interesterificação de tributirato de glicerol com acetato de metila via catalise ácida e básica em meios homogêneos e heterogêneos (BATTISTEL, et al., 2011).

No entanto, catalisadores ácidos incorrem em custos mais baixos que os catalisadores enzimáticos e condições mais suaves que os processos supercríticos. Diferentemente dos catalisadores alcalinos, a aplicação de catalisadores ácidos diminui problemas inerentes ao uso de matérias-primas residuais ou que contenham elevadas concentrações de ácidos graxos livres, água ou outras substâncias indesejáveis que dificultam a purificação do biodiesel, enquadrando-se grande parte dos produtos oleaginosos de baixo custo. Consequentemente, o pré-tratamento dos triglicerídeos torna-se desnecessário, minimizando os custos procedimentais. Entretanto, melhores conhecimentos são necessários, pois os estudos com foco em catalisadores ácidos na interesterificação são muito limitados (DOUGHER, et al., 2023).

#### 2.2.3.2 Catalisadores alcalinos

Catalisadores alcalinos exibem usualmente maior atividade catalítica, comparado aos ácidos, ou seja, uma velocidade de reação mais elevada pode ser obtida em temperaturas mais baixas. O gargalo da produção de biodiesel via catálise alcalina é sua alta sensibilidade ao nível de ácidos graxos livres ( $<0,5\%$  em peso) e teor de umidade ( $<0,06\%$  em peso) em óleos, promovendo reações de saponificação, que dificulta os processos de separação, neutralização e purificação a jusante. A eficiência do catalisador fica minimizada em virtude das etapas extra de pré-tratamento da matéria-prima para reduzir os teores de AGL e  $H_2O$  a valores aceitáveis, encarecendo ainda mais os custos de produção (TIAN, et al., 2018).

A catálise básica possui uma ampla gama de estudos na literatura aplicados a diversas matérias-primas e acetatos de alquila via processo de interesterificação. Assim, os alcóxidos de metais alcalinos têm apresentado boa eficiência nas reações de interesterificação, mas sua efetividade é dependente da solubilidade deste no meio, sendo esta determinada pela estrutura da cadeia alquílica. Nesse sentido, a ausência de álcool faz com que o meio reacional mude de polaridade das reações de transesterificação para média polaridade na interesterificação, tornando assim os catalisadores alcalinos parcialmente solúveis. Para eliminar esse problema, alguns trabalhos têm pré-dissolvido o catalisador em co-solvente alcoólicos, no entanto, isto implica em promover reações paralelas de transesterificação, que apesar dos dados

publicados sobre a rápida cinética, inibe a formação de triacetina (BOKHARI, et al., 2017; KAMPARS, et al., 2019; MEDEIROS, et al., 2018).

Alguns estudos também analisaram o efeito dos contra-íons na atividade catalítica, observando-se que o sódio e o potássio apresentam melhor dissociação em relação ao lítio. Também constatou-se que a ordem de reatividade decrescente foi  $\text{KOCH}_3 > \text{NaOCH}_3 > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaAlO}_2$ . O potássio apresentou maior reatividade devido ao seu maior tamanho, menor força de atração iônica, logo, separado mais facilmente. Os metóxidos são bases mais fortes que os hidróxidos inorgânicos, e estes mais fortes que os carbonatos. O aluminato tem a menor reatividade, pois o contra-íon atrai mais a densidade eletrônica do oxigênio (KAMPARS, et al., 2020; WONG, et al., 2023).

Dhawan e colaboradores estudaram a reação de interesterificação do óleo de soja na presença de diferentes catalisadores alcalinos heterogêneos. Seus estudos sugeriram que o catalisador, velocidade de agitação, temperatura, razão molar óleo:acetato alquila, e a relação mássica entre triglicerídeo e catalisador impactam na conversão desta reação. Obtendo uma quantidade de 95,6% de biodiesel e 5,3% de triacetina, numa condição otimizada de 0,04g/mL de catalisador, agitação de 800 rpm, razão molar de 1:50 e temperatura de 200°C (DHAWAN, et al., 2021).

### 2.2.3.3 Catalisadores enzimáticos

Recentemente, tem sido de grande interesse a aplicação de processos biotecnológicos em várias indústrias, uma vez que o desenvolvimento de energia verde por meio de processos ecologicamente corretos tem se tornado uma prioridade. O uso de enzimas tem se tornado uma alternativa, porque não geram GEE e reduzem a demanda de energia na indústria. As enzimas são efetivamente notáveis pela versatilidade de reações, onde a lipase é a principal classe aplicada como catalisador por serem capazes de reconhecer muitos substratos diferentes, são mais baratas e podem ser utilizadas livres ou imobilizadas (SENDZIKIENE, MAKAREVICIENE, 2022).

Na reação de transesterificação usando excesso de álcool, pode levar à desativação da enzima, assim como o glicerol obtido como subproduto da reação é facilmente absorvido na superfície da lipase, apresentando efeito inibitório da atividade enzimática, oferecendo consideráveis restrições para aplicação em escala industrial. A



substituição do álcool por acetatos de alquila como aceitadores de acila tem ajudado a resolver esses problemas, oferecendo vantagens significativas para as reações de interesterificação (CASAS, et al., 2013; SUBHEDAR, GOGATE, 2016).

Assim, a produção enzimática de biodiesel apresenta características promissoras pela facilidade de separação do meio catalítico por meio de centrifugação ou filtração, menos reações colaterais, sem o uso de substâncias perigosas, obtendo um biodiesel de alta pureza a partir de técnicas simples em comparação com o método convencional. Além disso, a síntese de biodiesel pode ser realizada dentro de uma faixa estreita e moderada de temperatura, a fim de evitar a desnaturação da enzima (quebra das interações não covalentes - iônica e ligação de hidrogênio, que estabilizam a estrutura tridimensional da enzima) ocorridas em temperaturas acima de 40°C, mas reduzir o consumo de energia e evitar a degradação térmica dos produtos da interesterificação (SUBHEDAR, GOGATE, 2016; WONG, et al., 2023).

Entretanto, o alto custo de isolamento, purificação e imobilização tem tornado as enzimas onerosas, além do longo tempo de reação, que restringe a aplicação das enzimas na interesterificação em escala industrial. A lipase é capaz de catalisar reações de hidrólise, esterificação, transesterificação e interesterificação, mas não consegue obter elevadas conversões em tempos de reação curtos, possuindo elevado custo de produção, além de apresentar dificuldades em processos de fabricação em maior escala, devido à necessidade de um controle cuidadoso dos parâmetros reacionais (CASAS, et al., 2013; NUNES, CASTILHOS, 2020).

#### 2.2.3.4 Processos supercríticos

A interesterificação está associada a uma cinética reacional lenta, que poderá ser um grande desafio à sua aplicação em escala industrial. Logo, a utilização de processos supercríticos na ausência de catalisador vem demonstrando ser uma alternativa promissora para a produção de biodiesel. Processos livres de catalisadores têm sido propostos para superar as desvantagens do método convencional, apresentando alta conversão, com velocidade reacional maior (RIDWAN, et al., 2021).

Nos estudos para a coprodução de biodiesel e triacetina sob condições supercríticas, necessitam-se de condições reacionais de altas temperaturas e pressões, a fim de se alcançar altas conversões, acarretando maior custo e redução na escalabilidade

do processo. A tecnologia supercrítica é realizada em temperatura e pressão acima do ponto crítico do solvente, possibilitando a utilização de diversas matérias-primas, como óleos residuais, uma vez que a reação não é afetada pela presença de água e AGL. Para essas condições, as propriedades dos fluidos estão entre as fases líquida e gasosa, melhorando assim a taxa de transferência de massa devido à baixa viscosidade, alta difusividade, baixa tensão superficial e maior miscibilidade. Proporcionando reações com tempo relativamente mais curto com altas conversões de ésteres alquílicos de ácido graxo (TRENTINI, et al., 2020).

A interesterificação é usualmente conduzida acima do ponto crítico do reagente de menor ponto de ebulição, onde o acetato de metila (233,7°C; 4,7MPa), acetato de etila (260,1°C; 3,9MPa) indicam as condições reacionais mínimas, apesar dessas reações serem mais lentas que a transesterificação, por isso requerem condições mais elevadas (300°C a 350°C e 15Mpa a 20Mpa). Neste método, a temperatura serve como força motriz para que a reação não catalítica, que são ativadas termicamente a uma temperatura de 300°C, supere a barreira energética da energia de ativação para a obtenção dos produtos, eliminando a necessidade de catalisadores, sendo uma das variáveis mais influentes para a produção de biodiesel. Além de simplificar os processos de separação e purificação, melhorando a solubilidade dos lipídeos com acetatos de alquila e consequentemente aumentando a eficácia, mesmo com teores significativos de AGL (>30% em peso) e água (> 50% em peso) em óleos e gorduras (CASAS, et al., 2013; WONG, et al., 2023).

Muitos trabalhos têm focado no estudo da temperatura ideal para o processo, pois baixas temperaturas podem evidenciar reatividade lenta devido à insuficiência de energia para superar a barreira energética reacional. E em temperaturas muito elevadas, a instabilidade térmica dos ésteres é um dos critérios cruciais para levar em consideração sob condições supercríticas, principalmente os insaturados, pois quando expostos a essas condições sofrem degradação (via isomerização, polimerização e pirólise dependendo da temperatura de exposição) em curto tempo de exposição, resultando na diminuição da conversão. Uma análise dos ésteres metílicos promovidos individualmente verificou que os insaturados derivados dos ácidos graxos linoleico e linolênico são mais afetados, diferentemente dos saturados que necessitam de tempos mais longos para sofrer o mesmo processo (POSTAUE, et al., 2019).

As reações de interesterificação, hidrólise e esterificação podem ocorrer simultaneamente, devido à presença de água em sistema supercrítico. Os triglicerídeos reagem com o éster biodiesel, por outro lado, a água reage com o triglicerídeo produzindo ácido graxo e glicerol, onde biodiesel e triacetina são produzidos com a reação com o solvente. No entanto, em reação supercrítica (330°C), observou-se que a conversão em biodiesel aumentou de 55% na ausência de água, para 77,4% com a adição de 25% (p/p) de água após 10 minutos, indicando que nessas condições o processo de hidrólise do triglicerídeo favorece a formação dos produtos da interesterificação devido ao decaimento da energia de ativação, quanto maior a água presente. Isso pode ser explicado pelo aparecimento de ácido acético, proveniente da hidrólise do acetato de alquila, que age como catalisador nessas condições reacionais (POSTAUE, et al., 2019; RIDWAN, et al., 2021).

### 2.3 MICRO-ONDAS

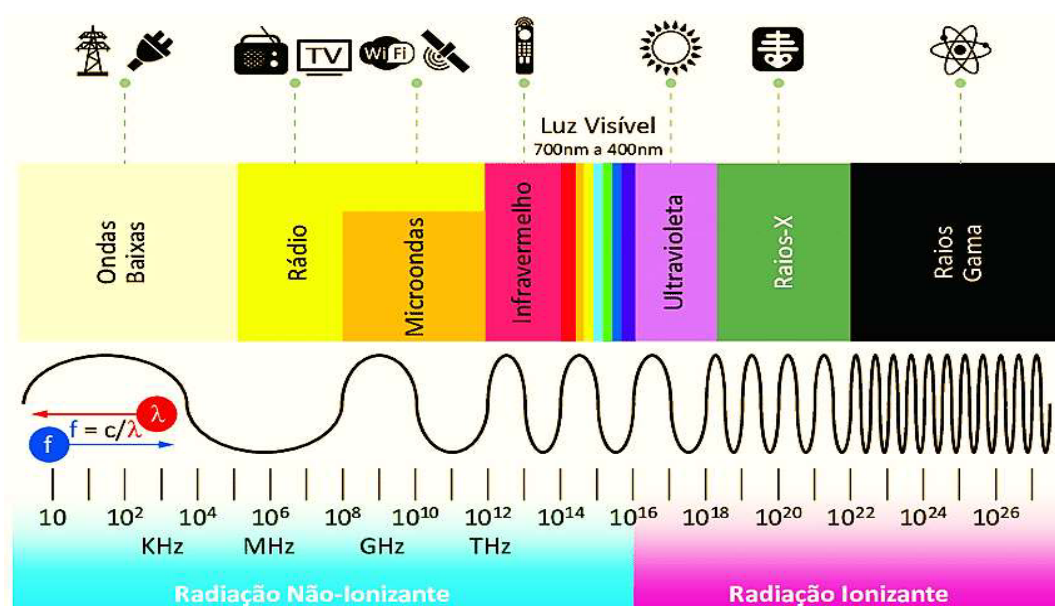
A radiação eletromagnética é uma energia radiante que compreende ambos os campos elétricos e magnéticos, oscilando perpendicularmente entre si e na direção da propagação. Geralmente, a radiação eletromagnética é classificada pelo seu comprimento de onda ( $\lambda$ ), onde as ondas de rádio, micro-ondas, infravermelho, luz visível, ultravioleta, raio X e raios gama estão em ordem decrescente de comprimento de onda (GUPTA, LEONG, 2007). Dessa forma, as micro-ondas (MO) são radiações eletromagnéticas localizadas em uma ampla faixa do espectro eletromagnético (**Figura 5**), cujos  $\lambda$ , variam de 1 metro a 1 milímetro, sendo este o intervalo correspondente às frequências entre 0,3 a 300 GHz, respectivamente (LEADBEATER, 2011).

A correlação entre a energia (E) de uma onda eletromagnética é diretamente proporcional à sua frequência de onda ( $\nu$ ), e inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ), conforme relação estabelecida pelo físico alemão Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), conforme descrita pela **Equação 1**.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Onde  $h$  é a constante de proporcionalidade ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s), também conhecida como constante de Planck, e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>) (LOUPY, 2004).

**Figura 5.** Espectro eletromagnético.



Fonte: (COSTA, 2019)

Dentro da faixa de frequência das micro-ondas (300 MHz - 300 GHz), as energias correspondentes são  $1,24 \times 10^{-6}$  –  $1,24 \times 10^{-3}$  elétrons-Volts (eV), respectivamente. Estas energias são muito menores que aquelas da ionização de compostos (13,6 eV), das energias de ligações covalentes, tais como  $\text{OH}^-$  (5 eV), ligações de hidrogênio (2 eV), das interações intermoleculares de Van Der Waals (inferior a 2 eV) e ainda menores do que a energia associada com o movimento Browniano, a 37 °C ( $2,7 \times 10^{-3}$  eV). Assim, as micro-ondas agem apenas como fonte de energia para a produção de calor através da interação com os materiais à nível molecular, sem alterar a sua estrutura molecular (GUDE, et al., 2013).

Assim, as micro-ondas são denominadas não ionizantes, pois sua energia é insuficiente para promover a ionização ou a quebra das ligações químicas em átomos ou moléculas com as quais interagem. No entanto, devido às suas frequências estarem em intervalo correspondente aos espectros rotacionais e vibracionais moleculares, elas são utilizadas como uma fonte de aquecimento. Além disso, também são extensamente utilizadas para fins de telecomunicação em dispositivos sem fio, controle de tráfego, satélites, radares, além de aplicações nas áreas militar, médica, náutica, científica e industriais (GUPTA, et al., 2007; LOUPY, 2004).

Ao longo do tempo, diversas aplicações utilizando as micro-ondas em processos de aquecimento têm sido muito utilizadas nas mais variadas áreas do conhecimento, tais

como, metalúrgica, tratamento de minerais, compósitos de matriz cerâmica e metais (GUPTA, et al., 2007), química verde (KAPPE et al., 2009; LOUPY, 2004); secagem (tecido, madeira, papel), fabricação de biocombustíveis (FILHO, 2015; PRIEBE et al., 2016), transformação química da glicerina (FILHO, et al., 2022; PRIEBE, et al., 2023), tratamento de lixo hospitalares, síntese de drogas farmacêuticas (KAPPE, et al., 2005), extração de compostos de plantas medicinais; química industrial (RADOIU, et al., 2022), métodos de extração (PARIZOTTO, 2018), pirólise [PUTRA, 2022], e síntese orgânica nos mais variados tipos de reações químicas, como em reações de adição, substituição nucleofílica, rearranjo, oxidação, Diels-Alder, etc.

Apesar das várias aplicações para promover o aquecimento, conforme explicitado anteriormente, e mesmo contendo uma ampla faixa do espectro eletromagnético, agências regulatórias estabeleceram frequências específicas destinadas para os equipamentos de micro-ondas, cuja principal finalidade são as reações químicas, processos industriais, uso doméstico, equipamentos médicos e pesquisas científicas, a fim de evitar possíveis interferências com outras áreas de aplicação. Assim, esses equipamentos geralmente operam em comprimentos de onda de 12,24, 5,17, 1,24, 0,49 e 0,12 cm, que correspondem às frequências de 2,45, 5,8, 24,12, 61,25 e 245 GHz, respectivamente, além de 32,77cm (0,915 GHz) somente nos países ocidentais. Entretanto, as frequências de 2,45 e 0,915 GHz são as mais amplamente empregadas nos equipamentos de micro-ondas disponíveis (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2005; LEADBEATER, 2011).

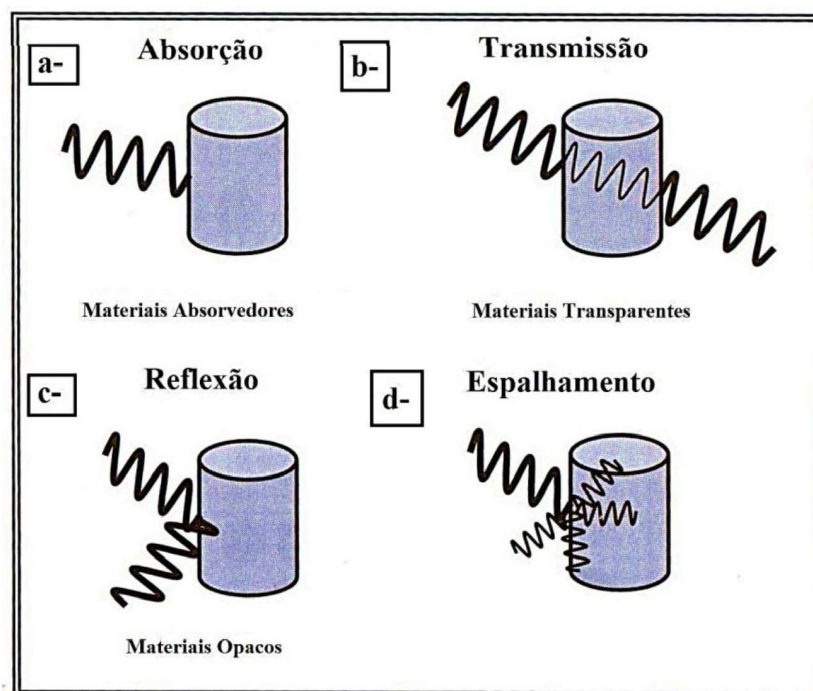
Assim, as interações eletromagnéticas com o meio reacional estão no centro da tecnologia de aquecimento por micro-ondas e suas aplicações em reações químicas. Logo, para que sejam otimizadas as condições procedimentais e amplie seu desenvolvimento a fim de promover sua implementação prática, deve-se melhorar o conhecimento das propriedades dielétricas dos materiais em que os processos estão sendo realizados, tendo claro entendimento dos efeitos macroscópicos promovidos pela interação dos campos eletromagnéticos na região de micro-ondas com meios.

### **2.3.1 Interação das micro-ondas com a matéria**

Quando as micro-ondas forem irradiadas sobre um determinado material, poderão ser refletidas, absorvidas, espalhadas ou não sofrer nenhuma alteração

dependendo da interação que elas apresentarem com o meio. Estes comportamentos são descritos não apenas para uma onda específica na faixa das micro-ondas, mas para qualquer onda eletromagnética. Logo, esse material pode ser classificado como absorvente, transparente, opaco ou magnético, **Figura 6**.

**Figura 6.** Interações dos materiais com as ondas eletromagnéticas.



Fonte:(GUPTA, LEONG, 2007)

- Absorventes: são aqueles que absorvem totalmente ou parcialmente a energia eletromagnética incidida, exemplo água, etanol, etc. (**Figura 6a**).
- Transparentes: são materiais que refletem ou absorvem as ondas eletromagnéticas de forma insignificante. Esses materiais negligenciam a passagem da onda, permitindo facilmente que ela os transpasse e não sofra atenuação, tendo como exemplo o vidro, cerâmica, teflon, ar atmosférico, etc. (**Figura 6b**).
- Opacos: refletem as ondas eletromagnéticas quase na sua totalidade, impedindo que atravessem o material, normalmente materiais condutores com elétrons livres, como, por exemplo, os metais (**Figura 6c**).

Podemos ter, ainda, mais de um fator atuando sob o mesmo material, sendo denominado de espalhamento.

- Magnéticos: são conhecidos por interagirem apenas com o componente magnético da onda para serem aquecidos, por exemplo, os materiais férricos (GUPTA, et al., 2007; SAXENA, et al., 2011).

### 2.3.2. Propriedades dielétricas

Os materiais que podem ser aquecidos aplicando-se sobre eles energia eletromagnética de alta frequência são denominados de dielétricos. O aquecimento promovido pelas micro-ondas se dá por processos dissipativos, baseados na capacidade das partículas ou moléculas absorverem esta irradiação e efetivamente transformar a energia eletromagnética em outras formas de energia, principalmente térmica. Esta habilidade depende das propriedades dielétricas do material, cujos parâmetros caracterizam o quanto esta substância interage com a componente elétrica do campo. Logo, as propriedades dielétricas são características advindas da interação matéria/onda específicas de cada material (KAPPE, et al., 2009; LOUPY, 2004).

Um parâmetro importante na descrição da resposta dielétrica dos materiais e que explicita a habilidade de uma substância específica converter a energia eletromagnética em calor, a uma dada frequência e temperatura, é denominado tangente de perda ( $\tan \delta$ ) ou fator de dissipação, dado pela **Equação 2**.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''_{ef}}{\epsilon'} \quad (2)$$

- Constante dielétrica ou permissividade ( $\epsilon'$ ): Descreve a polarizabilidade de um material dielétrico frente a um campo elétrico, ou seja, representa a capacidade do material em armazenar a energia potencial do campo eletromagnético (**Equação 3**).

$$\epsilon' = \epsilon_0 \epsilon'_r \quad (3)$$

Onde,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m) e  $\epsilon'_r$  é a permissividade relativa.

- Perda Dielétrica efetiva ( $\epsilon''_{ef}$ ): indica a eficiência com que a radiação eletromagnética armazenada foi dissipada na forma de calor, ou seja, expressa a fração das moléculas, íons ou átomos presentes no material que sofrem movimentos caóticos, levando à dissipação da energia na forma de energia térmica, expressa pela **Equação 4**.

$$\epsilon''_{ef} = \epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (4)$$

Onde  $\omega = 2\pi f$ , correspondendo à frequência angular e  $(\sigma)$  à condutividade (GUDE, et al., 2013; GUPTA, et al., 2007; LOUPY, 2004; METAXAS, et al., 1983).

Logo, os fatores de perda dielétrica, constante dielétrica e tangente de perda são parâmetros utilizados para prever o comportamento do material quando inseridos em um campo eletromagnético, sendo critérios comparativos importantes para diferenciar os materiais. Dessa forma, a capacidade de absorção das micro-ondas é diretamente proporcional ao seu fator de dissipação. Em geral, os compostos são classificados como substâncias de alta ( $1 > \tan \delta > 0,5$ ), média ( $0,1 < \tan \delta < 0,5$ ) ou baixa absorvidade de micro-ondas ( $\tan \delta < 0,1$ ), dependendo da grandeza encontrada neste parâmetro. Podendo-se concluir que quanto maior esse fator, mais eficiente será o aquecimento promovido pelas micro-ondas (GUDE, et al., 2013; KAPPE, et al., 2009; LEADBEATER, 2011; LIDSTRON, et al., 2001).

Outro parâmetro importante a ser considerado é a profundidade de penetração ( $D_p$ ), definida como a distância na qual a amplitude do campo elétrico é amortecida para  $1/e = 0,369$  do seu valor inicial na superfície do material, estando relacionada à tangente de perda e à constante dielétrica, é explicitada pela **Equação 5** (METAXAS, MEREDITH, 1983).

$$D_p = \frac{c}{\sqrt{2}\pi f} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon' [\sqrt{1 + (tg \delta)^2} - 1]}} \quad (5)$$

Uma vez que  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, podemos observar que  $D_p$  é inversamente proporcional à tangente de perda, ou seja, quando as micro-ondas atingem um material com alta absorvidade, elas são totalmente absorvidas pelas moléculas localizadas na sua superfície. Dessa forma, compostos com elevado valor de  $tg \delta$ , possuem uma baixa profundidade na penetração e vice-versa. Ficando evidente que a distância de penetração da onda depende essencialmente das propriedades dielétricas do meio (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; METAXAS, MEREDITH, 1983).

A profundidade de penetração das micro-ondas varia muito entre os diferentes materiais e isso depende de outros fatores, além das propriedades dielétricas, tais como frequência das micro-ondas, temperatura, condutividade e o tamanho das espécies. Além disso, conforme as ondas eletromagnéticas penetram e se propagam dentro do material, há uma atenuação do campo elétrico, assim, a profundidade de penetração



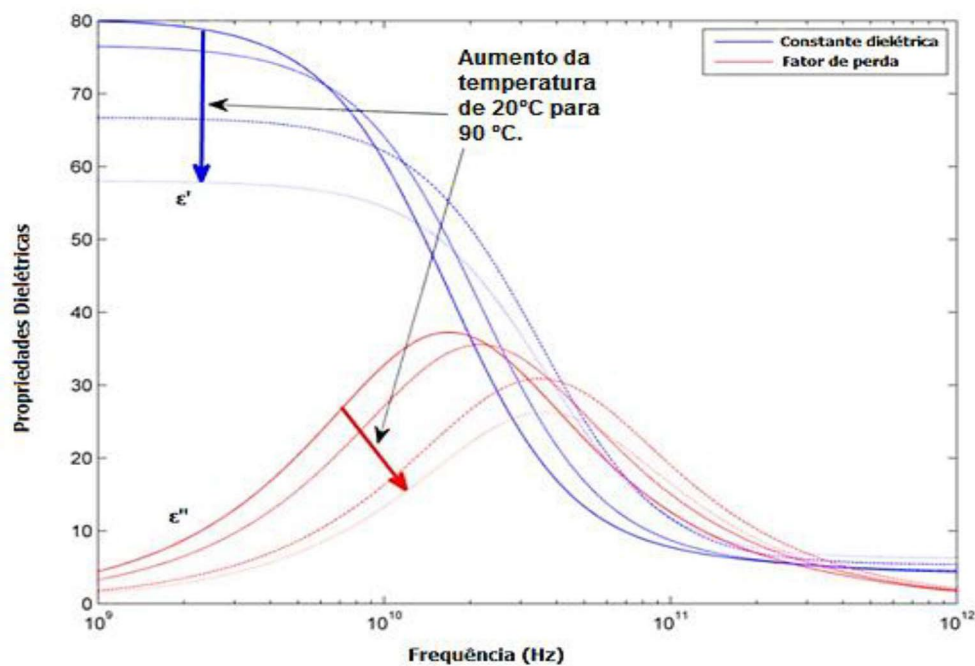
também pode ser explicitada em função do fator de atenuação ( $\alpha$ ), dado por  $D_p = 1/\alpha$ , representado pela **Equação 6** (GUPTA, et al., 2007; METAXAS, MEREDITH, 1983).

$$\alpha = \omega \left( \frac{\mu_0 \mu' \varepsilon_0 \varepsilon'}{2} \right)^{1/2} \left[ \left( 1 + (\varepsilon''_{eff}/\varepsilon')^2 \right)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}$$

$$\alpha = 2\pi f \left( \frac{\mu_0 \mu' \varepsilon_0 \varepsilon'}{2} \right)^{1/2} \left[ (1 + (\tan \delta)^2)^{1/2} - 1 \right]^{1/2} \quad (6)$$

Um exemplo da sua dependência em função dessas propriedades será abordado a seguir, conforme podemos observar pela variação das propriedades dielétricas da água (**Figura 7**). O  $\varepsilon''$  e o  $\tan \delta$  da água pura decrescem com o aumento da temperatura, devido ao efeito de desorientação causado pela agitação térmica, evitando assim que as moléculas se orientem na direção do campo, gerando uma ação de competitividade (KAPPE, et al., 2009; LIDSTRON, et al., 2001).

**Figura 7.** Propriedades dielétricas da água em função da temperatura e frequência.



Fonte: (GRAHAM, 2012)

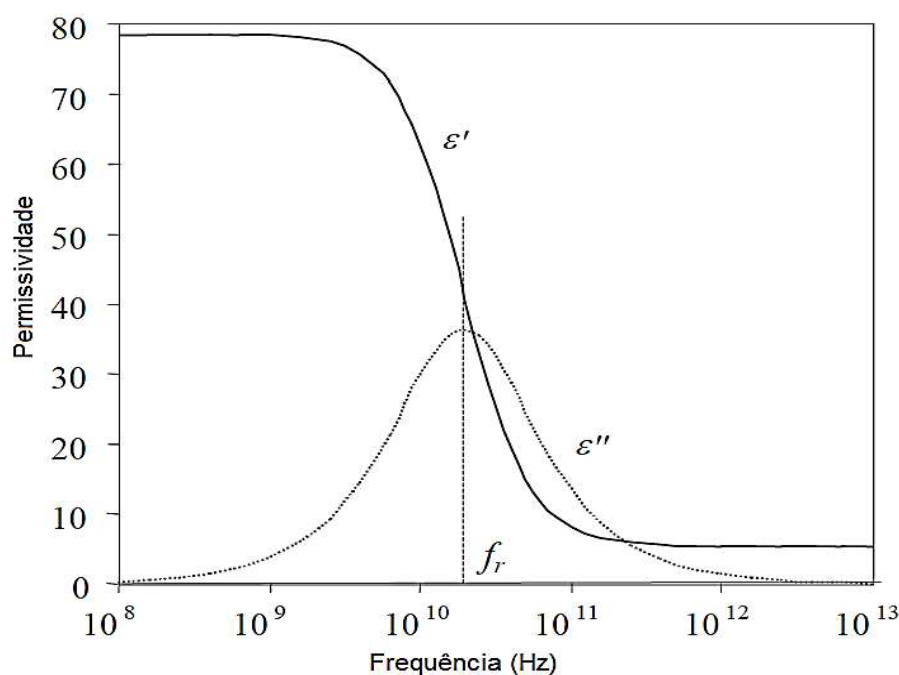
Logo, se a absorvidade das micro-ondas diminui à medida que a temperatura aumenta, como resultado teremos um aquecimento mais lento em amostras aquecidas entre 100 °C a 200 °C, comparado àquelas realizadas entre 0 °C e 100 °C. Enquanto alguns compostos orgânicos demonstram semelhanças a este comportamento, outros se encontram em situação oposta, onde a elevação da temperatura resulta no aumento da

absortividade das micro-ondas, influenciado principalmente pela variação da viscosidade e das interações intermoleculares (KAPPE, et al., 2009; LIDSTRON, et al., 2001).

O fator de dissipação ( $\tan \delta$ ) da água atinge o valor máximo na frequência de 18 GHz, aproximadamente. No entanto, os aparelhos domésticos ou aplicados nas sínteses de compostos químicos operam sob uma frequência muito inferior, 2,45 GHz. Essa escolha, por frequências com menor fator de dissipação, é feita quando compostos com elevado valor de  $\tan \delta$  possuem uma baixa profundidade na penetração das ondas (KAPPE, et al., 2009).

Se observarmos mais atentamente o comportamento das propriedades dielétricas da água em função da frequência (**Figura 8**), podemos realizar uma interpretação para o modelo de Debye que será apresentado no próximo subtítulo. Assim, em baixas frequências (abaixo da frequência de relaxação), os dipolos respondem facilmente à oscilação do campo elétrico aplicado e rapidamente se alinham com ele, rotacionando em fase. A polarização é máxima e os dipolos alinhados contribuem totalmente para o valor de  $\epsilon'$ . Energia eletromagnética é estocada na polarização das moléculas, mas pouca será convertida em calor, assim  $\epsilon''$  é pequeno em baixas frequências (GUPTA, et al., 2007; METAXAS, MEREDITH, 1983).

**Figura 8.** Espectro dielétrico da água ultrapura.



Fonte: (CLARKE, et al., 2003)

Em frequências próximas da frequência de relaxação, os dipolos moleculares não se alinham totalmente ao campo elétrico, gerando uma magnitude da polarização menor do que em baixas frequências, resultando numa contribuição menor de  $\epsilon'$  com o aumento da frequência. No entanto,  $\epsilon''$  aumenta e atinge a frequência de relaxação, dando origem à perda dielétrica máxima. À medida que a frequência aumenta deste ponto, os dipolos tornam-se mais lentos sob a resposta do campo elétrico oscilante aplicado, sendo cada vez menos eficientes em alinhar-se e as contribuições para  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  no processo de relaxação tendem a zero (GUPTA, et al., 2007; METAXAS, et al., 1983).

A frequência de relaxação ( $f_r$ ) em um espectro dielétrico, corresponde ao ponto onde o fator de perda efetivo ( $\epsilon''_{ef}$ ) é máximo, conforme exemplificado na **Figura 8**, onde se mostra o espectro para um líquido com a água em várias temperaturas, dada pela **Equação 7**.

$$f_r = \frac{1}{2\pi\tau_r} \quad (7)$$

Neste caso, a frequência de relaxação está diretamente associada ao tempo de relaxação ( $\tau_r$ ), definido como o tempo necessário para o estabelecimento e decaimento da polarização das substâncias no interior do material, que é intrinsecamente dependente da temperatura, massa molecular, viscosidade, interações, estrutura, etc. Ou seja, quando um campo elétrico é aplicado, ocorrerá a orientação das moléculas e, a partir do seu desligamento, tendem a retornar para sua posição original, logo, o tempo necessário para realizar esse retorno ao estado inicial é atribuído como tempo de relaxação (METAXAS, MEREDITH, 1983). Assim, uma vez definido o tempo médio do processo de relaxação ( $\tau_r$ ), é possível calcular a energia de ativação do processo através da **Equação de Eyring (8)** (LOUPY, 2004).

$$\tau_r = \frac{A}{T} e^{\frac{\Delta F}{RT}} \quad (8)$$

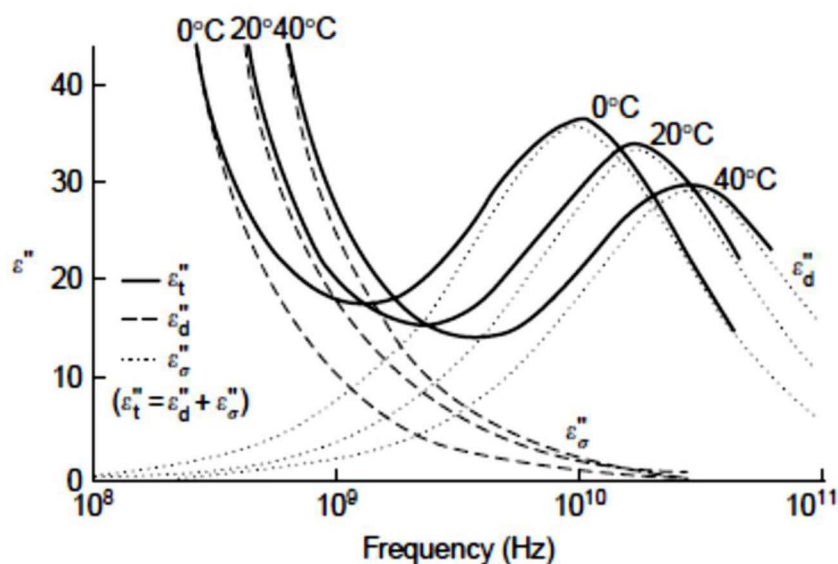
Sendo  $\Delta F$  a energia livre do processo de relaxação,  $R$  a constante dos gases,  $A$  uma constante dada em Kelvin.segundos, e  $T$  a temperatura absoluta. Tanto a agitação térmica do sistema quanto as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura no material, resultando nas alterações dos tempos de relaxação dos dipolos. Assim, para representar o tempo de relaxação em moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional em função das variáveis:

viscosidade do meio contínuo ( $\eta$ ), raio da molécula esférica ( $r$ ) e a temperatura do sistema ( $T$ ), onde  $k$  é a constante de Boltzmann, é demonstrado na **Equação 9** (GABRIEL, 1998; ROUSSY, et al., 1995).

$$\tau_r = \frac{8\pi\eta r^3}{2kT} \quad (9)$$

Para líquidos, sólidos e semissólidos altamente condutivos, os processos realizados utilizando as frequências das micro-ondas, o comportamento de perda dielétrica efetiva resultante não é consequência de um único parâmetro, mas a soma das contribuições resultantes da relaxação dielétrica ( $\epsilon''$ ) e condução iônica ( $\sigma$ ),  $\epsilon''_{ef} = \epsilon''_{rel} + \epsilon''_{\sigma}$ , conforme descrito pela **Equação 4**. O comportamento dielétrico do meio dependerá da magnitude da condutividade e, portanto, da extensão de sua influência na perda dielétrica total. Materiais com elevada concentração iônica contribuem para um aumento considerável nos valores de perda dielétrica em baixas frequências, devido à sua grande mobilidade. Para se observar como a contribuição iônica pode se sobressair em relação à relaxação dielétrica na **Figura 9**, exemplifica-se também o comportamento da permissividade para uma solução aquosa de NaCl 0,5 mol/L<sup>-1</sup> (METAXAS, MEREDITH, 1983; LOUPY, 2004; GUPTA, et al., 2007).

**Figura 9.** Espectro de perda dielétrica da água ultrapura, solução aquosa de cloreto de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



Fonte: (KAPPE et al., 2009)

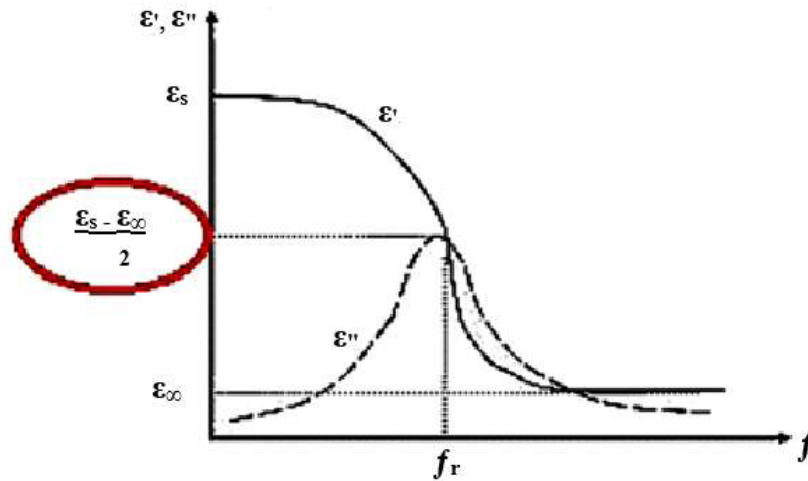
A frequência de relaxação ou o tempo de relaxação são utilizados para fornecer uma descrição do comportamento do sistema sob incidência de ondas eletromagnéticas

em um determinado intervalo de frequência, que podem ser descritas pelo modelo teórico de Debye. Este exemplo descreve bem o comportamento, onde se necessitam três parâmetros físicos reais para se obter um único parâmetro (permissividade relativa complexa,  $\epsilon^*$ ), que quantifica o comportamento da substância perante o campo eletromagnético (METAXAS, MEREDITH, 1983).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - if/f_r} \quad (10)$$

Podemos observar na **Equação 10** que os parâmetros para se obter a permissividade relativa complexa são a permissividade estática ( $\epsilon_s$ ) para frequência tendendo a zero, também conhecida como constante dielétrica, a permissividade para alta frequência ( $\epsilon_\infty$ ) para frequências tendendo ao infinito e a frequência de relaxação ( $f_r$ ), descrita pela **Figura 10**.

**Figura 10.** Espectro da permissividade relativa de um sistema hipotético em função da frequência.



Fonte: (METAXAS, et al., 1983)

Onde a permissividade relativa complexa também pode ser expressa pela **Equação 11**:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''_{ef} \quad (11)$$

Para  $i = \sqrt{-1}$ .

O conhecimento das propriedades dielétricas dos materiais é essencial para o desenvolvimento apropriado de suas aplicações científicas e industriais, abrangendo tanto uma visão microscópica das estruturas e dinâmicas moleculares, como o interesse prático do efeito ao emprego destes materiais dielétricos ao nível macroscópico (METAXAS, MEREDITH, 1983). Dessa forma, existem quatro mecanismos

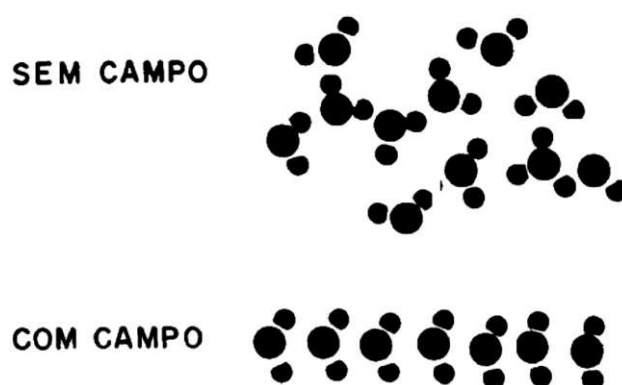
dissipativos associados ao processo de transformação energética das ondas eletromagnéticas em outras formas de energia, comumente denominado de processo de perda, sendo eles: condução iônica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perda por processos não-lineares (CLARKE, et al., 2003).

### 2.3.2.1 Relaxação dielétrica

A relaxação dielétrica ou polarização dipolar, como também é denominada, apresenta um mecanismo de aquecimento baseado na interação do momento dipolar elétrico (permanente ou induzido) das moléculas com o componente elétrico oscilante da onda. Logo, é essencial que exista uma diferença de eletronegatividade entre os elementos atômicos constituintes, para que os dipolos moleculares possam orientar-se e reorientar-se em resposta à influência de um campo elétrico alternado, presente nas frequências das micro-ondas (GUPTA, et al., 2007; LOUPY, 2004).

Assumindo-se que, na ausência de um campo elétrico, todas as moléculas são idênticas e dispostas aleatoriamente no meio, de modo que o material não apresenta um dipolo elétrico definido, ou seja, para cada dipolo disposto existe outro com direção oposta. Ao analisarmos o comportamento das moléculas na presença de um campo elétrico estático, observamos que estas apresentam uma tendência de alinhar-se paralelamente à orientação do campo por meio de rotação, conforme mostrado na **Figura 11**. No entanto, quando o campo é removido, as moléculas retornam novamente ao seu estado desordenado (KAPPE, et al., 2009; KAPPE, et al., 2005).

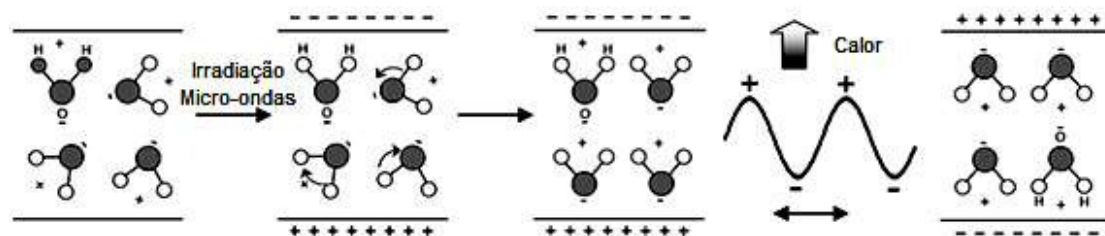
**Figura 11.** Orientação das moléculas na presença e ausência de um campo estático.



Fonte: (CAMPOS, 2012)

Na **Figura 12** podemos observar o efeito incidido sobre os dipolos, quando expostos a um campo elétrico oscilante em determinada frequência. Como resultado, obtemos a constante tentativa de realinhamento destes na direção do campo alternado, através de movimentos rotacionais sucessivos realizados pelas moléculas, que devido à proximidade com sua vizinhança, ocasionam fricções e/ou colisões, promovendo assim a dissipação da energia na forma de calor. Um efeito adicional de polarização pode ocorrer quando o dipolo formado induz um momento dipolar em sua vizinhança e assim sucessivamente. Essa polarização por indução é característica de moléculas que não possuem uma diferença muito grande na eletronegatividade de seus átomos constituintes (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; LOUPY, 2004).

**Figura 12.** Orientação das moléculas de água na presença de um campo elétrico oscilante.



Fonte: (SAXENA, et al., 2011)

Logo, o aquecimento gerado por este processo está diretamente relacionado à capacidade dos dipolos alinharem-se com a frequência do campo aplicado, ou seja, se eles não tiverem tempo suficiente para realinhar (irradiação de alta frequência), o aquecimento dielétrico não ocorrerá em virtude de nenhum movimento ser induzido nas moléculas por não conseguirem responder à oscilação do campo. Já, quando houver uma rápida reorganização (irradiação de baixa frequência), também não produzirá um efeito pronunciado, devido ao fato das moléculas rotacionarem em fase com o campo elétrico oscilante, tendo este alinhamento um efeito pequeno sobre o aquecimento (KAPPE, et al., 2009; KAPPE, et al., 2005; TIERNEY, et al., 2005).

Quanto às radiações nas frequências das micro-ondas, esse fenômeno ocorre entre esses dois extremos. Em outras palavras, a frequência aplicada é baixa o suficiente para que os dipolos tenham tempo de responder ao campo elétrico alternado, e alta o suficiente para que sejam incapazes de segui-lo com precisão. Dessa forma, o dipolo se reorienta para alinhar-se com o campo elétrico, mas em seguida, o campo muda de sentido, gerando uma diferença de fase entre a orientação do campo e o dipolo. Como o

dipolo não é suficientemente rápido e não possui tempo hábil para responder a essa rápida flutuação do campo, essa demora entre o estímulo eletromagnético e a resposta da molécula é a origem física da perda dielétrica, gerando assim o aquecimento dielétrico (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; TIERNEY, et al., 2005).

Com o propósito de estabelecer um modelo para determinar a permissividade de um meio, que é uma quantidade macroscópica, a partir de um modelo microscópico da constituição da matéria, empregaram simplificações que permitiram uma solução analítica para o problema. Dentre os modelos mais comuns que descrevem a perda dielétrica no mecanismo de relaxação dielétrica, têm-se: Debye; Debye Duplo; Cole-Cole; Cole-Davidson; e Havriliak-Negami (CLARKE, et al., 2003).

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 - if / f_r} \quad \text{Debye (12)}$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_h}{1 - if / f_{r1}} + \frac{\epsilon_h - \epsilon_{\infty}}{1 - if / f_{r2}} \quad \text{Debye duplo (13)}$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_h}{1 - if / f_r} - i\Gamma f \quad \text{Debye Gama (14)}$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (-if / f_r)^{1-\alpha}} \quad \text{Cole-Cole (15)}$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 - if / f_r)^{1-\beta}} \quad \text{Cole-Davidson (16)}$$

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + (-if / f_r)^{1-\alpha})^{1-\beta}} \quad \text{Havriliak-Negami (17)}$$

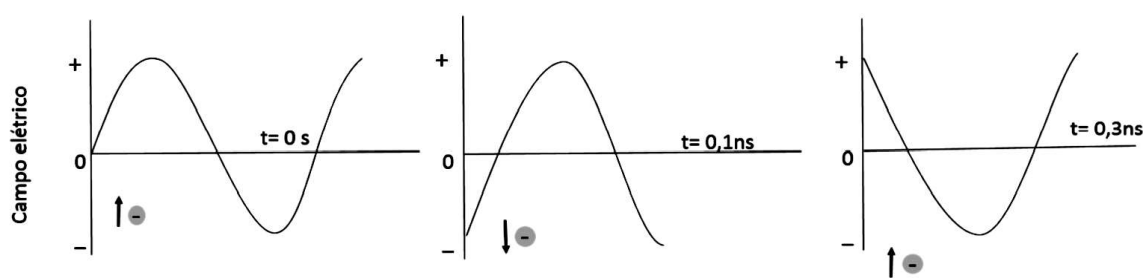
É fácil perceber que o modelo de Debye é uma aproximação bastante simplificada de um problema real complexo. Assim, um sistema constituído de moléculas esféricas simples dissolvido num solvente apolar cuja concentração é suficientemente pequena para que não haja interação entre elas e apresentando somente uma frequência de relaxação poderá ser facilmente descrito pelo modelo de Debye, que utiliza a frequência de relaxação para fornecer a descrição do comportamento desse sistema sob incidência de ondas eletromagnéticas em um determinado intervalo de frequência. No entanto, medidas dielétricas obtidas de uma grande quantidade de líquidos deixaram clara a existência de diferentes comportamentos na perda dielétrica, que podiam ser ajustados a partir generalizações do modelo de Debye (CLARKE, et al., 2003).



### 2.3.2.2 Condução iônica

O mecanismo de condução iônica ou polarização iônica consiste no movimento de cargas livres (elétrons, íons), sob a influência de um campo elétrico, cujo aquecimento é resultado do deslocamento dos íons sob influência da oscilação do campo elétrico das micro-ondas. Este deslocamento aumenta a taxa de colisões entre as espécies com sua vizinhança, convertendo assim a energia cinética em calor. O mecanismo de condução iônico é uma interação mais efetiva do que a relaxação dielétrica no que tange à capacidade de geração de calor (CLARKE, et al., 2003; LIDSTRON, et al., 2001).

**Figura 13.** Mecanismo de condução iônica de cargas na presença de um campo elétrico oscilante.



Fonte: KAPPE, 2009

Esse fenômeno pode ser quantificado a partir da grandeza conhecida como *condutividade* ( $\sigma$ ) expressa em  $\text{S.m}^{-1}$  (Siemens por metro), sendo dependente de fatores como: temperatura, frequência, concentração, etc.

### 2.3.2.3 Ressonância dielétrica

A ressonância dielétrica não pode ser confundida com relaxação dielétrica, pois os mecanismos físicos que envolvem cada uma delas são completamente diferentes. Dentre elas, podemos citar a distinção no domínio da frequência e a dependência da permissividade ( $\epsilon'$ ) e da permeabilidade ( $\mu'$ ) em função da mudança de frequência. No entanto, a ressonância é muito mais efetiva em gases, não se admitindo sua ocorrência em líquidos e semissólidos. Já na relaxação, pois sua interação com moléculas líquidas ou semissólidas é muito mais pronunciada (CLARKE, et al., 2003).

#### 2.3.2.4 Perda por processos não-lineares

A energia absorvida é dissipada como calor, por materiais magnéticos, devido à perda de histereses causada por campo magnético alternado. Materiais ferroelétricos exibem muitos fenômenos idênticos, conduzindo a uma fonte independente de perda elétrica. A magnitude relativa desses efeitos não lineares normalmente aumenta com a amplitude do campo aplicado (CLARKE, et al., 2003; GUPTA, et al., 2007).

### 2.3.3 Efeitos das micro-ondas

As implicações sobre os processos de transformação da matéria a partir da aplicação de ondas eletromagnéticas na região das micro-ondas podem ser distinguidas por dois principais efeitos, térmico e atérmico. Claramente, os fenômenos observados resultam dos efeitos promovidos pela contribuição individual ou das combinações destes, sendo ambos discutidos a seguir (KAPPE, et al., 2005).

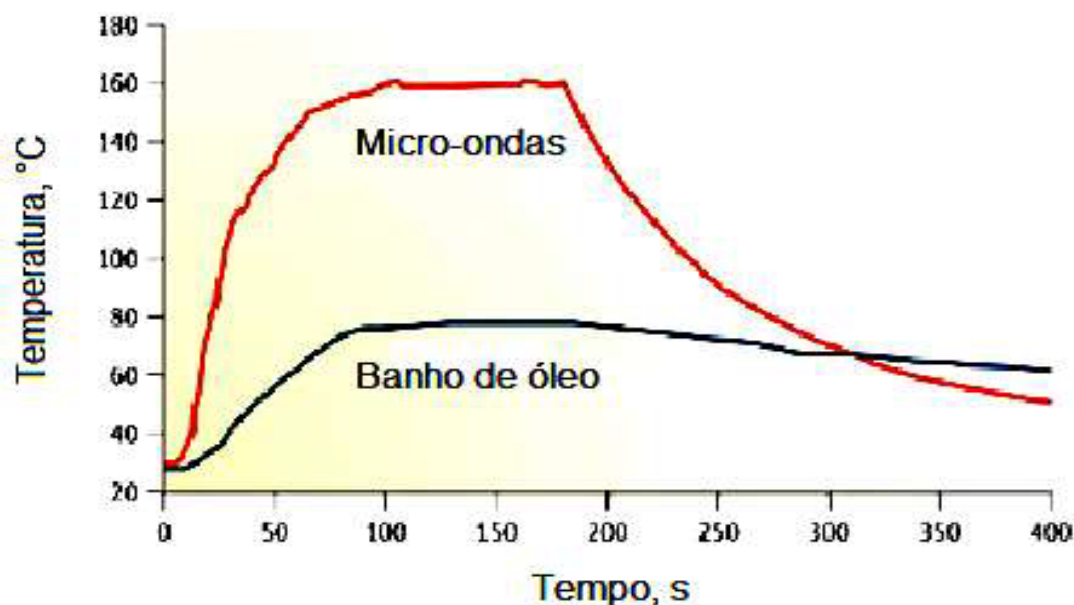
#### 2.3.3.1 Efeitos térmicos

Nos últimos anos, diversas aplicações utilizando as micro-ondas surgiram devido às inúmeras vantagens, dentre elas, podemos citar as alterações no rendimento dos produtos, o aumento da seletividade e o tempo de aquecimento significativamente inferior àqueles obtidos pelos métodos convencionais. Para alguns pesquisadores, as melhorias das condições reacionais promovidas sob irradiação das micro-ondas são resultados dos efeitos puramente térmicos/cinéticos, isto é, são consequências das elevadas temperaturas que o meio reacional atinge quando incidido pelas ondas eletromagnéticas, implicando em processos promovidos mais rapidamente que aqueles ocorridos em sistemas mais brandos (GUPTA, et al., 2007; LEADBEATER, 2011; LOUPY, 2004).

Este efeito pode ser observado na **Figura 14**, onde se explicita como determinada amostra pode atingir uma temperatura mais elevada quando aquecida por irradiação dielétrica, diferindo-se do seu homólogo termicamente aquecido. Este efeito é denominado de superaquecimento macroscópico, e é decorrente da retardação na nucleação do solvente durante o processo de aquecimento, resultando no aumento da temperatura de ebulição, cujo efeito é incomum quando promovido com aquecimento convencional. No entanto, estudos realizados sobre a entalpia de vaporização em ambos

os modos de aquecimento estabeleceram que não existe uma variação desta constante, indicando que a temperatura também poderá superar em até 40 °C o ponto de ebulição sob condições normais (KAPPE, et al., 2005; LOUPY, 2004; MAZO, et al., 2012; SAXENA, et al., 2011).

**Figura 14.** Perfil de temperatura do etanol no aquecimento e resfriamento, quando realizado por irradiação de micro-ondas e banho de óleo.



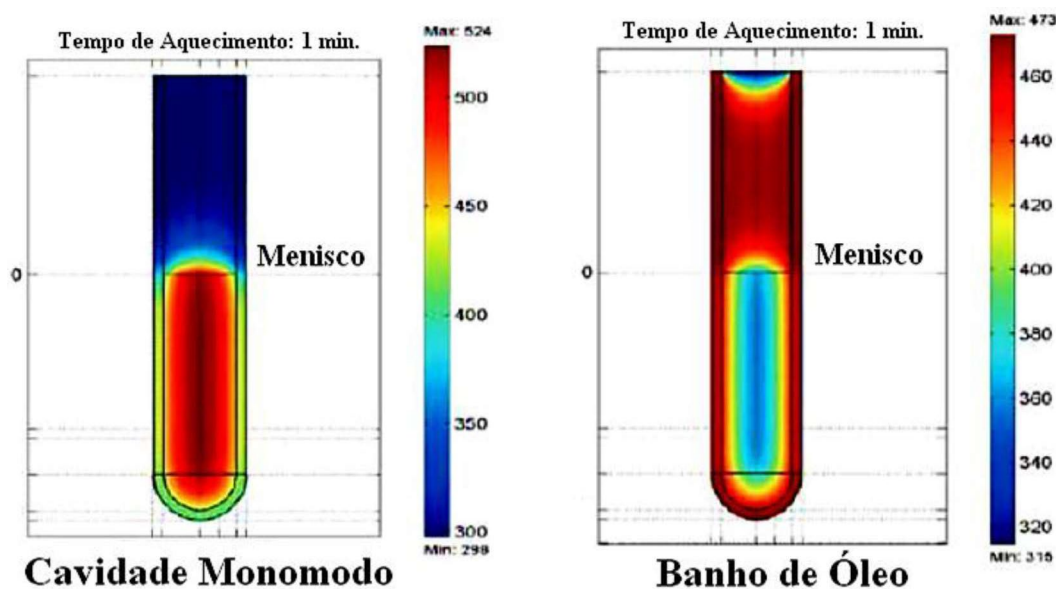
Fonte: (SAXENA, et al., 2011)

Outra diferença chave entre o aquecimento convencional e micro-ondas reside na maneira pela qual o calor é transferido para o meio, sendo facilmente observada uma inversão dos gradientes de temperatura nos sistemas reacionais quando utilizado ambas as técnicas. Isso ocorre porque, nos métodos convencionais, a propagação da energia ocorre de fora para dentro pelos mecanismos de condução, convecção e radiação, isto é, a transferência ocorre da fonte de aquecimento para a parede do frasco reacional e posteriormente atinge os reagentes (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; LEADBEATER, 2011).

Já na irradiação por micro-ondas ocorre o processo inverso (partindo-se da premissa de que o meio é constituído de material dielétrico adequado), neste caso o aquecimento ocorrerá primeiramente no interior da amostra, onde a conversão energética será mais eficaz. Assim, a ordem de transferência energética ocorrerá dos reagentes para a parede do frasco reacional até atingir o meio externo, como pode ser

observado na **Figura 15**, criando um perfil de temperatura inverso quando comparado com o convencional (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; LEADBEATER, 2011).

**Figura 15.** Gradiente de temperatura dos sistemas aquecidos por métodos convencional e por irradiação de micro-ondas. Escala de temperatura dada em Kelvin após 1 minuto de aquecimento.



Fonte: (KAPPE, et al., 2005)

Em geral, grande parcela das reações utiliza equipamentos com transferência de calor convencional (aquecimento lento), tendo como consequência um superaquecimento local que poderá levar à decomposição dos produtos e/ou reagentes. Em contraste, a energia das micro-ondas interage pouco com a parede do reator, agindo diretamente nos componentes condicionados neste. Se o sistema reacional for desenvolvido adequadamente, o aumento da temperatura irá ser uniforme em toda a amostra, o que poderá minimizar a formação de subprodutos e/ou reduzir a decomposição dos componentes da mistura (LIDSTRON, et al., 2001).

Neste sentido, o aumento da temperatura promovido pelos processos de relaxação dielétrica e condução iônica e o rápido processo de aquecimento e resfriamento do meio, característica das micro-ondas, poderá induzir reações diferentes ou alterar seu rendimento, especialmente se os perfis cinéticos forem dependentes e/ou favorecidos por estas condições. Dessa forma, o aquecimento promovido pelas micro-ondas nem sempre favorece o caminho da reação de interesse, podendo formar produtos indesejados em função das elevadas temperaturas reacionais atingidas. Mas também

pode ser a razão pela qual as reações assistidas por elas promovam as obtenções dos produtos com elevado grau de pureza e em maiores quantidades (KAPPE, et al., 2009; LEADBEATER, 2011; LIDSTRON, et al., 2001; SAXENA, et al., 2011).

Além disso, outras características inerentes ao aquecimento dielétrico devem ser consideradas, como a distribuição controlável dos campos em virtude do tipo de aplicador utilizado (cavidade monomodo, cavidade multimodo, ou o isolamento do campo elétrico e magnético com os ajustes adequados). O aquecimento seletivo a partir das características intrínsecas do material, diferenciando-se por aquecer um grupo de constituintes específicos da amostra. E a denominada autolimitação, que consiste na influência da temperatura para a interação/absorção da onda pelo material, ou seja, o decréscimo ou acréscimo da temperatura no meio poderá aumentar ou diminuir a absorvidade da onda pela amostra (GUPTA, et al., 2007; KAPPE, et al., 2009; LEADBEATER, 2011).

#### 2.3.3.2 Efeitos não térmicos

Os efeitos não térmicos das micro-ondas são descritos essencialmente como resultado da interação direta do campo elétrico com moléculas específicas do meio reacional, que não pode ser racionalizado como efeitos térmicos/cinéticos, ou seja, a aceleração de transformações químicas ocorridas em condições similares de temperatura, mas tendo resultados distintos dependendo do método de aquecimento. Argumenta-se que, na presença de um campo elétrico, o efeito de orientação dos dipolos moleculares leva à mudança nos fatores pré-exponencial e energia de ativação. Este efeito pode ser racionalizado em termos da equação de Arrhenius, tendo como resultado da modificação dos parâmetros da **Equação 18**, consequentemente, a alteração da velocidade reacional (GUDE, et al., 2013; KAPPE, et al., 2009; LOUPY, 2004; MAZO, et al., 2012).

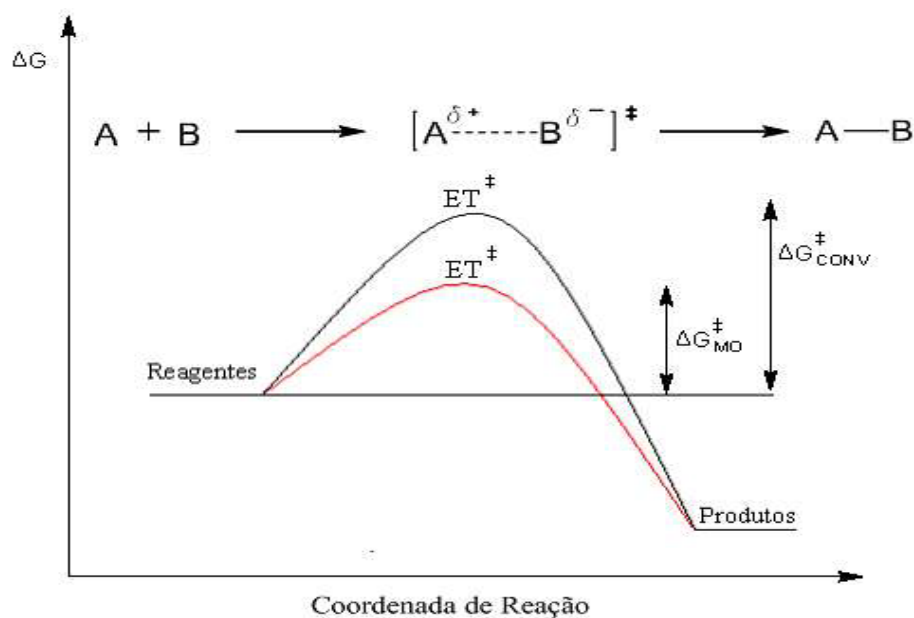
$$k = A e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \quad (18)$$

A primeira possibilidade é um aumento no fator pré-exponencial (A), que representa a probabilidade de impacto entre as moléculas. A eficiência de colisão pode ser efetivamente influenciada pela orientação mútua das moléculas polares envolvidas na reação, isso porque este fator depende da frequência de vibração dos átomos na interface reacional, assim devemos considerar o efeito campo das micro-ondas sobre

este fator no meio. A diminuição da energia de ativação  $\Delta G^*$  é certamente o efeito mais pronunciado sob a velocidade da reação, pois a contribuição do termo entrópico ( $-T\Delta S^*$ ) sob o valor de  $\Delta G^*$  é superior na irradiação das ondas dielétricas, já que a magnitude deste termo denota uma maior desorganização do sistema quando comparado ao aquecido classicamente. Em reações assistidas por micro-ondas, a geração de entropia é maior devido ao movimento dipolar rápido e aleatório e às interações de micro-ondas em nível molecular, o que aumenta o valor do segundo termo na equação (GUDE, et al., 2013; LOUPY, 2004).

Em termos de reatividade e cinética das reações, o efeito é considerado de acordo com o seu mecanismo, e com uma atenção particular para aqueles cuja polaridade do sistema é alterada durante o processo reacional. Se um aumento da polaridade ocorrer entre o estado fundamental (Reagentes) e o estado de transição (ET), teremos como resultado um melhoramento na reatividade, em virtude do campo elétrico das micro-ondas estabilizar o estado de transição polar, causando a diminuição na energia de ativação. Pois, se a estabilização do estado de transição for mais efetiva que o estado fundamental, isto resultará no melhoramento da reatividade pela maior estabilização dessas espécies (**Figura 16**) (LOUPY, 2004).

**Figura 16.** Diferença na energia livre de Gibbs nos métodos aquecimento por micro-ondas e convencional.



Fonte: (KAPPE et al., 2009)

Desse modo, os efeitos atérmicos serão acentuados quando as micro-ondas interagem diretamente com os reagentes, pois sua interação com as ondas eletromagnéticas através do mecanismo de polarização dipolar aumentará seu momento dipolar mais pronunciadamente, implicando em velocidades reacionais maiores que aquelas promovidas pelos aquecimentos tradicionais. Em contrapartida, se levarmos em consideração a presença de um solvente com propriedades dielétricas que o torne capaz de absorver as micro-ondas, então o efeito atérmico sobre os reagentes ficará mascarado pela absorção do campo elétrico realizado via interação onda-solvente, e o efeito se tornará mais similar àquele apresentado pelos métodos convencionais (GUDE, et al., 2013; KAPPE, et al., 2009; LOUPY, 2004).

### 2.3.4 Reator de micro-ondas

O reator de micro-ondas pode ser dividido em três partes principais: fonte de micro-ondas (magnetron), que transforma a energia elétrica da rede em energia eletromagnética de micro-ondas; os guias de ondas, linha que transmite a energia da fonte até a amostra; e o aplicador, local no qual é colocado o produto a ser irradiado pelas micro-ondas. Cada uma dessas partes terá seus componentes e subcomponentes, que farão com que a energia gerada na fonte seja fornecida ao material desejado, com a melhor eficiência possível.

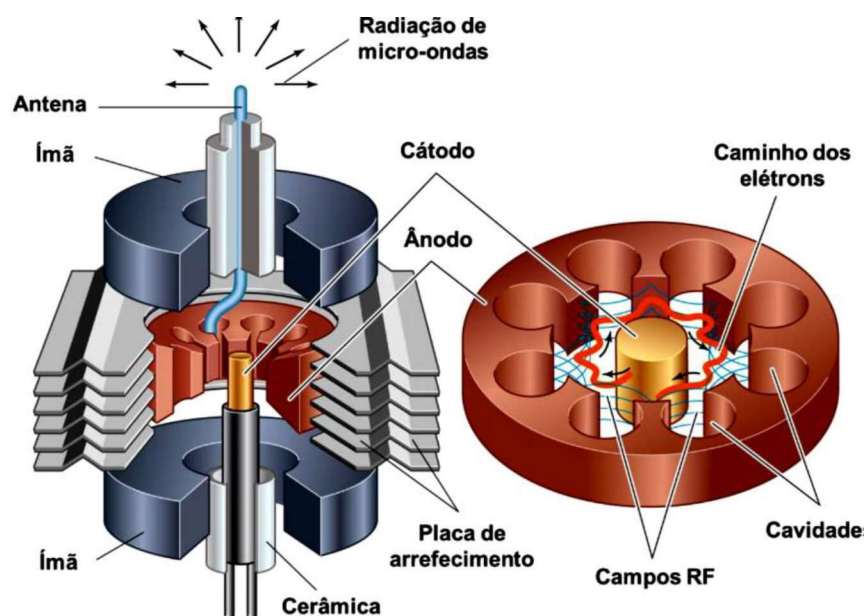
#### 2.3.4.1 Fonte

A fonte mais utilizada para geração de micro-ondas é o magnetron (**Figura 17**), caracterizado como um tubo a vácuo, constituído por um cátodo e um ânodo, terminado em uma antena por onde são emitidas as micro-ondas. O cátodo emite os elétrons, que são atraídos pela ação de um campo elétrico contínuo  $E$  correspondente a uma tensão de 4,4 kVs, para o ânodo polarizado, assim provocando a circulação dos elétrons. Ímãs criam um campo magnético  $B$ , paralelo ao eixo do tubo, que encurva as trajetórias dos elétrons, para aumentar o período de deslocamento (MARQUES, 2020).

O campo elétrico, formado pelas cavidades do anodo, exerce sobre os elétrons uma força que se opõe a esse movimento circular, obrigando-os a se reagrupar, gerando uma nuvem eletrônica. Essa corrente de elétrons vai induzir em seu giro uma corrente nas cavidades. A aceleração dos elétrons produz oscilação que será convertida em ondas

eletromagnéticas que são transmitidas para a saída coaxial do tubo (antena) com o auxílio de um elemento de acoplamento (fio curvo) (DALL'OGGIO, 2002).

**Figura 17.** Visão interna do magnetron.



Fonte: (CAMPOS, 2012)

#### 2.3.4.2 Guia de onda

Os guias de ondas são tubos metálicos geralmente construídos de metais como cobre, alumínio ou aço inoxidável, com secção transversal circular ou retangular acoplado por conexões, responsáveis pela propagação das micro-ondas da fonte geradora até o aplicador. A corrente e a voltagem não são uma preocupação fundamental. Na verdade, a energia é considerada propagando-se na linha de transmissão na forma de ondas eletromagnéticas que consistem em um campo elétrico e um campo magnético alternado. Quando a energia é lançada no guia de onda, muitos modos podem ser excitados, definidos pelas dimensões da seção transversal do guia de onda (LEONELLI, 2017; LOUPY, 2004).

Quando as micro-ondas se propagam ao longo de um guia de onda, aplicado para aquecimento, ao fim dele, a onda refletida viaja de volta para a fonte. A onda que se propaga na direção do aplicador é chamada de onda incidente e a onda que retorna em direção ao magnetron é chamada de onda refletida. O objetivo num projeto de forno de micro-ondas é assegurar que toda a energia incidente seja absorvida pela



carga/dielétrico. Em outras palavras, à frequência ressonante propagada no forno deve estar próxima a frequência do magnetron (ex. 2,45GHz). Se muita energia é refletida de volta para a fonte, o magnetron pode ser danificado. Entretanto, muitos fornos são protegidos por um sensor térmico de desligamento automático em caso de adaptação inadequada (LOUPY, 2004).

#### 2.3.4.3 Acoplador

É um componente que pode ser acoplado ao guia de onda, isolador ou circulador, sendo utilizado para medição da potência incidente/refletida na carga. Existem acopladores direcionais que permitem distinguir as medições da potência incidente e refletida e os não-direcionais que apenas registram quanto de potência está passando no guia de onda, podendo ser a incidente, refletida ou ambas. A potência refletida é um dos parâmetros mais importantes ao usuário na operação de um reator de micro-ondas, porque é possível estimar a potência absorvida pelo meio simplesmente conhecendo a potência aplicada e subtraindo a potência de retorno. É recomendável garantir que o meio absorva a maior parte da potência aplicada, tanto para minimizar o superaquecimento do magnetron quanto para reduzir o gasto energético do processo e produzir resultados com maior repetibilidade e reprodutibilidade (RADOIU, et al., 2022).

#### 2.3.4.4 Sintonizador

O sintonizador (Tunner) é o dispositivo utilizado para ajustar minimiza a quantidade de potência refletida, o que resulta num acoplamento mais eficiente da fonte com a carga, otimizando a absorção da onda pelo meio. Os sintonizadores são muito úteis em aplicações onde a impedância de carga varia significativamente durante o processo de aquecimento. Essa variação acontece por vários motivos, como, por exemplo, mudança das propriedades físico-químicas do material processado na cavidade, principalmente nos casos onde se utiliza micro-ondas para fazer reações químicas e a composição do sistema fica em constante mudança. Além disso, as propriedades físicas dos materiais geralmente mudam com a temperatura. Uma variação de impedância também pode ocorrer na fonte. Um motivo comum da variação é o desvio do ponto de funcionamento do magnetron devido ao aquecimento proporcionado pela

potência refletida pela carga (instabilidade de acoplamento). Esse fenômeno justifica a presença do isolador no sistema de aquecimento (CAMPOS, 2012).

#### 2.3.4.5 Aplicador

O aplicador é uma cavidade ressonante onde se localiza o componente final do sistema reacional das micro-ondas, cuja energia aplicada deverá se encontrar com o material a ser aquecido. Geralmente possui somente uma entrada (denominada de janela ou íris), isolada por materiais transparentes à radiação, dentre eles o quartzo ou teflon. Chama-se cavidade o volume limitado por uma superfície metálica, acoplada ao gerador por meio de um guia de onda, por onde passam todas as ondas incidentes. Assim, o aplicador é a parte do circuito que, de fato, é construída para garantir as melhores condições e maior eficiência na transferência de energia eletromagnética proveniente do gerador para o material de interesse (**Figura 18**) (LEONELLI, 2017; LOUPY, 2004).

**Figura 18.** Visão Superior da Cavidade.



Fonte: (PARIZOTTO, 2018)

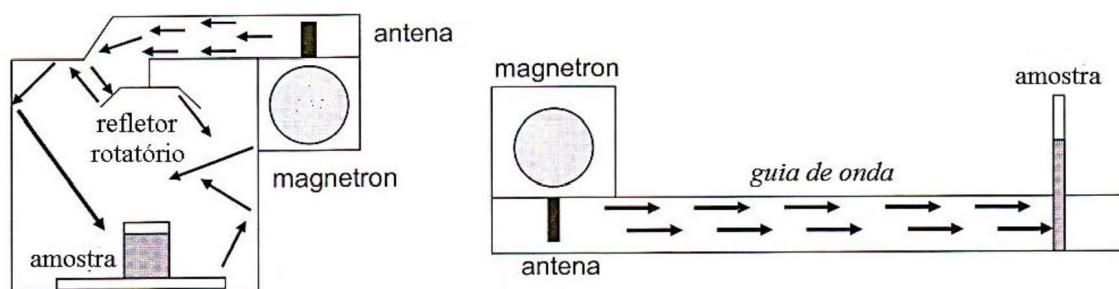
Um reator monomodo é essencialmente uma cavidade ressonante, muito bem projetada em termos geométricos em função da frequência utilizada, de modo que as ondas sofram múltiplas reflexões preferenciais para garantir eficiência máxima da

potência incidida e minimizar a reflexão para a fonte. A sobreposição da onda incidente fornece uma elevação no padrão de ondas estacionárias, possibilitando definir com maior precisão a posição dentro da cavidade onde a intensidade do campo elétrico é máxima, a qual será muito mais alta do que aquelas promovidas em dispositivos multimodos (LEONELLI, 2017; LOUPY, 2004).

Além disso, é um erro acreditar que o uso de uma cavidade monomodo aplica-se somente para sistemas de trabalho com pequenos volumes e/ou operação perto de alguns centímetros cúbicos, pois as quantidades a serem utilizadas também dependerão das características físicas da mistura reacional, da temperatura do processo, do tipo de agitação e da forma geométrica da cavidade, que depende das propriedades dielétricas do material (LOUPY, 2004).

Já um reator multimodo consiste basicamente em um recipiente fechado de modo a armazenar a energia eletromagnética fornecida por um gerador, e que suporte vários modos diferentes de propagação ressonante no interior da cavidade a um dado intervalo de frequência, em virtude da sua geometria e tamanho. Para se assegurar um aquecimento homogêneo de um material numa cavidade com diferentes modos ressonantes de energia eletromagnética, é necessária a utilização de uma superfície giratória ou agitado para receber a energia de maneira uniforme (DALL'OGGIO, et al., 2002). A **Figura 19** apresenta uma imagem comparativa entre os dois modos de aplicadores.

**Figura 19.** Comparativo entre as cavidades ressonantes. Do lado esquerdo temos uma cavidade do tipo multimodo e do lado direito uma cavidade monomodo.



Fonte: (KAPPE, 2005)

### 2.3.5 Determinação dos parâmetros dielétricos

A determinação das medidas de dielétricos deve seguir normas estabelecidas de acordo com padrões internacionais, que fornecem uma maneira de compartilhar boas

práticas e assegurar a compatibilidade das que são realizadas em diferentes laboratórios, servindo como guia procedimental para obter maior reprodutibilidade e repetibilidade. As normas internacionais podem ser desenvolvidas por especialistas e submetidas à avaliação técnica por organizações normativas, assim, em virtude do grande número de normas, diversas organizações normatizadoras são necessárias, tais como: “*American Society for Testing and Materials (ASTM)*”; “*International Electrotechnical Commission (IEC)*”; “*Comité Européen de Normalisation (CEN)*”; “*British Standards (BS)*”; que podem estabelecer métodos padrões na determinação de propriedades dielétricas (CLARKE, et al., 2003).

Em se tratando de normas para determinação de líquidos dielétricos, existem duas aplicações principais: (1) as em baixas frequências (50-60 Hz) para líquidos usados como isolantes elétricos; (2) em Radiofrequências (RF) aplicados para medições de taxas específicas de absorção que determinam a energia dissipada em um modelo espectral, tipicamente em frequências na faixa de 400 MHz a 2.45 GHz. Dentre outras normas, tem-se: a ASTM D924 aplicada ao desenvolvimento de celas de medidas, métodos de amostragem e controle de temperatura; a ASTM D150-98 para medidas precisas para efeitos da frequência; a EN 50361-2001 aplicada para métodos RF em líquidos (CLARKE, et al., 2003).

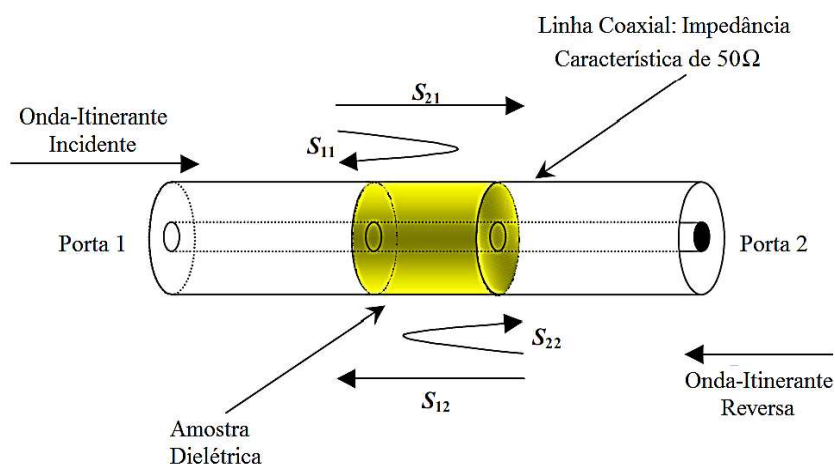
A determinação dos parâmetros dielétricos pode se dar de várias formas, ou seja, depende da concepção do equipamento e da técnica mais apropriada a ser empregada na obtenção das medidas. Então, deve-se ter em mente que, para avaliar a melhor técnica de medida que será utilizada, devemos avaliar muitos fatores, tais como: estado físico do material, intervalo de frequência, temperatura de trabalho, composição etc. No presente caso, são os métodos utilizados para a determinação de parâmetros em meio líquidos e misturas reacionais numa faixa de frequência entre 300 MHz e 13 GHz e temperaturas que podem variar entre 10 a 90 °C (CLARKE; et al., 2003).

Segundo (CLARKE, et al., 2003) para determinação dos parâmetros dielétricos são usados: Os métodos de circuitos concentrados (Lumped-Impedance), que se baseiam em um meio dielétrico contínuo, tendo circuito equivalente em série com dimensões muito pequenas em relação ao comprimento de onda, limitando-se sua utilização na faixa do espectro com frequência máxima de 1 GHz. Já nos métodos de onda-itinerante (Travelling-Wave), citam-se as propriedades da célula de medida sendo

definidas em termos dos parâmetros de espalhamento, ou parâmetros-S, nos quais o coeficiente de transmissão e reflexão da célula é definido em relação a uma impedância característica especificada. Cabe ressaltar que os parâmetros-S são coeficientes que se referem às tensões ou correntes das ondas-itinerantes e não da potência.

De modo geral, com um analisador de rede são realizadas medidas, com base nos parâmetros-S (transmissão e coeficientes de reflexão), de células cheias de líquido com duas portas construídas de guia de onda ou uma linha coaxial (**Figura 20**), que pode ser utilizada para a determinação da permissividade complexa de líquidos, que pelas equações já apresentadas, obtêm-se a constante dielétrica e a perda dielétrica (GREGORY, et al., 2006).

**Figura 20.** Parâmetros de espalhamento de uma onda eletromagnética em uma linha de transmissão coaxial.



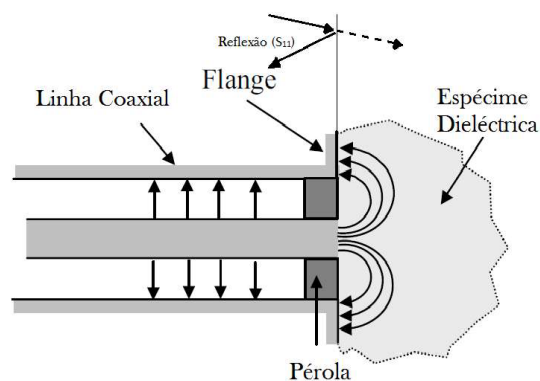
Fonte: (GREGORY, et al., 2006)

Para as equações,  $S_{11}$  e  $S_{22}$  correspondem ao coeficiente de reflexão da amostra, referente às ondas incidentes e reversas, respectivamente, já os sinais  $S_{21}$  e  $S_{12}$  correspondem aos coeficientes de transmissão.

Uma técnica muito comum que utiliza esses princípios para a obtenção das propriedades dielétricas são os cabos coaxiais (como sensor coaxial, sonda coaxial, sonda coaxial-linha ou mesmo linha coaxial em aberto), utilizados em conjunto com um reflectômetro para então ser medido o coeficiente de reflexão ( $S_{11}$ ), e por meio de equações matemáticas converte-se o sinal refletido na permissividade, a partir do coeficiente de reflexão complexo. Há muitos modelos de sensores em que é incorporada a flange circular, **Figura 21**. A sensibilidade dos sensores coaxiais varia

consideravelmente com (i) a frequência, (ii) a permissividade complexa da amostra e (iii) a dimensão do sensor. Em geral, sensores menores são melhores para frequências mais altas (GRANT, 1989; GREGORY, et al., 2006).

**Figura 21.** Linha coaxial de terminal aberto



Fonte: (GREGORY, et al., 2006)

Na técnica do sensor coaxial, utiliza-se um sistema de calibração com 3 padrões diferentes, a saber: um circuito aberto, normalmente ar, um curto-circuito e um líquido de referência conhecido. Sendo esses últimos de baixa a alta permissividade, pois, quanto mais próxima for a permissividade do líquido de referência em relação à amostra, menor o erro introduzido na medida (CLARKE, et al., 2003).

## 2.4 ULTRASSOM

As premissas teóricas para a geração de ultrassom foram estabelecidas pelos estudos do efeito piezelétrico e seu inverso, em 1880, desenvolvidos por Pierre e Marie Curie. Revelando que alguns cristais, ao serem comprimidos por uma força mecânica, suas superfícies ficavam carregadas eletricamente, e a esta polarização elétrica após compressão, deram o nome de efeito piezoelétrico. E um efeito inverso ocorre quando se aplica uma diferença de potencial elétrico entre suas superfícies que se expande ou contrai. A aplicação de pulsos elétricos alternados e extremamente rápidos gerava sons de alta frequência (MARTINES, et al., 2000; MASON, et al., 1988).

No entanto, a cavitação como um fenômeno físico foi reportada pela primeira vez em 1895 por John Thornycroft e Sidney Barnaby, ao observarem a ineficiência da propulsão de um audacioso navio, cuja velocidade máxima ficou muito abaixo das especificadas. Problemas do posicionamento nas pás da hélice geraram uma fonte de

vibração devido ao rápido movimento, que acarretou o surgimento de bolhas, diminuindo drasticamente a eficiência do deslocamento (MARTINES, et al., 2000; LUCHE et al., 1998; MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

Em 1917, Lord Rayleigh demonstrou que um efeito vibracional ocorria pela formação da turbulência, calor e pressão gerados através das implosões das bolhas (efeitos cavitacionais) em fluidos incompressíveis. Mas apenas em 1927, Alfredo Loomis relatou efeitos químicos e biológicos atípicos sobre as taxas reacionais quando ondas sonoras intensas propagam-se através de um líquido. Desde então, o uso de ultrassom na química, mais especificamente no que tange ao seu uso como indutor de reações químicas, demonstra de forma inequívoca os efeitos, por vezes inesperados, resultantes da propagação de ondas elásticas em diversos meios (MARTINES, et al., 2000; MASON PETERS, 2004; MASON, et al., 1988).

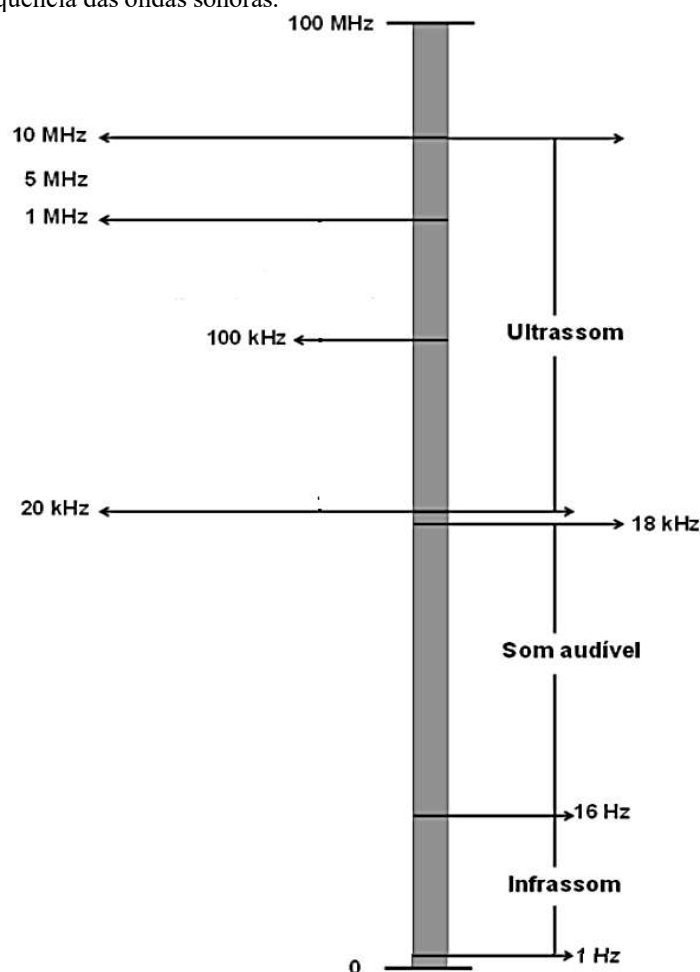
Aparelhos ultrassônicos modernos possuem geradores (transdutores) que produzem ondas a partir da deformação mecânica dos cristais piezoelétricos, quando submetidos ao campo elétrico alternado baseado no efeito piezelétrico inverso, ou seja, se o potencial é alternado a altas frequências, o material converte a energia elétrica em mecânica (som), mas quando o potencial alternado for suficientemente alto, o ultrassom é gerado (LUCHE, et al., 1998; MASON, et al., 1988).

Os principais cristais piezoelétricos ou transdutores utilizados em sistemas ultrassônicos podem ser compostos por diversos materiais, como topázio, quartzo ou materiais cerâmicos, como o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), titanato do bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), metaniobato de chumbo ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ) ou titanato zirconato de chumbo (PZT, do inglês Lead Zirconate Titanate), sendo este último o mais empregado, devido à sua eficiência e estabilidade (MANICKAM, et al., 2023; SEKHAR, et al., 2023; TURNER, et al., 2021).

O ultrassom refere-se a ondas sonoras com frequências superiores a 20 kHz, situadas em uma faixa inaudível aos seres humanos, visto que a faixa de som perceptível está entre 16 Hz e 16 kHz. As ondas ultrassônicas são classificadas em três grupos: baixa (20 a 100 kHz), intermediária (100 kHz a 1 MHz) e alta (1 a 10 MHz) frequência, conforme ilustrado na **Figura 22** (BEHAL, et al., 2024; LUCHE, et al., 1998; MASON, et al., 1988).

No entanto, para fins de aplicação, o ultrassom divide-se apenas em duas categorias: ultrassom de baixa potência com emprego de altas frequências (1 a 10 MHz) e baixas amplitudes, que não alteram quimicamente o meio por ele atravessado e são usualmente implementados para medidas de velocidade e coeficiente de absorção da onda aplicadas à medicina, análise química e estudos de fenômenos de relaxação. A segunda categoria é o ultrassom de alta potência com emprego de baixas frequências (entre 20 e 100 kHz) e altas amplitudes que, uma vez submetidos, o meio sofre transformações químicas provocadas pela quebra da ligação e, por esse motivo, são usados em limpeza de materiais, soldagem plástica e indução de reações (LUCHE, et al., 1998; MASON, et al., 2011).

**Figura 22.** Faixa de frequência das ondas sonoras.



Fonte: (VERRUCK, et al., 2018)

O ultrassom é uma onda mecânica, que, diferentemente das eletromagnéticas que viajam no vácuo, requer um meio elástico para serem propagadas (sólido, líquido ou



gás), isto é, um ambiente com capacidade de se deformar reversivelmente quando submetido a uma força externa e, em seguida, retornar à sua forma original quando removida. Para os líquidos e gases, o movimento ondulatório das partículas ocorre na direção da onda e são retransmitidas para suas vizinhanças, classificando-as como ondas longitudinais, mas é importante salientar que o distúrbio não causa movimentos físicos, mas oscila em torno da posição de repouso. Já em sólidos, os quais suportam forças tangenciais, isto é, como possuem elasticidade de cisalhamento, ocorre também a propagação de ondas transversais, onde as oscilações das partículas são perpendiculares à direção de propagação da onda (MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

Dado o movimento ondulatório periódico das espécies que constituem o meio elástico à medida que a onda se propaga, podemos então caracterizá-lo em função da amplitude de deslocamento ( $x$ ), frequência da onda ( $f$ ), comprimento de onda ( $\lambda$ ), frequência angular ( $\omega$ ) e período ( $T$ ). Como as partículas do meio executam um movimento harmônico simples (MHS), aplicam-se funções seno ou cosseno para descrever esse tipo de movimento. Para qualquer tempo ( $t$ ), a função de onda que descreve o deslocamento ( $x$ ) de moléculas de um fluido, como o ar, de sua posição de repouso, pode ser obtida através da **Equação 19** (MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

$$x = x_0 \sin 2\pi ft \quad (19)$$

Onde  $x_0$  é a amplitude do deslocamento ou o máximo deslocamento da partícula, e  $f$  é a frequência da onda sonora na faixa do ultrassom ( $>20$  kHz). Derivando-se a equação acima em relação ao tempo, conduz à expressão da velocidade da partícula dada na **Equação 20** (MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 \cos 2\pi ft \quad (20)$$

Onde,  $v_0 (= 2\pi f x_0)$  é a velocidade máxima da partícula. Além da variação da posição das moléculas, os ciclos periódicos de compressão e expansão provocam variações de pressão. Assim como acontece com o deslocamento da partícula, a variação da pressão, chamada de pressão acústica ( $P_a$ ), pode ser monitorada em qualquer instante pela **Equação 21** (MARTINES, et al., 2000; MASON, et al., 1988).

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (21)$$

Onde  $P_A$  é a amplitude da pressão. Pela importância que os meios líquidos têm na química, uma atenção especial deve ser dada quanto à aplicação de onda sonora.

Como no ar, as moléculas do líquido, sob a ação de um campo acústico, devem vibrar em torno de sua posição de repouso, e a pressão acústica ( $P_a$ ) deve ser superposta à pressão ambiente (usualmente hidrostática,  $P_h$ ), já presente no líquido. Logo, a pressão total ( $P$ ), no líquido em qualquer tempo ( $t$ ), é dada por: (MARTINES, et al., 2000; MASON, et al., 1988).

$$P = P_a + P_h \quad (22)$$

Outra característica de grande importância para identificar completamente uma onda é sua intensidade, tida como medida da energia produzida por uma onda sonora. Para uma onda sonora no ar, uma massa ( $m$ ) de ar movendo-se com uma velocidade média ( $v$ ) deve ser associada a uma energia cinética ( $k=mv^2/2$ , dada em joules). Desta forma, a energia transportada pela onda é especificada via intensidade da onda, ou seja, o fluxo médio de energia por unidade de tempo e por unidade de área. Logo, joule por segundo será a potência expressa em Watt ( $W$ ), e a unidade usual para a intensidade do som (especialmente em sonoquímica) será  $W.cm^{-2}$ , ou seja, a intensidade do som é a potência média por unidade de área (ADEWUYI, 2005; MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

Devendo ficar claro que no movimento ondulatório é a condição física originada em algum ponto e que, em face da sua natureza, poderá ser transmitida (propagada) para outras regiões. No entanto, percebe-se que a matéria não é transportada no movimento ondulatório (átomos ou moléculas oscilam em torno de uma posição de equilíbrio), mas sim, a propagação do estado dinâmico (o movimento) da matéria. Portanto, são as condições dinâmicas que são propagadas e especificamos o estado dinâmico de um sistema por meio de seu momento linear (quantidade de movimento) e da sua energia. Assim, a energia e o momento linear são as quantidades físicas transferidas ou propagadas no movimento ondulatório (LUCHE, et al., 1998; MASON, PETERS, 2004).

A intensidade máxima ( $I$ ) de uma onda sonora é proporcional ao quadrado da amplitude da pressão acústica ( $P_A^2$ ), conforme representada pela **Equação 23**, onde ( $\rho$ ) é a densidade do meio líquido e ( $c$ ) a velocidade do som no meio (MASON, et al., 1988; THOMPSON, et al., 1999).

$$I = \frac{P_A^2}{2\rho c} \quad (23)$$

Para medir a intensidade do som num ponto particular do meio, a velocidade máxima da partícula,  $v_0$ , ou a amplitude de pressão máxima,  $P_A$ , devem ser determinadas. Na prática, isso é difícil e, para muitas aplicações em sonoquímica, uma determinação calorimétrica da energia ultrassônica total transmitida para o meio é considerada suficiente. Durante a propagação de uma onda de som através de um meio, a intensidade da onda decresce à medida que a onda se afasta da fonte da radiação, descrita como intensidade de atenuação da onda ( $I_a$ ). A **Equação 24** estabelece a intensidade de atenuação ( $I_a$ ) através da intensidade da fonte de radiação ( $I_0$ ), pela distância da fonte de radiação ( $l$ ) e pelo coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) (MASON, et al., 1988; THOMPSON, et al., 1999).

$$I_a = I_0 \exp(-2\alpha l) \quad (24)$$

Esta atenuação pode surgir como resultado de reflexão, refração, difração ou espalhamento da onda, ou pode ser resultado da conversão de alguma energia mecânica (cinética) da onda em calor. Para aplicações em química, que ocorrem usualmente em fase gasosa ou líquida, a conversão em calor é mais importante. Como as moléculas do meio (líquido) vibram sob a ação de uma onda sonora, elas sofrem interações viscosas devido à perda friccional que degradam a energia acústica em calor, e é a absorção dessa energia que fornece aumento no aquecimento observado durante a aplicação de ultrassom de alta potência. O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi deduzido por Kirchhoff (1868) que sugeriu que a perda através da relação da viscosidade e condutividade do meio, representado pode ser **Equação 25**. Na equação,  $n_s$  é a força de cisalhamento,  $n_b$  a viscosidade da cavidade,  $k'$  condutividade térmica do meio,  $C_p$  calor específico à pressão constante e  $\gamma$  a capacidade calorífica do meio (MASON, et al., 1988; THOMPSON, et al., 1999).

$$\alpha = \frac{2\pi^2 f^2}{\rho c^3} \left[ n_b + \frac{4}{3} n_s + \frac{(\gamma-1) k'}{C_p} \right] \quad (25)$$

Como o fator de atenuação,  $\alpha$ , é proporcional ao quadrado da frequência, logo, a atenuação é muito maior em frequências mais altas.

O uso da irradiação do ultrassom no meio líquido possui promissoras aplicações químicas em virtude da ocorrência de um fenômeno conhecido como cavitação acústica.

Quando uma onda de ultrassom passa por um meio borbulhante, parte da energia é espalhada e parte é consumida pela atenuação, ambas levam à conversão de energia acústica em calor. Os aspectos mais importantes das ondas são a velocidade de sua

propagação e as modificações que sofrem quando variam as propriedades físicas do meio (reflexão, refração, polarização) ou quando são interpostos obstáculos em seu percurso (difração, espalhamento), ou quando várias ondas coincidem no mesmo ponto do espaço (interferência). Por conta dos efeitos da refração, reflexão, difração e espalhamento, quando a onda ultrassônica passa através de um meio, esta sofre atenuação da intensidade (MASON, PETERS, 2004; MASON et al., 1988).

#### **2.4.1 Cavitação acústica**

Na sonoquímica, geralmente a frequência aplicada do ultrassom fica na faixa de 20 a 40 kHz, simplesmente porque os equipamentos utilizados nos laboratórios a empregam regularmente. Levando em consideração que o efeito do US não é resultado do acoplamento direto do campo sonoro com as espécies químicas, uma vez que a faixa empregada é de várias ordens de magnitude, mesmo no que tange à excitação do movimento rotacional. Portanto, não há interação direta entre o movimento da onda ultrassônica e a matéria, diferentemente do que acontece nas micro-ondas. Neste caso, a razão pela qual o US é capaz de produzir efeitos nas reações químicas decorre do fenômeno de cavitação. Dada que a cavitação é a produção de microbolhas em um líquido, formadas quando uma grande pressão negativa é aplicada sobre ele (LUCHE, et al., 1998; MASON, et al., 2011).

A ação do ultrassom como indutor de reações químicas implica no uso de uma forma de energia que aumenta a reatividade de um sistema diferentemente daquelas promovidas convencionalmente, como fontes de calor (aquecimento), luz e pressão, e tem sua explicação no fenômeno da cavitação acústica. E na faixa de frequências (20 a 40 kHz) há energia acústica suficiente para induzir a cavitação em líquidos, diferentemente das frequências acima de 5MHz que não a produzem. Essas ondas ultrassônicas de alta potência podem induzir a formação e crescimento de bolhas durante os ciclos consecutivos de rarefação (pressões negativas) e compressão (pressões positivas) até a ocorrência do colapso implosivo destas bolhas (MARTINES, et al., 2000).

Como qualquer onda sonora, as ondas ultrassônicas de alta potência são transmitidas por ondas que alternadamente comprimem e esticam o meio que passa, isto é, induzem as moléculas a oscilarem em torno de suas posições de repouso. Logo,

durante o ciclo de compressão, a distância intermolecular diminui e, na rarefação, essa distância aumenta. Se a pressão negativa durante o período de rarefação for suficientemente alta, a distância média entre as moléculas pode ultrapassar o valor crítico, necessário para manter o líquido intacto, isto é, as forças coesivas do líquido podem ser superadas, fazendo surgir lacunas ou cavidades, denominadas de bolhas de cavitação. Assim, quando ultrassom de baixa frequência é incidido através de um líquido e a potência é gradualmente aumentada, em um determinado ponto a cavidade é iniciada, e este ponto é chamado de limiar de cavitação. Somente em potências acima do limiar de cavitação é que a sonoquímica pode ocorrer, porque só então as grandes energias associadas ao colapso poderão ser liberadas no fluido (MARTINES, et al., 2000; MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988).

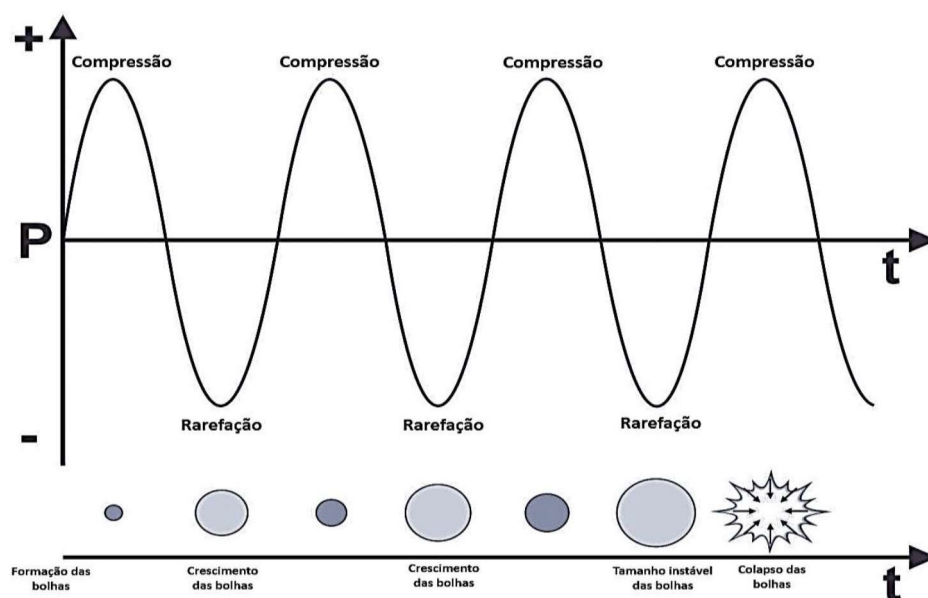
A bolha, uma vez produzida, entra em um ciclo de expansão e compressão durante certo tempo que poderá resultar na oscilação do seu tamanho até que a pressão negativa atinja seu máximo. Durante as etapas de rarefação, o crescimento das bolhas ocorre pela difusão dos gases e moléculas voláteis dissolvidos no líquido ou na interface da cavidade para seu interior. Já na etapa de compressão, esses gases ou vapores não retornam completamente ao líquido, resultando num aumento da cavidade. Com o aumento da pressão, os gases contidos dentro das bolhas são comprimidos e, quando atingem o tamanho crítico, elas colapsam, fragmentando-se em bolhas menores ou sendo reabsorvidos pela solução, repetindo-se o processo (BEHAL, et al., 2024; MANICKAM, et al., 2023; MASON, et al., 1988; MEROUANI, et al., 2024).

Assim, bolhas existentes no líquido ou aquelas formadas durante o meio ciclo de pressão negativa terão seus raios aumentados e, subsequentemente, no meio ciclo de pressão positiva, irão diminuir em volume até o colapso. O crescimento progressivo do raio médio da cavidade proveniente da difusão retificada de gás e vapor pode ser explicado por dois efeitos contributivos, de área e de casca. O efeito de área significa que, durante a fase de compressão, a pressão dentro da bolha é maior que o equilíbrio, portanto, as partículas se difundem para fora da bolha. Durante a expansão, ocorre a situação oposta, e o gás se desloca para o interior da cavidade, mas neste caso a área superficial é maior, consequentemente há um aumento líquido na quantidade de moléculas difundindo-se porque o fluxo é proporcional à área de troca. O efeito de casca refere-se ao volume de líquido ao redor da bolha, que muda com a oscilação da bolha.

Consequentemente, isto afeta o gradiente de concentração do gás dissolvido. Durante a expansão, a casca se contrai e o gradiente de concentração na parede da bolha aumenta, e a faixa de difusão aumenta. No ciclo de compressão, a situação é inversa. Concluindo-se que em ambos os efeitos o resultado será o mesmo (LUCHE et al., 1998; MANICKAM, et al., 2023; MASON, et al., 2011).

Os efeitos sobre a indução das reações químicas observadas pela aplicação do ultrassom estão intimamente associados à migração das moléculas para as bolhas de cavitação e às elevadas condições alcançadas no momento do seu colapso. Na **Figura 23**, podemos observar a cavitação acústica de uma bolha ocorrida pela oscilação da pressão, a partir da formação até sua implosão, que resulta em temperaturas instantâneas de até 5200 K na fase gasosa e 1900 K na interface gás/líquido, com taxa de aquecimento e resfriamento da ordem de  $10^{10} \text{ K.s}^{-1}$  (MANICKAM, et al., 2023; SUSLICK, et al., 1986). Outro fato que surpreende é a elevação da pressão pontual, na ordem de 1000 atm no momento do colapso. Assim, pode-se admitir que cada bolha de cavitação tenha o comportamento de um reator de dimensões micrométricas, gerando, no momento subsequente ao colapso implosivo, micro jatos e pontos chamados de “hot spots” de alta energia, que se espalham pelo meio reacional, afetando a velocidade das reações em virtude da capacidade de romper as ligações químicas (MALEK, et al., 2023; MEROUANI, et al., 2024; SUSLICK et al., 1986).

**Figura 23.** A cavitação acústica e sua relação com os ciclos de rarefação e compressão da onda ultrassônica.



Fonte: (MANICKAM, et al., 2023)

A bolha não crescerá indefinidamente, haverá um tamanho de equilíbrio em um campo acústico (dependente da frequência). Ao longo de alguns ciclos, a bolha crescerá até que eventualmente um equilíbrio seja alcançado, entre a frequência de ressonância da bolha (tamanho limite para implosão) e a frequência do som aplicado, se tornando instável e, por não conseguir se libertar dos limites do líquido, entra em colapso. As cavidades no líquido podem se comportar de duas maneiras, transitórias ou estáveis. Assim, durante o período de incidência do ultrassom, podemos ter simultaneamente dois tipos de bolhas, as transientes ou transitórias (que colapsam) e as estáveis (que se expandem e contraem e possuem tempo de vida de muitos ciclos). Ademais, bolhas inicialmente transientes podem crescer em bolhas estáveis e vice-versa. Com a aplicação de ultrassom de alta potência, o foco no processo de cavitação está centrado no colapso das bolhas contendo gás ou vapor, o que ocorre em curto intervalo de tempo. No entanto, estamos interessados no efeito geral da cavitação, não sendo feita nenhuma distinção durante o processo sonoquímico (MANICKAM, et al., 2023; MASON, PETERS, 2004).

Assim, ondas ultrassônicas fornecem energia para promover a miscibilidade dos reagentes, bem como a energia de ativação para que a reação aconteça em temperaturas mais baixas e com concentrações de catalisadores menores. Além disso, o ciclo de formação-crescimento-colapso das bolhas auxilia a transferência de massa e proporciona melhor dissolução de materiais sólidos. A cavitação também causa jatos de líquido de alta velocidade e força de cisalhamento hidrodinâmico muito intensas que movem as camadas de fluido para viajar em diversas direções e velocidades, quebrando as camadas do sistema para formar meios mais homogêneos. Além de possibilitar a clivagem homolítica das ligações químicas em algumas moléculas presentes no interior da bolha no momento do colapso, ou próximas à fase de vapor, levando à produção de radicais. A instabilidade dos radicais livres formados e o aumento da entropia provocado pela agitação, entre outros fatores apresentados, justificam o aumento na reatividade química de diferentes espécies expostas ao campo ultrassônico e dependentes das condições do sistema reacional (FLORES, et al., 2021; GANDHI et al., 2023; MALEK et al., 2023).

## 2.4.2 Fatores que afetam a cavitação

Diversos fatores influenciam a eficiência (propagação, atenuação e absorção das ondas) da cavitação acústica, dentre os principais, podemos citar a frequência, intensidade, viscosidade do meio e temperatura, além da tensão superficial, pressão de vapor, gases dissolvidos e material particulado (LUCHE, et al., 1998; MANICKAM, et al., 2023; MASON, PETERS, 2004; MASON, et al., 1988).

### 2.4.2.1 Frequência

É finito o intervalo de tempo necessário para que ocorra uma ruptura completa da estrutura em um líquido que produzirá a cavidade, que a princípio estará vazia, mas subsequentemente será preenchida com vapor ou gás. Desta forma, podemos entender que o tempo para a formação de uma bolha pode ser maior que a duração do ciclo de rarefação (tempo em que a pressão é negativa). Para uma frequência de 20kHz, o período é de 50  $\mu$ s ( $f=1/t$ ), ou seja, o ciclo de rarefação dura 25  $\mu$ s e sua pressão negativa máxima é alcançada em 12,5  $\mu$ s. Portanto, é fácil perceber que, com altas frequências e menor comprimento de onda, a velocidade das ondas pode superar o tempo de nucleação, tornando-se difícil ocorrer a formação de bolhas de cavitação, sendo necessário empregar grande intensidade sonora para garantir que as forças coesivas no líquido sejam superadas, possibilitando sua formação em tempos muito curtos (em 20 MHz, o meio ciclo é de apenas 25ns) (BEHAL, et al., 2024; MASON, et al., 1988).

Sobretudo, nas baixas frequências (20 a 100 kHz), os efeitos físicos (homogeneização, transferência de massa, formação de cavidades devido aos micros jatos) são mais pronunciados. Isso se deve em virtude dos longos ciclos acústicos, permitindo um maior crescimento das bolhas antes de sua implosão, e consequentemente a maior liberação de energia (MASON, PETERS, 2004; YUSOF, et al., 2016). Por outro lado, em frequências mais elevadas (100 kHz a 1 MHz), há um favorecimento para a formação de bolhas de tamanhos reduzidos, uma vez que o tempo disponível para a nucleação e crescimento é menor. Entretanto, com períodos de compressão e rarefação mais curtos, a energia liberada é reduzida, mas a formação de radicais químicos é intensificada, podendo acelerar as reações químicas. Na região de MHz, torna-se cada vez mais difícil produzir cavitação, pois o ciclo de rarefação é muito curto, e a produção da cavidade requer um tempo finito, que permite às moléculas se



separarem, de modo que a rarefação nesta faixa é mais curta que este tempo (MASON, et al., 2011; MASON, et al., 1988; PENG, et al., 2020).

#### 2.4.2.2 Intensidade sonora

De forma geral, a intensidade do ultrassom é um parâmetro ajustável com o objetivo de gerar as vibrações necessárias para otimizar a formação de bolhas de cavitação. É um fator proporcional ao quadrado da amplitude da onda propagada. Consequentemente, quanto maior a amplitude vibracional, mais energia será dissipada no meio, favorecendo os efeitos sonoquímicos. O aumento da amplitude é particularmente proveitoso para soluções reacionais altamente viscosas, devido à dificuldade na formação de bolhas de cavitação. O incremento de intensidade também é benéfico na compensação do uso de frequências maiores, onde o tempo para a formação das bolhas de cavitação é bastante reduzido. Porém, o emprego de altas amplitudes pode causar a deterioração dos transdutores, uma vez que as ondas de choque produzidas pelo colapso das bolhas podem atingir milhares de atmosferas, sendo responsáveis pela erosão das superfícies de sondas (LUCHE et al., 1998; MASON, PETERS, 2004; MASON, et al., 1988).

#### 2.4.2.3 Viscosidade

Considerando a viscosidade como a resistência que um determinado fluido tem ao fluxo, ou seja, a sua capacidade de resistir ao movimento quando uma força é aplicada. E para que ocorra o processo de cavitação, é necessário aplicarmos uma pressão negativa que exceda as forças coesivas do líquido, portanto, qualquer acréscimo nestas forças de coesão aumentará os limites da cavitação. Assim, esperamos que líquidos de maior viscosidade tenham um limiar de cavitação mais alto. Desse modo, quando a viscosidade for mais elevada, será mais difícil ocorrer a cavitação, necessitando de uma potência maior, porém isto beneficia a sonoquímica desde que o colapso das bolhas seja mais violento, consequentemente liberando mais energia. Em contrapartida, para líquidos com baixa viscosidade ou quando a temperatura é aumentada, a pressão de vapor é aumentada, facilitando a formação de bolhas, mas seu colapso será menos violento, levando a uma redução nos efeitos sonoquímicos, logo, a

escolha do solvente utilizado é crucial (MASON, et al., 1988; PENG, et al., 2020; WU, et al., 2024).

#### 2.4.2.4 Temperatura

O limiar da cavitação (definido como a energia necessária para formar a cavidade no líquido) diminui à medida que a temperatura cresce, principalmente devido à diminuição da viscosidade ( $\eta$ ) e da tensão superficial ( $\sigma$ ) do líquido, esperando-se, portanto, que forças coesivas menores do líquido facilitem a geração das bolhas. Outra contribuição pode advir do aumento da pressão de vapor ( $P_v$ ), que também é dependente da temperatura, e induz a formação de bolhas maiores e mais numerosas devido ao aumento da energia cinética das partículas, que resulta na migração dos vapores dissolvidos no líquido para o interior da cavidade. Para compreender melhor o efeito da temperatura, observamos uma bolha isolada de raio  $R_0$  no interior do líquido, sujeita às forças de compressão devido à pressão hidrostática ( $P_h$ ) e às forças devido aos efeitos da tensão superficial ( $2\sigma/R_0$ ). A condição para que a bolha permaneça em equilíbrio é que as forças de pressão do gás ( $P_g$ ) e pressão do vapor ( $P_v$ ) devem igualar-se às forças de compressão, conforme **Equação 26** (MASON, et al., 1988; PENG et al., 2020).

$$P_v + P_g = P_h + 2\sigma/R_0 \quad (26)$$

Como a pressão de vapor e a tensão superficial dependem da temperatura, a amplitude de pressão necessária para a cavitação irá variar à medida que a temperatura do líquido varie. Portanto, líquidos com alta pressão de vapor e baixa tensão superficial cavitam a amplitudes de pressão menores, fazendo com que as bolhas de cavitação sejam mais facilmente formadas em temperaturas mais elevadas. No entanto, grandes quantidades de bolhas podem amortecer o impacto do colapso e diminuir a energia propagada no meio reacional, reduzindo os efeitos sonoquímicos (MASON, et al., 1988; PENG et al., 2020).

#### 2.4.2.5 Presença de gases e partículas

Estimativas da pressão acústica necessária para produzir cavitação na água pura levam a valores da ordem de 1500 atmosferas, mas na prática foram obtidos valores muito menores ( $< 20$  atm). A gaseificação diminui o limiar de pressão para que surja o processo de cavitação, pois os gases dissolvidos no líquido atuam como núcleos de

cavitação, pois são locais onde a força de coesão das moléculas no líquido é menor. O limite da cavitação também decresce dada a existência de material particulado no líquido, pois a presença de sólidos fornece locais preferenciais na superfície para originar sítios de nucleação na interface com o líquido, que ao serem submetidos a baixas pressões do ciclo de rarefação podem se afastar da superfície dessas partículas e produzir bolhas dispersas no meio (o mesmo ocorrendo nas paredes dos recipientes). A formação de bolhas de cavitação é facilitada neste caso, pois durante o período de rarefação essas moléculas gasosas são dirigidas para fora da partícula, podendo ser liberadas como bolha. Através de ultra filtração, para remoção de matéria particulada e gases (líquido ultra puro), foi possível chegar aos valores de cavitação experimental da ordem de 200 atm (MARTINES, et al., 2000; LUCHE et al., 1998; MANICKAM, et al., 2023; T. MASON, PETERS, 2004).

### **2.4.3 Aplicação do ultrassom**

A sonoquímica, enquanto ferramenta de investigação para impulsionar reações e processos, vem sendo aplicada desde 1940, portanto não é uma temática particularmente atual, pois há referências na literatura para aplicações em polímeros e processos químicos desde então. Neste período, os banhos de limpeza ultrassônicos começaram a ser fabricados e apareceram nos laboratórios de química e na metalúrgica, implementados na limpeza de vidrarias e dispersar solventes orgânicos imiscíveis em detergente aquoso. Porém, apenas após 1950 um processo significativo foi possível devido à progressão da técnica, principalmente à disponibilidade de equipamentos (transdutores) de ultrassom comerciais de alta qualidade e eficiência (MANICKAM, et al., 2023; MASON, PETERS, 2004).

No âmbito industrial, os equipamentos sonoquímicos são classificados de acordo com o modo de emissão, que poderá ser por meio de fonte concentrada (sonda de imersão) ou distribuída (banhos ultrassônicos). Nos banhos ultrassônicos, promove-se a aplicação indireta das ondas ultrassônicas com o sistema reacional, pois os transdutores estão acoplados na base do equipamento e a cavitação é transmitida através de um meio líquido, logo, a intensidade que atinge a amostra fica na faixa de 1 a 5 W.cm<sup>2</sup>. São frequentemente empregados para a limpeza de vidrarias, desinfecção de materiais cirúrgicos e odontológicos ou para homogeneização e preparo de amostras. Em

contrapartida, as sondas de imersão geram a cavitação diretamente no meio reacional através de uma sonda, na qual a amplitude e intensidade da onda no meio reacional podem ser controladas por meio do gerador localizado no transdutor, com a intensidade podendo variar de 50 a 200 W.cm<sup>2</sup> (BEHAL, et al., 2024; LUCHE, et al., 1998; MASON, et al., 2011; MASON, PETERS, 2004).

Atualmente, a indústria possui aplicações para o ultrassom em diversas áreas, variando desde detecção de fissuras em materiais (SHCHUKIN, et al., 2006; TANG, et al., 2020), desenvolvimento de nanomateriais (HAJJI, et al., 2024; HANSEN, et al., 2022; XIE, et al., 2024), desnaturação de proteínas (FARAHNAK et al., 2021; GREGERSEN et al., 2019), novos materiais poliméricos (CABELLO, et al., 2024; MOHAMMADI, et al., 2019), monitoramento da qualidade de alimentos (PANDISELVAM, et al., 2023; ZHOU, et al., 2024), emulsificação e desemulsificação (LONCKE, et al., 2023; PEREIRA, et al., 2024), síntese de fármacos (HAZIM, et al., 2023; LEE, et al., 2019), processos de extração (DE LAET, et al., 2024; ZHANG, et al., 2024) e cristalização (DONG, et al., 2025; LIAO, et al., 2023), tratamento de águas residuais (YOON, et al., 2024; YUAN, et al., 2023), remediação ambiental (AGARWAL, et al., 2016; LY, et al., 2025), degradação de compostos químicos (KUMAR, et al., 2024), tratamento de tumores (LABIB, et al., 2024; XIE, et al., 2024) e medicina terapêutica (ELLIS, et al., 2025; KIM, et al., 2024). Englobando-se o emprego em áreas como biologia, química, bioquímica, geologia, odontologia e medicina, bem como nas ciências tecnológicas.

Também têm sido utilizados meios ultrassônicos para otimizar a conversão do biodiesel, reduzir o tempo reacional em condições mais brandas, diminuir a quantidade do catalisador e a razão molar entre os reagentes, proporcionando benefícios significativos, que podem ajudar na redução dos custos de produção, em detrimento de outros métodos de aquecimento. A aplicação do ultrassom pode favorecer substancialmente os processos baseados no fenômeno de cavitação, que pode melhorar as condições de transferência de massa do meio reacional, em decorrência das microturbulências internas e correntes de circulação resultantes da transmissão acústica (MASON, et al., 1988; SUBHEDAR, et al., 2016).

A produção de biodiesel impulsionada pela cavitação acústica visa agregar agilidade no processo em relação aos métodos convencionais, o que possibilita a

redução de custos operacionais. Na verdade, o uso de métodos de aquecimento por ultrassom tem mostrado um papel positivo na preparação de biodiesel via transesterificação, já que os reagentes não são facilmente miscíveis e o desafio de homogeneizá-los é otimizado adotando-se o ultrassom (KHODADADI, et al., 2020). Sua aplicação na transesterificação para obtenção de biodiesel tem sido defendida como uma tecnologia passível de ser implementada em diferentes matérias-primas, reagindo principalmente com etanol e metanol, na presença de catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos em meios homogêneos e heterogêneos (HO, et al., 2016).

Estudos demonstram uma notável intensificação em termos de redução na proporção molar de álcool para óleo na faixa de 16% a 25%, quantidade de catalisador de 20% a 25%, tempo de reação entre 25% a 95,8%, temperatura de reação, tempo de separação de fases e consumo de energia são minimizados de 33% a 50%, com incrementos na conversão de biodiesel na faixa de 4% a 27,9% quando aplicado o ultrassom na transesterificação (TAN, et al., 2019). Alcançando quantidades substanciais de biodiesel quanto promovidos em meio ácidos (>99%) (HO, et al., 2016; SHAHIDUL, et al., 2022), alcalinos (>99%) (HO, et al., 2016; RAMIREZ, et al., 2020), diferenciando-se para metanol ou etanol (99% e 97%, respectivamente) (MARTINEZ-GUERRA, et al., 2016), nas mais distintas frequências e potências aplicadas.

Conjuntamente, alguns trabalhos relatam a interesterificação de óleos utilizando ultrassom para obtenção de biodiesel, demonstrando ser uma técnica com confiabilidade e eficiência em tais reações químicas. Ao concentrar a energia acústica no meio reacional, aumenta-se a taxa de interesterificação que ocorre mesmo sob condições suaves e com pequenas quantidades excessivas de acetato de alquila, levando a conversões aumentadas em tempos mais curtos em comparação com o aquecimento convencional (SUN, et al., 2023; TAN, et al., 2019).

De fato, resultados muito promissores foram relatados usando ultrassom para induzir reações de interesterificação de óleos com acetato de metila catalisados por hidróxido de potássio ou metóxido de potássio (MADDIKERI, et al., 2013-2014; MALEK, et al., 2023; MEDEIROS, et al., 2018), bem como na catálise heterogênea usando catalisador sólido ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (MALANI, et al., 2021) ou  $\gamma$ -alumina (KASHYAP, et al., 2019a). Empregando catálise heterogênea e usando abordagem assistida por ultrassom, mostraram que a interesterificação do óleo de karanja alcançou a maior

conversão de 91% sob tempo de reação de 35 minutos, usando uma proporção molar de 1:9 óleo para acetato e um ciclo de trabalho de 60% (KASHYAP, et al., 2019a). Ansori e Mahfud (2022) relataram a interesterificação assistida por ultrassom de óleo de palma com acetato de metila usando catalisador de metóxido de potássio. Eles obtiveram quantidades de 98,64%, sob condições ótimas, ou seja, proporção molar de acetato para óleo de 18,74:1, concentração de catalisador de 1,24%, temperatura de reação de 57,84 °C e tempo de reação de 12,7 minutos (ANSORI, MAHFUD, 2022).

A irradiação de ultrassom na síntese do biodiesel necessita apenas da presença de um meio líquido para produzir seus efeitos, realizando síntese em tempos relativamente curtos, condições controláveis, capacidade de formar materiais uniformes e de alta pureza. Demonstrando suas vantagens em relação a outros métodos que requerem condições especiais para ocorrerem, como, por exemplo, a existência de espécies polarizadas (irradiação por micro-ondas), meios condutores (eletroquímica) ou a presença de substâncias cromóforas (fotoquímica) (ADAMOU, et al., 2023; BASELY, et al., 2023). Assim, a melhor rota de desenvolvimento de biodiesel a ser escolhida dependerá fortemente dos custos globais do processo, sua adaptabilidade, vantagens e desvantagens de cada metodologia, onde cada uma delas possui seus próprios conjuntos de desafios a serem superados para aplicação na indústria, principalmente em termos de renovabilidade e sustentabilidade.

### **3.0 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS**

##### **3.1.1. Reagentes**

- Acetato de butila (99,5%, LABSynth);
- Acetato de etila (99,5%, Neon);
- Acetato de metila (99%, Dinâmica Química);
- Ácido acético glacial (99,7%, LABSynth);
- Ácido fosfórico (85%, Cinética Química);
- Ácido metanosulfônico (99,5%, Vetec Química Fina);
- Ácido p-toluenossulfônico (95%, Êxodo Científica);
- Ácido sulfúrico (95-99%, Dinâmica Química);
- Água ultrapura (0,05  $\mu$ Sim);
- Álcool etílico (95%, Neon);
- Bicarbonato de sódio (99%, Química Geral do Nordeste Ltda);
- Ciclo hexano (99,7%, Sigma-Aldrich);
- Éter etílico (99%, Vetec);
- Heptadecanoato de metila (99%, Sigma - Aldrich);
- Hidranal Coulomal AG (Fluka Analytical);
- Hidróxido de sódio;
- n-heptano (99%, Sigma-Aldrich);
- Óleo de babaçu (COPPALJ – Cooperativa dos pequenos produtores Agroextrativistas do Lago do Junco Ltda.)
- Sulfato de sódio anidro (99% Neon);

##### **4.1.2. Equipamentos**

- Balança analítica (Shimadzu, modelo AUX200, portaria Inmetro 179/2006, serial C3C8420078);
- Banho ultratermostatizado (marca SOLAB, modelo SL 152/10, N° de série 21050029);
- Chiller (marca Buchi, modelo F-108, N° de Série 613511);

- Condutivímetro (Medidor multiparâmetro, modelo AKSO – AK87v2);
- Cromatógrafo gasoso (Shimadzu, modelo CG-2010) com detecção por ionização de chama (FID), acoplado com injetor automático, (AOC-5000);
- Estufa de Aquecimento (Tecnal, modelo TE 393/2);
- Processador ultrassônico portátil (Marca Hielscher Ultrasound Technology, Modelo UP 400S, sonda de imersão H40 de titânio, 24 kHz, potência máxima 400W, N° de série 350111603, produzido na Alemanha), inserido em uma caixa de proteção acústica SB1 revestida com espuma de poliuretano (30 mm de espessura, forma de caixa de ovo);
- Ultrapurificador de água (MILLIPORE, Direct Q-3UV);
- Viscosímetro rotativo microprocessado de cilindros concêntricos (marca Quimis Aparelhos Científicos, modelo Q86M26; número de série 15030838).

#### 3.1.2.1. Sistema reacional de Micro-ondas

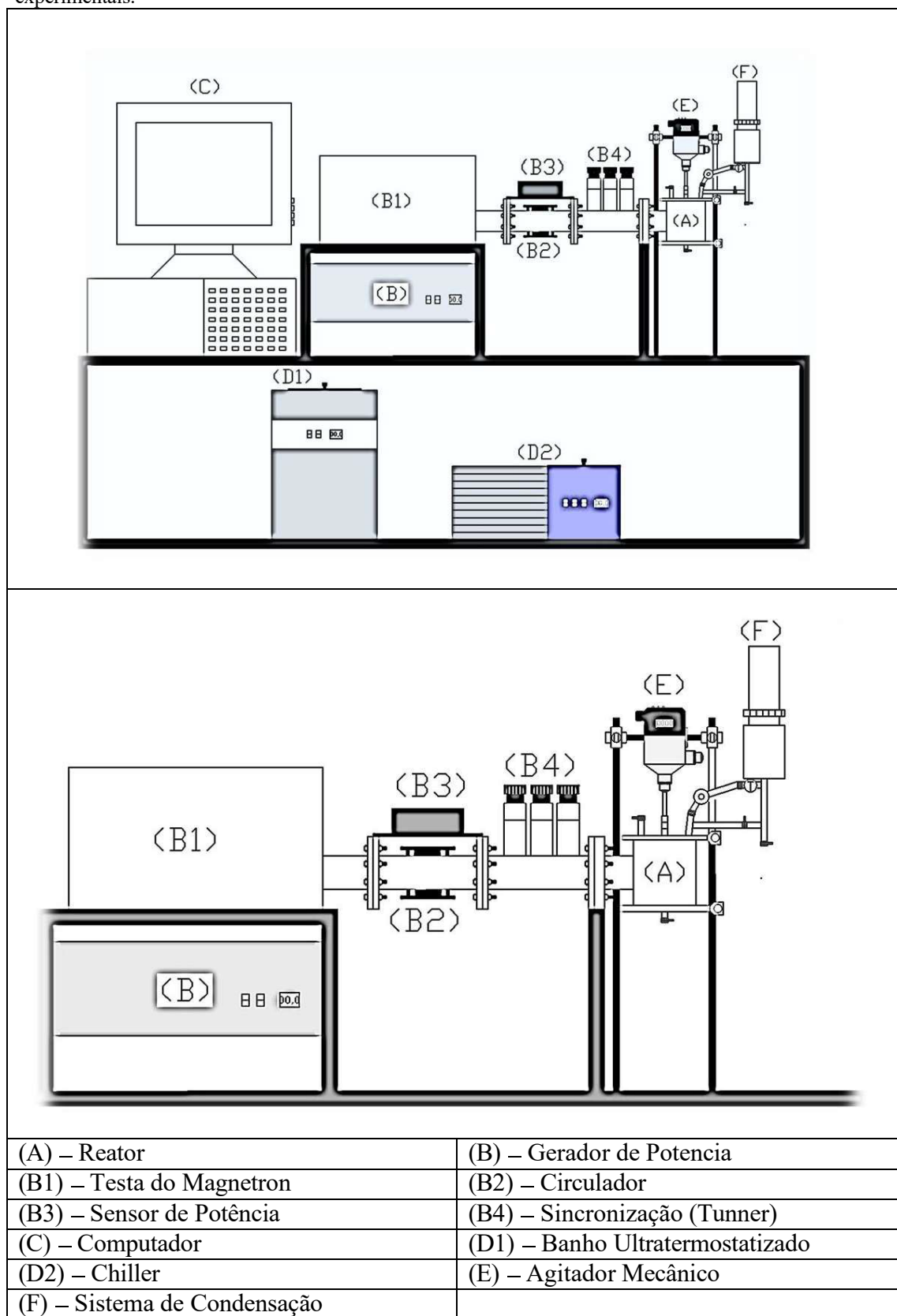
As reações induzidas por ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas foram realizadas em um sistema composto por:

- Cavidade reacional com capacidade nominal de 0,9 L com isolamento térmico, acoplado a um sistema de condensação, ambos usinado em aço inoxidável (aço 304);
- Gerador de alta tensão (Richardson Eletronics Ltd, Alter, SM 1150);
- Testa, com potência de 3 kW (Richardson Eletronics Ltd, Alter, TM 030 52);
- Guia de onda (Alter, WR 340);
- Sensor de potência de retorno (Alter, RD 8400);
- Circulador (Valvo, modelo VHU 200C, 2.425 – 2.475 GHz);
- Tunner (Alter, AG340M3);
- Banho termostatzado (Tecnol, modelo TE – 184);
- Chiller (PolyScience, modelo N0772046);
- Agitador mecânico (DC 12v, PM 107-KR2);
- Computador (Asus) - Software Front Panel 500 (Alter System).

A **Figura 24** representa o desenho gráfico do reator utilizado nas reações de obtenção do biodiesel via interesterificação de óleos vegetais.



**Figura 24.** Descrição gráfica do reator de micro-ondas utilizado para realização dos procedimentos experimentais.



Fonte: (PRIEBE et al., 2016)

Para aumentar a eficiência e evitar superaquecimento do magnetron, promoveu-se o resfriamento através de um banho termostatzado, com adições regulares de gelo, a fim de manter a temperatura de recirculação abaixo de 2,0°C. Também foi empregado um Chiller ajustado para operar em -10°C (operando com solução etanólica 70% INPM), para promover o resfriamento do sistema de condensação do reator, com o intuito de manter o solvente sob refluxo.

Este sistema reacional foi construído e aplicado em diversos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, com o uso das micro-ondas (MARQUES, 2020; PARIZOTTO, 2018; PRIEBE et al., 2016), sofrendo algumas modificações em virtude das especificidades de cada projeto, em sua grande maioria, através de peças de usinagem implementados ou extraídos do reator.

### 3.1.2.2. Medidas das propriedades dielétricas

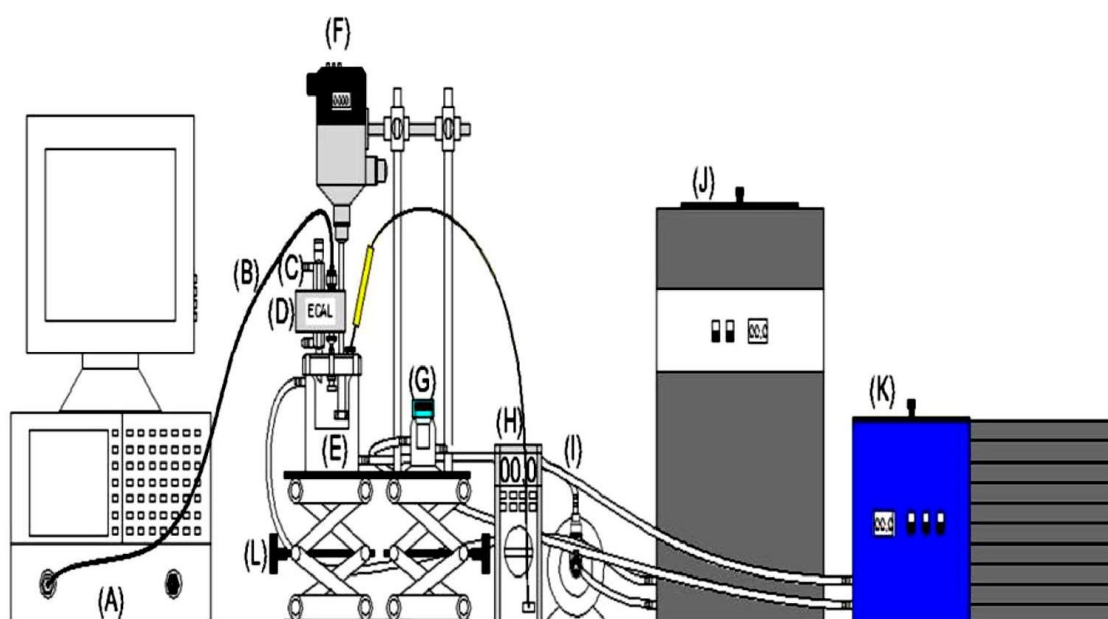
As obtenções dos parâmetros dielétricos foram realizadas em um sistema composto por:

- Analisador de redes - PNA L Network Analyzer (Agilent Technologies, modelo N5230C);
- Cabo coaxial (Modelo: 8120-6286): Promove a condução do sinal de micro-ondas do analisador de rede até a sonda;
- Recalibrador eletrônico - E-cal (Agilent, modelo: 85070-60003A): armazena os dados da calibração e recalibra o sistema, diminuindo assim os erros de flutuações e gerando maior precisão e confiabilidade nos dados;
- Sonda (Agilent, Modelo: 8710-2036; Faixa de Frequência: 0,2 a 20 GHz; Faixa de Temperatura: -40 a 200 °C): É a parte do sistema que fica em contato direto com a amostra, constituído de materiais resistentes a elevadas temperaturas e ambientes corrosivos ou agressivos quimicamente.
- Software de aquisição da sonda dielétrica (Agilent, Modelo: *Hewlett-Packard* 85070E): O software controla o analisador de rede para medir o coeficiente de reflexão complexa do material, em seguida converte-o em permissividade relativa complexa.

- Celas de vidro (borossilicato): são duas celas encamisadas (líquido de referência e mistura reacional), que estão ligadas individualmente a dois banhos termostatizados.
- Banho termostatizado (Huber, modelo CC K6 com Pilot One): Promove a estabilização da temperatura na cela que contém o líquido de referência.
- Banho ultratermostatizado (SOLAB, modelo SL 152/10): Promove a estabilização da temperatura na cela onde foram promovidas as medidas com as substâncias puras e misturas reacionais.
- Agitador mecânico (DC 12v, PM 107-KR2);
- Termômetro digital (MINIPA, Modelo MT 405).

Este sistema é demonstrado pela **Figura 25**.

**Figura 25.** Sistema completo de aferição dielétrica. (A) Analisador de redes, (B) Cabo coaxial, (C) condensador, (D) Recalibrador Eletrônico, (E) Cella Reacional, (F) Agitador Mecânico, (G) Cella de Calibração, (H) Termômetro, (I) Bomba auxiliar do banho termostático da cela reacional, (J) Banho termostático da cela reacional, (K) Banho termostático da cela de calibração, (L) Plataforma elevatória das celas.



Fonte: (CAMPOS, 2012)

## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. Medidas dielétricas

Primeiramente, foi realizado a regulação da temperatura de trabalho nos respectivos banhos termostatizados. Na Cella 1 é adicionado o líquido de referência, e uma vez que este não possui um sistema de agitação mecanizado, se fez necessário um maior tempo para se atingir a estabilização e homogeneização térmicas do meio. Já as substâncias puras ou misturas reacionais analisadas, foram inseridas na Cella 2, ao qual manteve-se sob agitação mecânica constante em 500 rpm. Em ambas as celas, o monitoramento da temperatura foi realizado utilizando um termômetro digital, a fim de os valores estabelecidos se mantivessem constantes e inalterado. Este procedimento também ocorreu durante todo tempo em que foram realizadas as medidas, a fim de promover os ajustes necessário para manter sua estabilidade.

Após a equalização e fixação da temperatura nas celas, foram inseridos os parâmetros no software, tais como, frequência (0,3 à 13GHz), modo de calibração (3 pontos - ar, curto circuito e líquido de referência), quantidade de pontos medidos no intervalo de frequência ajustado (101 pontos), temperatura do meio e parâmetros das propriedades dielétricas do líquido de referência, quando o mesmo não for a água (pré-fixados no software).

Logo, antes de realizar qualquer medida nas amostras, faz-se necessário realizar a calibração da sonda. Para isto, são feitas medidas com a sonda exposta ao circuito aberto (ar), seguida pela sua inserção em um curto-circuito (shorting block) e por fim, submerge-se a sonda no líquido de referência (água ultrapura para materiais de alta permissividade e ciclo-hexano para materiais de baixa permissividade). Sempre mantendo-se o cabo coaxial fixo, a superfície da sonda nivelada, sistema devidamente aterrado e realizando inspeção para evitar a presença de bolhas sob a interface da sonda.

Finalizada a calibração, a sonda é limpa e seca, e inserida na amostra, obtendo-se os dados dos parâmetros dielétricos daquele meio, para todos pontos dentro do intervalo de frequência estabelecido naquela condição analisada. Para as medidas promovidas nos processos reacionais, um condensador de Liebig é adicionado ao sistema para manter o solvente sob refluxo. Tal procedimento foi realizado para todas as medidas obtidas no desenvolvimento deste estudo, ao qual está fundamentado em

outros trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (CAMPOS et al., 2014; DALL'OGGIO et al., 2015; FILHO et al., 2016, 2022; PARIZOTTO, 2018; PRIEBE et al., 2023; VASCONCELOS, 2018).

Os dados foram importados do software HP 85070E e tratados utilizando os softwares OriginPro 8.5<sup>®</sup> para as apresentações gráficas dos resultados obtidos.

#### 3.2.1.1. Substâncias puras

Inicialmente, para verificar o grau de confiabilidade dos resultados obtidos pelo equipamento utilizado, foram realizadas medidas em triplicata da água ultrapura à temperatura de 25°C. Os resultados foram comparados com os valores teóricos calculados a partir do modelo de Debye. Também com os dados experimentais obtidos pelo laboratório de referência em medidas dielétricas (National Physical Laboratory” - NPL)(CLARKE, et al., 2003; GREGORY, CLARKE., 2006), e com as medidas realizadas pelos trabalhos precedentes (CAMPOS, 2012; FILHO E. G. R. T., 2015; VASCONCELOS, 2018).

Posteriormente, foram realizadas as medidas dielétricas dos reagentes puros que serão utilizados nas reações de interesterificação para obtenção do biodiesel, dentro da faixa de temperaturas especificadas abaixo, sendo levada em consideração as temperaturas de ebulição dos analitos e do líquido de referência. Neste caso, o ciclohexano (temperatura de ebulição 80,7°C)(HAYNES, et al. 2015) foi escolhido como líquido de referência, pois possui uma baixa permissividade, logo é considerado o mais adequado para calibração, quando levado em consideração as características das amostras (KAATZE, 2007).

As variações de temperatura que foram promovidas as medidas para cada reagente é apresentado a seguir:

- Acetato de metila (medidas em 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 50,0 °C com variação de  $\pm 0,1$ ), temperatura de ebulição 56,8 °C ( HAYNES, et al. 2015);
- Acetato de etila (medidas em 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0 °C com variação de  $\pm 0,1$ ), temperatura de ebulição 77,1°C (HAYNES, et al. 2015);
- Acetato de Butila (medidas em 10,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0 °C com variação de  $\pm 0,1$ ), temperatura de ebulição 126,1 °C ( HAYNES, et al. 2015)

- Óleo de Babaçu (medidas em 25,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0 °C com variação de  $\pm 0,1$ ), temperaturas de 10 e 20°C houve a solidificação da amostra.

As medidas dos catalisadores ácidos puros não foram realizadas, uma vez que já existe dados obtidos pelo grupo de pesquisa com essas substâncias (CAMPOS et al., 2014; FILHO et al., 2016).

#### 3.2.1.2. Reações de interesterificação

Esse sistema tem como finalidade de fornecer as características básicas das medidas de permissividade dielétrica na mistura reacional durante o processo de transformação da matéria prima em biodiesel e triacetina. As medidas das propriedades dielétricas foram realizadas periodicamente durante o tempo reacional (30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos). Numa segunda cela, foi adicionado ciclo hexano, utilizado como líquido de referência, cujo os dados das propriedades dielétricas são bem conhecidas na literatura

### 3.2.2. Síntese do biodiesel via interesterificação

#### 3.2.2.1. Reações com micro-ondas

As reações de interesterificação foram realizadas com óleo de babaçu na presença dos catalisadores ácidos (ácido acético, ácido fosfórico, ácido metanossulfônico e ácido sulfúrico) em diferentes porcentagens mássicas, variando de 0.5 a 2.0% (p/p<sub>T</sub>), na presença de acetato etila em distintas razões estequiométricas (1:12, 1:24, 1:36, 1:48, 1:60 e 1:72) ver **Tabela 2**, bem como, na presença de acetato de metila ou butila para a melhor condição reacional definida para o ácido sulfúrico, conforme dados descritos na **Tabela 03**, e sob agitação mecânica (600 rpm). As reações ocorreram com duração fixa de 180 minutos, em uma cavidade reacional confeccionado em aço inox 304, com aquecimento dielétrico induzido por ondas eletromagnéticas na faixa das micro-ondas (2450 MHz) por uma fonte de alimentação com potência variável de 0,3 a 3,0 kW, o que possibilitou ajustar a potência incidida para promover a variação da relação potência/massa em 1.5, 1.75, 2.0, 2.25 e 2.5 (W/g), conforme descrito na **Tabela 04**.

**Tabela 01.** Dados de referência dos reagentes para fins de cálculo.

	Óleo de Babaçu	Acetato de Etila	Ácido Sulfúrico	Ácido Metano sulfônico	Ácido fosfórico	Ácido p- toluenossul- fônico	Ácido Acético
<i>MM</i>	689,47 *	88,106	98,08	96,11	97,994	170,10	60,052
(g/mol)							
<i>d</i> (g/cm <sup>3</sup> )	0,921 *	0,900	1,836	1,481	1,880		1,045

\* Oliveira, V. F; Parente Jr., E.J.S; Manrique-Rueda, E.D; Cavalcante Jr., Luna, F.M.T. Fatty acid alkyl esters obtained from babassu oil using C1 –C8 alcohols and process integration into a typical biodiesel plant. Chemical Engineering Research and Design 160 (2020) 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.028>

Demais dados obtidos de: HAYNES, W. N. L. D. R. B. T. J. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (W. M. HAYNES, Ed.; 95ª ed). Taylor & Francis Group, Taylor & Francis Group.

**Tabela 02.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça de acetato de etila sob indução de micro-ondas.

<i>Proporção (óleo/éster)</i>		<i>1:12</i>	<i>1:24</i>	<i>1:36</i>	<i>1:48</i>	<i>1:60</i>	<i>1:72</i>
<i>Óleo de Babaçu</i>	<b>m (g);</b>	72,52	72,52	72,52	72,52	72,52	72,52
	<b>V(mL);</b>	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0	82,0
	<b>n (mol)</b>	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095
<i>Acetato de Etila</i>	<b>m (g);</b>	115,81	231,62	347,02	463,24	579,05	694,86
	<b>V(mL);</b>	128,7	257,4	386,0	514,7	643,4	772,0
	<b>n (mol)</b>	1,3144	2,6289	3,9433	5,2577	6,5722	7,8866
<i>Ácido Sulfúrico 0.5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>	0,96	1,54	2,12	2,71	3,29	3,87
	<b>V(mL);</b>	0,55	0,88	1,22	1,55	1,89	2,22
	<b>n (mol)</b>	0,0098	0,0157	0,0217	0,0276	0,0335	0,0395
<i>Ácido Sulfúrico 1.0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					6,56	
	<b>V(mL);</b>					3,76	
	<b>n (mol)</b>					0,0668	
<i>Ácido Sulfúrico 1,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					9,85	
	<b>V(mL);</b>					5,65	
	<b>n (mol)</b>					0,1004	
<i>Ácido Sulfúrico 2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					13,36	
	<b>V(mL);</b>					7,66	
	<b>n (mol)</b>					0,1362	
<i>Ácido Acético 0.5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>	0,96	1,54	2,12	2,70	3,29	3,87
	<b>V(mL);</b>	0,97	1,55	2,14	2,73	3,31	3,90
	<b>n (mol)</b>	0,0160	0,0257	0,0354	0,0450	0,0547	0,0644
<i>Ácido Acético 2.0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					13,36	
	<b>V(mL);</b>					12,92	
	<b>n (mol)</b>					0,2224	
<i>Ácido Fosfórico 0.5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>	0,96	1,54	2,12	2,71	3,29	3,87
	<b>V(mL);</b>	0,60	0,97	1,33	1,69	2,06	2,42
	<b>n (mol)</b>	0,0098	0,0158	0,0217	0,0276	0,0336	0,0395
<i>Ácido Fosfórico 2,0% (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					13,36	
	<b>V(mL);</b>					8,36	
	<b>n (mol)</b>					0,1363	
<i>Ácido Metanossulfônico o 2.0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<b>m (g);</b>					13,36	
	<b>V(mL);</b>					9,11	
	<b>n (mol)</b>					0,1390	

**Tabela 03.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presecção dos acetatos de metila e butila sob indução de micro-ondas.

		<i>1:60</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> <i>2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	<i>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</i> <i>2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>
<i>Óleo de Babaçu</i>	m (g);	72,5220		
	V(mL);	82,0		
	n (mol)	0,1095		
<i>Acetato de Metila</i>	m (g);	486,86	11,31	11,31
	V(mL);	521,15	6,49	8,11
	n (mol)	6,5722	0,1154	0,1187
<i>Acetato de Butila</i>	m (g);	763,41	16,85	16,85
	V(mL);	865,06	9,66	11,97
	n (mol)	6,57	0,1717	0,1753

**Tabela 04.** Dados das potências aplicadas para os diferentes ácidos e relações de potência/massa analisados.

	<i>Razão Molar</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</i>	<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	<i>CH<sub>3</sub>COOH</i>
<i>Potência/massa– 1.50 (W/g)</i>	<b>1:12</b>	300 W		300 W	300 W
	<b>1:24</b>	480 W		480 W	480 W
	<b>1:36</b>	660 W		660 W	660 W
	<b>1:48</b>	810 W		810 W	810 W
	<b>1:60</b>	990 W	990 W	990 W	990 W
	<b>1:72</b>	1170 W		1170 W	1170 W
<i>Potência/massa– 1.75 (W/g)</i>	<b>1:60</b>	1170 W	1170 W	1170 W	1170 W
<i>Potência/massa– 2.00 (W/g)</i>	<b>1:60</b>	1320 W	1350 W	1350 W	1350 W
<i>Potência/massa– 2.25 (W/g)</i>	<b>1:60</b>	1470 W	1500 W	1500 W	1500 W
<i>Potência/massa– 2.50 (W/g)</i>	<b>1:60</b>	1650 W	1680 W	1680 W	1680 W

Durante a reação, em intervalos de tempo de 30 minutos, foram realizadas coletas de amostras da fase líquida para análises posteriores, e a determinação da temperatura do meio utilizando um termômetro digital (MINIPA, APPA ET-2609, TRUE RMS MULTIMETER). As amostras coletadas foram neutralizadas com bicarbonato de sódio, em seguida adicionado sulfato de sódio anidro como agente secantes, filtradas e levadas para estufa de aquecimento em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do solvente por períodos entre 60 minutos a 120 minutos, sendo encaminhada para análise cromatográfica.

### 3.2.2.2. Reações em aquecimento convencional

As reações de interesterificação que foram realizadas sob aquecimento através das micro-ondas, foram replicadas em sistema de aquecimento convencional por meio



de banho termostatzado. Foram adicionadas as misturas reacionais na cela, nos quantitativos descritos nas **Tabelas 05 e 06**, as quais foram mantidas sob agitação mecânica constante em 500 rpm, nas temperaturas obtidas quando promovidas pela indução das ondas eletromagnéticas, com duração fixa de 360 minutos.

**Tabela 05.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na preseça de acetato de etila sob condições de aquecimento convencional.

<i>Proporção (óleo/éster)</i>		<i>1:12</i>	<i>1:24</i>	<i>1:36</i>	<i>1:48</i>	<i>1:60</i>	<i>1:72</i>
<i>Óleo de Babaçu</i>	m (g);	27,63	27,63	27,63	27,63	27,63	27,63
	V(mL);	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	n (mol)	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095	0,1095
<i>Acetato de Etila</i>	m (g);	42,37	84,74	127,11	169,48	211,85	254,22
	V(mL);	47,1	94,2	141,2	188,3	235,4	282,5
	n (mol)	0,4809	0,9618	1,4427	1,9236	2,4045	2,8853
<i>Ácido Sulfúrico 0,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);	0,35	0,57	0,78	1,00	1,21	1,43
	V(mL);	0,20	0,33	0,45	0,57	0,70	0,82
	n (mol)	0,0036	0,0058	0,0080	0,0102	0,0124	0,0146
<i>Ácido Sulfúrico 1,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					2,41	
	V(mL);					1,38	
	n (mol)					0,0245	
<i>Ácido Sulfúrico 1,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					3,62	
	V(mL);					2,08	
	n (mol)					0,0432	
<i>Ácido Sulfúrico 2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					4,85	
	V(mL);					2,78	
	n (mol)					0,0495	
<i>Ácido Acético 0,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);	0,35	0,57	0,78	1,00	1,21	1,43
	V(mL);	0,36	0,57	0,79	1,00	1,22	1,44
	n (mol)	0,0059	0,0095	0,0130	0,0166	0,0202	0,0237
<i>Ácido Acético 2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					4,89	
	V(mL);					4,72	
	n (mol)					0,0814	
<i>Ácido Fosfórico 0,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);	0,35	0,57	0,78	1,00	1,21	1,43
	V(mL);	0,22	0,36	0,49	0,62	0,76	0,89
	n (mol)	0,0036	0,0058	0,0080	0,0102	0,0124	0,0146
<i>Ácido Fosfórico 2,0% (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					4,89	
	V(mL);					3,06	
	n (mol)					0,0499	
<i>Ácido Metanossulfôn ico 2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					4,89	
	V(mL);					3,33	
	n (mol)					0,0508	

**Tabela 06.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presença dos acetatos de metila e butila sob aquecimento convencional.

		1:60	$H_2SO_4$ 2,0 % (m/m <sub>total</sub> )	$CH_3SO_3H$ 2,0 % (m/m <sub>total</sub> )
<i>Óleo de Babaçu</i>	m (g);	27,63		
	V(mL);	30,0		
	n (mol)	0,1095		
<i>Acetato de Metila</i>	m (g);	178,12	4,20	4,20
	V(mL);	190,67	2,41	2,98
	n (mol)	2,4045	0,0428	0,0437
<i>Acetato de Butila</i>	m (g);	279,30	6,21	6,21
	V(mL);	316,48	3,56	4,45
	n (mol)	2,4045	0,0633	0,0652

Para realizar as reações de interesterificação, primeiramente foi adicionado ao óleo o catalisador ácido e a mistura foi agitada mecanicamente até promover a completa homogeneização. O acetato de alquila foi então adicionado a mistura na célula encamisada já aquecida na temperatura desejada. As medidas das propriedades dielétricas e a coleta das amostras foram realizadas periodicamente durante o tempo reacional (30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos). Após a coleta da amostra, foi estabilizada a temperatura em aproximadamente 23,0°C para promover a medida da condutividade da mistura (Medidor multiparâmetro AKSO – AK87v2), em seguida foi purificadas conforme descrito anteriormente, e encaminhadas para análise cromatográfica.

### 3.2.2.3. Reações com ultrassom

As reações de interesterificação foram realizadas no modo batelada adicionando o óleo de babaçu em um béquer, enquanto sob agitação magnética acrescentou-se o catalisador ácido (ácido acético, ácido fosfórico, ácido metanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico e ácido sulfúrico) nas diferentes porcentagens mássicas, variando de 0.5 a 3.0% m/m<sub>total</sub>, sendo homogeneizado por 1 minuto. Posteriormente, adicionou-se o acetato de alquila, ver **Tabela 7 e 8**, nas distintas razões estequiométricas (1:12, 1:24, 1:36, 1:48, 1:60 e 1:72), onde novamente foi agitado por mais 1 minuto.

Em seguida, esta mistura foi transferida para uma cela de borossilicato encamisada, ligada a um recirculador tipo Chiller (marca Buchi), pré-estabilizada nas temperaturas de trabalho (20, 30, 40 e 50 °C). As reações ocorreram com duração fixa de 180 minutos em um processador ultrassônico portátil, onde também variou-se a

amplitude (50%, 60%, 70%, 80% e 90%) com potência ultrassônica variando de 120 a 400 Watts.

Durante todas as reações, em intervalos de 30 minutos (30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos), foram coletadas amostras da fase líquida (1mL) para posterior análise e a temperatura do meio foi determinada utilizando um termômetro digital, afim de ajustar o banho termostatzado para mantê-las constantes durante todo o tempo da reação. As amostras coletadas foram neutralizadas com adição de bicarbonato de sódio puro até pH 7, em seguida foi adicionado sulfato de sódio anidro como agente secante, que foi filtrado e, após evaporação do solvente, foram enviadas para análise cromatográfica.

**Tabela 7.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presecção de acetato de etila sob aplicação de ultrassom.

<i>Proporção (óleo/éster)</i>		<i>1:12</i>	<i>1:24</i>	<i>1:36</i>	<i>1:48</i>	<i>1:60</i>	<i>1:72</i>
<i>Óleo de Babaçu</i>	m (g);	39,60	39,60	39,60	39,60	39,60	39,60
	V(mL);	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0	43,0
	n (mol)	0,0574	0,0574	0,0574	0,0574	0,0574	0,0574
<i>Acetato de Etila</i>	m (g);	60,73	121,46	182,19	242,82	303,65	364,37
	V(mL);	67,5	135,0	202,4	270,0	337,4	404,8
	n (mol)	0,6893	1,3786	2,0678	2,7571	3,4464	4,1357
<i>Ácido Sulfúrico 0,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);	0,51	0,81	1,12	1,43	1,73	2,04
	V(mL);	0,29	0,47	0,64	0,82	1,0	2,22
	n (mol)	0,0052	0,0083	0,0114	0,0145	0,0177	0,0208
<i>Ácido Sulfúrico 1,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					3,47	
	V(mL);					2,0	
	n (mol)					0,0354	
<i>Ácido Sulfúrico 1,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					5,23	
	V(mL);					3,0	
	n (mol)					0,0533	
<i>Ácido Sulfúrico 2,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					7,00	
	V(mL);					4,0	
	n (mol)					0,0714	
<i>Ácido Sulfúrico 2,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					8,80	
	V(mL);					5,0	
	n (mol)					0,0867	
<i>Ácido Sulfúrico 3,0 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					10,48	
	V(mL);					6,0	
	n (mol)					0,1069	
<i>Ácido Acético 2,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					8,80	
	V(mL);					8,9	
	n (mol)					0,1466	
<i>Ácido Fosfórico 2,5% (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					8,80	
	V(mL);					4,9	
	n (mol)					0,0898	
<i>Ácido Metanossulfônico 2,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					8,80	
	V(mL);					6,2	
	n (mol)					0,0916	
<i>Ácido p- toluenossulfônico 2,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>	m (g);					8,80	
	V(mL);						
	n (mol)					0,0517	

**Tabela 8.** Dados quantitativos dos reagentes e catalisadores para as reações de interesterificação na presença dos acetatos de metila e butila sob aplicação de ultrassom.

	<i>1:60</i>	<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2,5 % (m/m<sub>total</sub>)</i>
<i>Óleo de Babaçu</i>	m (g); V(mL); n (mol)	39,60 43,0 0,0574
<i>Acetato de Metila</i>	m (g); V(mL); n (mol)	255,30 273,3 3,4464
<i>Acetato de Butila</i>	m (g); V(mL); n (mol)	400,32 453,6 3,4464

### 3.2.3. Determinação da conversão por Cromatografia Gasosa

As análises para determinação da conversão em biodiesel das reações de interesterificação nas amostras coletadas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso (marca Shimadzu, modelo CG-2010), com detecção por ionização de chama – FID, acoplado com injetor automático, modelo AOC - 5000, e os resultados foram compilados e tratados através do software CG solution (versão 2.41.00). Utilizou-se coluna capilar (RESTEK DB-WAX) com fase estacionária de 100% Polietilenoglicol (30 metros de comprimento, diâmetro interno de 0,25 milímetros, espessura do filme 0,25 micrômetros), utilizando hélio como gás de arraste, ar sintético, hidrogênio e nitrogênio como gases comburentes, combustível e make-up, respectivamente, todos com grau de pureza 99,999%.

O procedimento de análise das amostras foi adaptado da normatização internacional de padronização britânica: *European Standard* BS EN 14103, publicado no *BSI Eletronic Catalogue* ou *British Standards*, para determinação do teor de ésteres etílicos e metílicos derivados de ácidos graxos, conforme as seguintes condições: A pressão do gás de arraste na coluna foi de 107,1 kPa com razão de divisão de 44, resultando em uma vazão na coluna de 1,0 mL min<sup>-1</sup>, 28,3 cm seg<sup>-1</sup> de velocidade linear, totalizando uma vazão total de 104 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi mantida em 250 °C e no detector foi de 250 °C durante toda a análise. O cronograma de aquecimento do forno seguiu a seguinte rampa: 120 °C por 1 minuto, incremento de 20 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C por 10 minutos, incremento de 25 °C min<sup>-1</sup> até 230 °C, mantido por 15 minutos, totalizando 31 minutos de corrida cromatográfica. O fluxo de hidrogênio foi de 40 mL min<sup>-1</sup>; fluxo de ar 400 mL min<sup>-1</sup>; fluxo de purga 3 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.2.3.1 Condições do método de injeção automática.

A injeção automática foi realizada utilizando uma seringa com volume de 10 microlitros ( $\mu\text{L}$ ), uma vez que o volume de amostra injetado de 1  $\mu\text{L}$ . O intervalo de tempo entre extração e injeção foi de 300 milissegundos e a velocidade de injeção de 50 microlitros por segundo ( $\mu\text{L/s}$ ). Antes e depois de cada injeção foram realizadas três ciclos de lavagem com solvente (hexano e álcool iso-propílico) e dois pré-ciclo amostral, sendo coletando um volume 5 microlitros ( $\mu\text{L}$ ), com velocidade de coleta foi de 50 microlitros por segundo ( $\mu\text{L/s}$ ).

### 3.2.3.2 Preparação das amostras.

Para a realização das análises no cromatógrafo gasoso, as amostras foram preparadas pesando-se aproximadamente 15 miligramas de amostra (aprox. 20  $\mu\text{L}$ ) em um vial de 10 mililitros, em seguida foi adicionado, com o auxílio de uma micropipeta, 1 mililitro de solução padrão contendo heptadecanoato de metila ( $10\text{mg mL}^{-1}$ ) diluído em n-heptano.

### 3.2.3.3 Fórmula de cálculo

Utiliza-se a **Equação 27** nos cálculos realizados para determinar do teor de éster nas amostras.

% Éster =

$$\left( \frac{(\sum \text{áreas da amostra} - \text{área do padrão interno})}{\text{área do padrão interno}} \right) \times \left( \frac{(\text{l padrão interno}) \times \text{volume pipetado}}{\text{massa da amostra}} \right) \quad (27)$$

Os resultados para as conversões foram obtidos levando-se em consideração a produção de biodiesel com triacetina como aditivo, onde a conversão teórico global foi calculado a partir da composição percentual de ácidos graxos presentes no óleo, da massa molar e da estequiometria da reação para os diferentes acetatos de alquila usados. Assim, a conversão de 100% de biodiesel com aditivos corresponde a 77,2% de biodiesel e 22,8% de triacetina para as reações com acetato de metila, 78,1% de biodiesel e 21,9% de triacetina para acetato de etila e e 80,5% de biodiesel e 19,5% de triacetina para acetato de butila.

#### **3.2.4. Medidas de viscosidade:**

As medidas de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro, utilizando-se alíquotas de 35mL da solução homogeneizada, ao qual foi transferida cuidadosamente para o rotor a fim de evitar formação de bolhas, e posteriormente sendo estabilizada na mesma temperatura de trabalho (20°C a 50°C) por meio de um banho ultratermostatizado (marca SOLAB) monitorado através de um termômetro digital acoplado. Durante o desenvolvimento reacional, foram realizadas 3 medidas de viscosidade, sendo a primeira antes do início da cavitação acústica, e as demais após 90 minutos e 180 minutos de incidência de ondas ultrassônicas.

#### 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para garantir a confiabilidade nas medidas das propriedades dielétricas, tanto de substâncias puras quanto das misturas reacionais, faz-se necessário não apenas possuir um operador adequadamente treinado para operacionalizar o analisador de redes, como também é essencial promover a verificação destas medidas com dados que estão descritos na literatura.

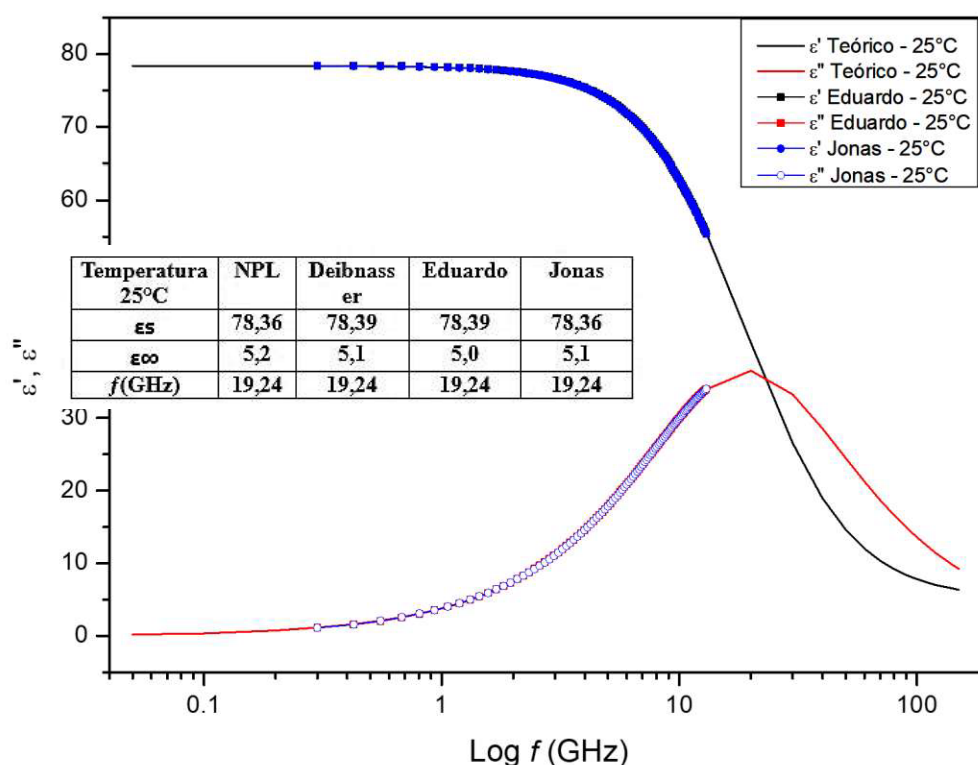
Para isso, foi realizada a calibração do equipamento, utilizando água ultrapura como líquido de referência, pois esta possui uma ampla gama de estudos para a caracterização das suas propriedades dielétricas. Os valores obtidos foram tabulados utilizando o programa Origin 8.5 e, a partir do modelo de Debye, obtiveram-se os valores de frequência de relaxação ( $f_r$ ), permissividade dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ) e a permissividade de alta frequência ( $\epsilon_\infty$ ), conforme as equações 20 e 21.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (f/f_r)^2} \quad (28)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot f/f_r}{1 + (f/f_r)^2} \quad (29)$$

Os resultados experimentais obtidos para as curvas (**Figura 26**) de constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) da água a 25°C corroboram com as curvas teóricas obtidas segundo o modelo de Debye, assim como os dados experimentais realizados por (FILHO, E. G. R. T., 2015). Também, a partir da fitagem das curvas utilizando as equações explicitadas acima, obtiveram-se os valores da frequência de relaxação, a permissividade estática e a de altas frequências, sendo condizente com aqueles apresentados por (CLARKE, et al., 2003) ( $f_r=19,24\text{GHz}$ ,  $\epsilon_s=78,36$  e  $\epsilon_\infty=5,2$ ), (CAMPOS, 2012) ( $f_r=19,24\text{GHz}$ ,  $\epsilon_s=78,39$  e  $\epsilon_\infty=5,1$ ), e (FILHO E. G. R. T., 2015) ( $f_r=19,24\text{GHz}$ ,  $\epsilon_s=78,39$  e  $\epsilon_\infty=5,0$ ). Observando-se a concordância dos resultados deste trabalho com os teóricos e/ou experimentais, utilizando o modelo de Debye, obtido por outros autores para a água ultrapura, indicando que os dados obtidos apresentam confiabilidade nas medidas realizadas.

**Figura 26.** Curva teórica e prática para a água, utilizando o modelo de Debye à 25°C.



Normalmente, quatro líquidos são recomendados como materiais de referência (água, ciclo-hexano, metanol e dimetilsulfóxido), em virtude de seus conjuntos de parâmetros para diferentes medições resultarem em previsões quase idênticas de suas propriedades dielétricas na faixa de frequência até 10 GHz (KAATZE, 2007). Logo, nos experimentos sequenciais, utilizaremos como líquido de referência o ciclo-hexano, pois este apresenta maior similaridade com os parâmetros dielétricos das substâncias puras e misturas de interesse neste trabalho. Resultando assim em um menor erro introduzido na medida, ou seja, resultando em uma menor dispersão nas medidas quando calibradas por ciclo-hexano, sendo mais ajustadas e precisas que aquelas realizadas obtidas utilizando água ultrapura (CAMPOS, 2012).

#### 4.1 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DOS REAGENTES

A eficiência do aquecimento promovido pelas micro-ondas, que pode acelerar ou inibir as reações químicas, está diretamente relacionada ao conhecimento das propriedades dielétricas dos reagentes, dos solventes e/ou catalisadores apropriados a serem utilizados. Além disso, as medições dos espectros dielétricos de líquidos



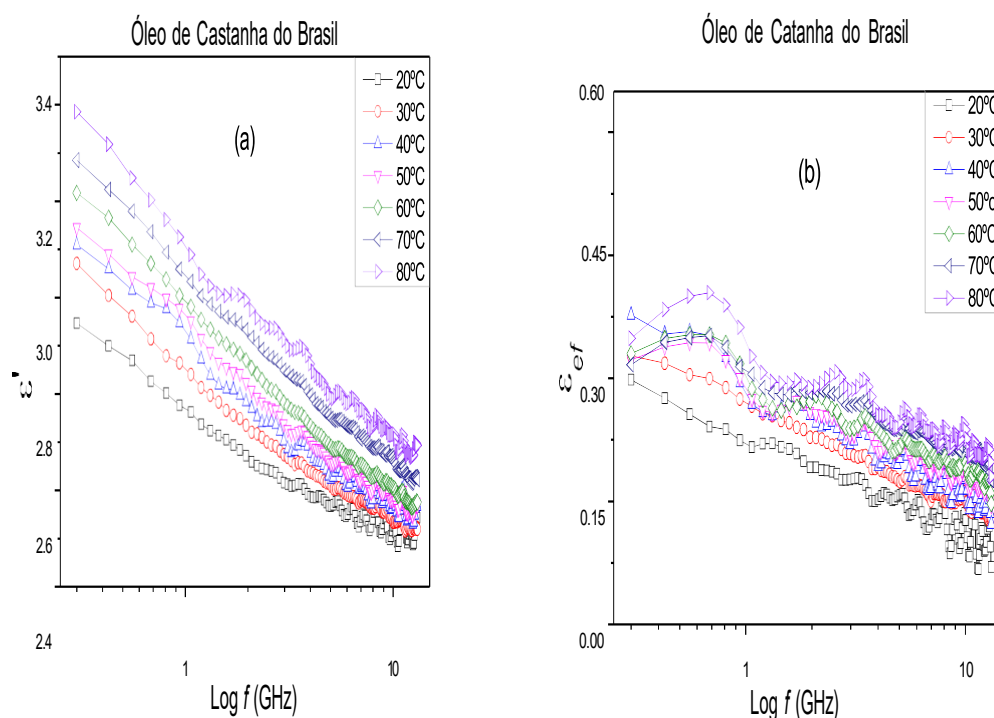
complexos, como os meios reacionais, tornam-se um desafio fundamental e importante para aplicações de energia de micro-ondas. Os dados referentes ao comportamento das propriedades dielétricas das misturas reacionais durante o processo reacional de interesterificação são mais escassos quando comparados às reações de transesterificação de óleos vegetais (CAMPOS, et al., 2014; DALL’OGLIO, et al., 2015; FILHO, et al., 2016; PRIEBE, et al., 2016).

As medidas das propriedades dielétricas dos reagentes puros foram realizadas primeiramente a fim de entender a contribuição de cada componente, e averiguar qual o contribuirá mais para o aquecimento por micro-ondas, e posteriormente o comportamento das misturas reacionais da interesterificação de óleos vegetais com acetatos de alquila via catálise ácida.

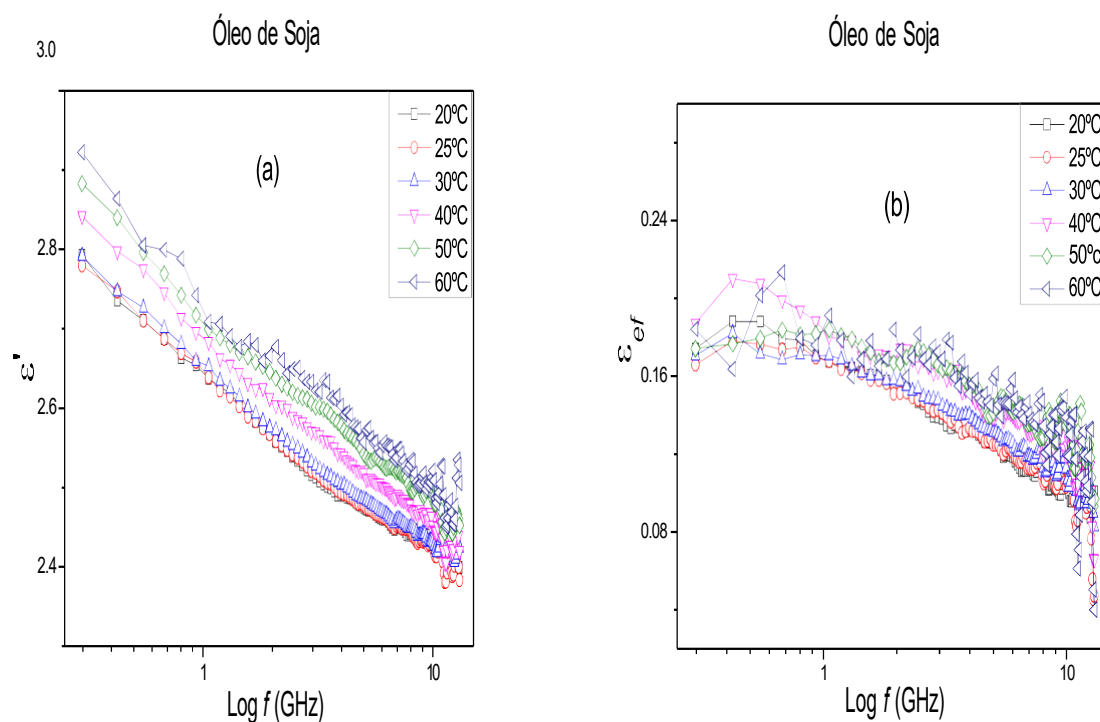
#### 4.1.2 Óleos vegetais

Os resultados obtidos para os óleos vegetais (babaçu, soja, castanha-do-Brasil e palma) mostraram que as constantes dielétricas variaram pouco com a temperatura (entre 20 e 80 °C), os valores circundaram entre 3,2 em baixas frequências (300 MHz), diminuindo para valores em torno de 2,4 em altas frequências (> 10GHz), conforme pode ser visto nas **Figuras 27 a 30**.

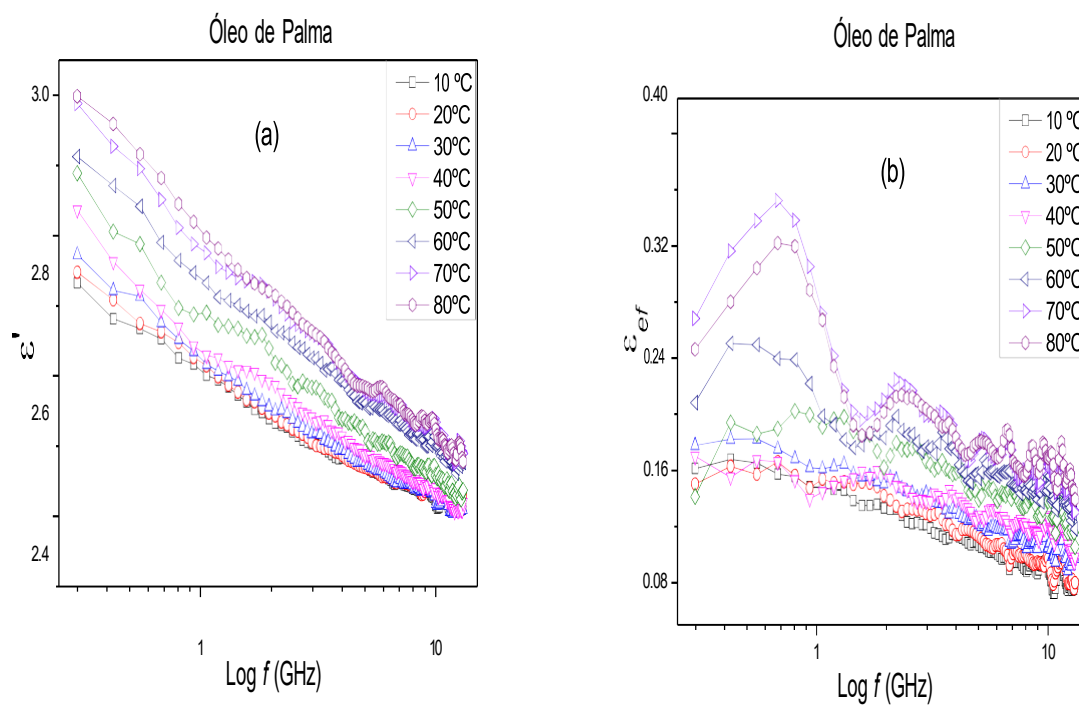
**Figura 27.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon''$ ) para óleo de castanha-do-Brasil em função da frequência em várias temperaturas.



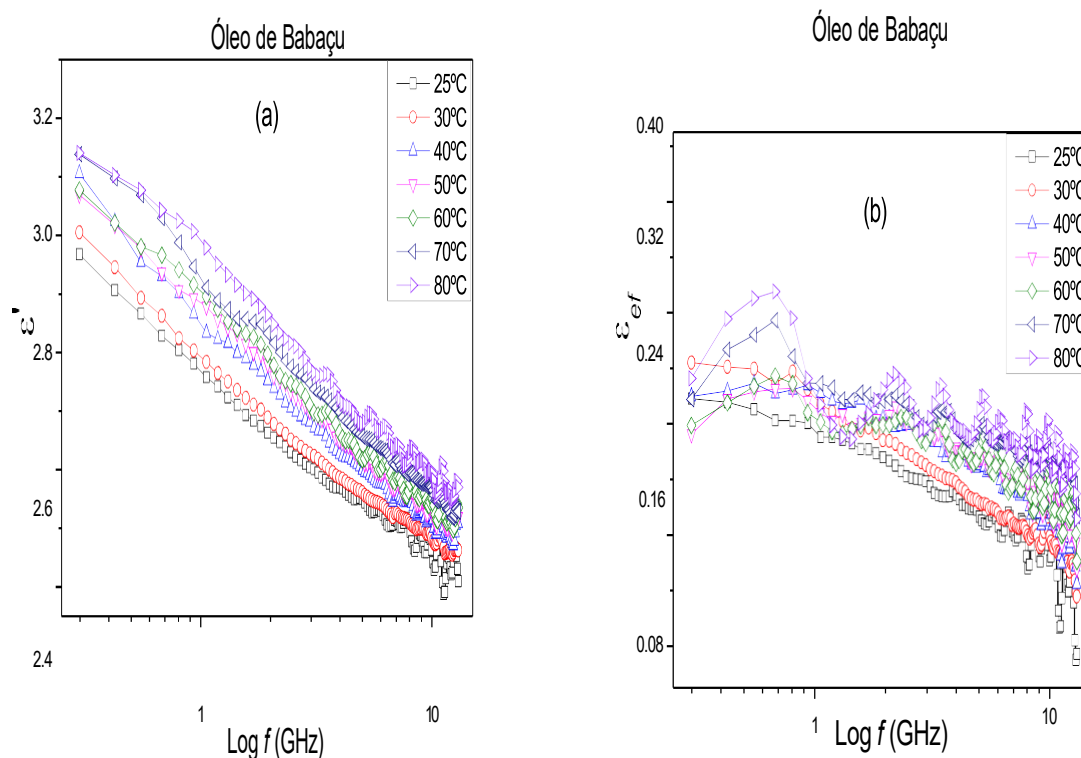
**Figura 28.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de soja em função da frequência em várias temperaturas.



**Figura 29.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon_{ef}$ ) para óleo de palma em função da frequência em várias temperaturas.



**Figura 30.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon''$ ) para óleo de babaçu em função da frequência em várias temperaturas.



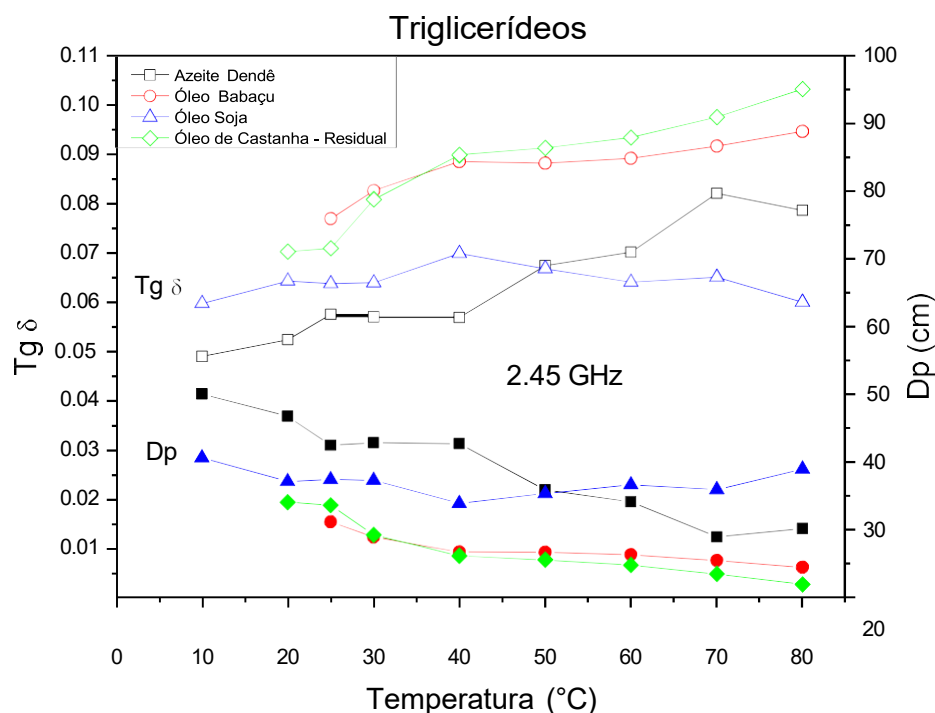
O fator de perda destes óleos é notoriamente baixo (CAMPOS, et al., 2014) e também varia muito pouco com a temperatura, apresentando valores entre 0,30 em baixas frequências e 0,15 em altas frequências. Além disso, apesar de insignificante, podemos observar uma pequena variação da constante dielétrica ocorrida em função do aumento da frequência. Este comportamento é o reflexo da incapacidade destas moléculas apolares de cadeia longa rotacionarem com facilidade a fim de acompanharem o contínuo aumento na oscilação do campo elétrico incidente.

No entanto, a elevação na temperatura que o sistema promove tem como resultado a diminuição da viscosidade do meio e consequentemente aumento da mobilidade molecular, assim como, mudanças nas interações intermoleculares, logo, justifica o aumento observado das propriedades dielétricas com o aumento da temperatura. Mas estas são incapazes de promover mudanças significativas na resposta de tais compostos com as frequências aplicadas. Portanto, as propriedades dielétricas na faixa das micro-ondas nos óleos mostram dependência pouco significativa com a variação da temperatura.

A partir dos dados dos parâmetros dielétricos apresentados para os diferentes óleos analisados, e utilizando as **Equações 2 e 5**, calculou-se a tangente de perda e a profundidade de penetração para a frequência de 2,45 GHz, tendo os resultados

apresentados na **Figura 31**. Para as amostras de óleo de babaçu e de castanha-do-Brasil residual, não foi possível realizar medidas em baixas temperaturas por solidificarem-se nestas condições, sofrendo interferência na resposta analítica adquirida.

**Figura 31.** Profundidade de penetração (Dp) e tangente de perda (Tg  $\delta$ ) a 2,45 GHz para os triglicerídeos em função da temperatura.



Portanto, na faixa de micro-ondas, os óleos vegetais apresentam valores baixos para a tangente de perda e valores elevados de profundidade de penetração e consequentemente apresentam baixíssima absorção da energia do campo eletromagnético. Podemos também verificar que, ao utilizarmos diferentes tipos de óleos, há uma variação dos parâmetros dielétricos obtidos, sendo esta variação diretamente correlacionada com a natureza química do óleo e/ou pela presença de contaminantes. Observa-se uma flutuação da tangente de perda e profundidade de penetração nas diferentes temperaturas analisadas, não apresentando um padrão de comportamento linear.

#### 4.1.2 Acetatos de alquila

As **Figuras 32 (a e b)** mostram a constante dielétrica e o fator de perda do acetato de etila na faixa de 0,3 a 13 GHz em distintas temperaturas. Para esta faixa de frequências, a constante dielétrica do acetato de etila diminui à medida que a

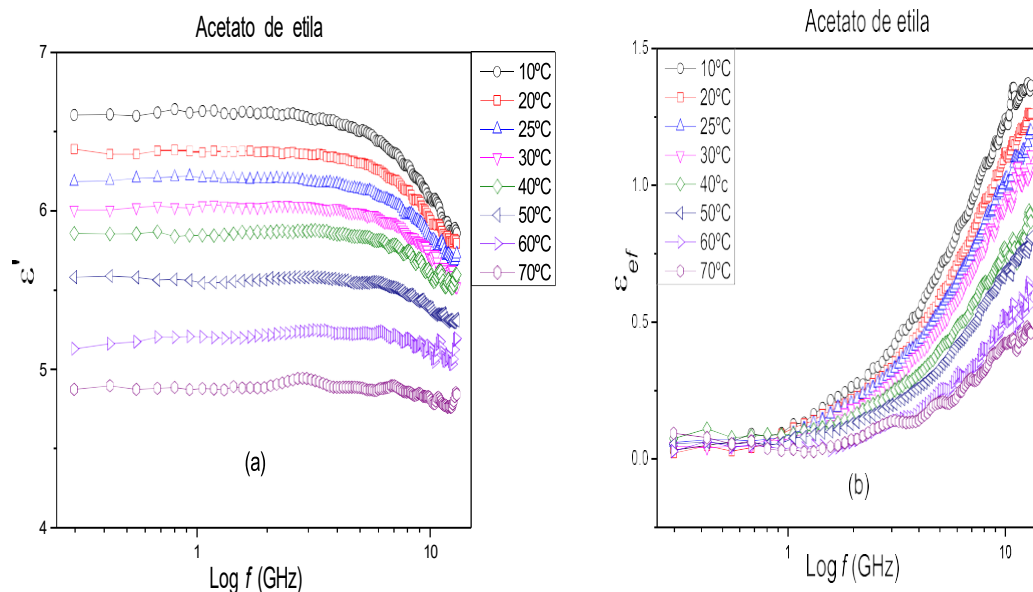
temperatura aumenta. As **Figuras 32 a 34** demonstram que o mesmo comportamento também é observado para o dielétrico constante dos acetatos de metila e butila. Além disso, os valores apresentados para a constante dielétrica em razão da temperatura diminuem à medida que a cadeia carbônica aumenta, denotando o fato de que o alinhamento molecular com o campo é cada vez mais dificultado à medida que a cadeia carbônica cresce.

A diminuição observada da constante dielétrica nos acetatos que contêm um único grupo carbonila, com o aumento da temperatura, assim como também foi observado para a acetona, com sua única ligação  $C = O$  (FILHO, et al., 2022) e no anidrido acético que exhibe duas ligações duplas  $C = O$  (PRIEBE, et al., 2023). Este comportamento é oposto ao que ocorre no glicerol (3 ligações OH), etanol e ácido acético (uma ligação OH), onde a constante dielétrica aumenta com a temperatura (CAMPOS, et al., 2014; FILHO, et al., 2022; PRIEBE, et al., 2023).

Em tais líquidos, a interação do meio com o campo eletromagnético é afetada devido à existência de ligações de hidrogênio e, à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética molecular aumenta, fazendo com que elas fiquem mais afastadas umas das outras, rompendo as ligações de hidrogênio. Nessa condição, a resposta molecular às variações do campo elétrico torna-se mais fácil, o que significa um aumento no processo de realinhamento molecular, aumentando a constante dielétrica em temperaturas mais elevadas e em altas frequências.

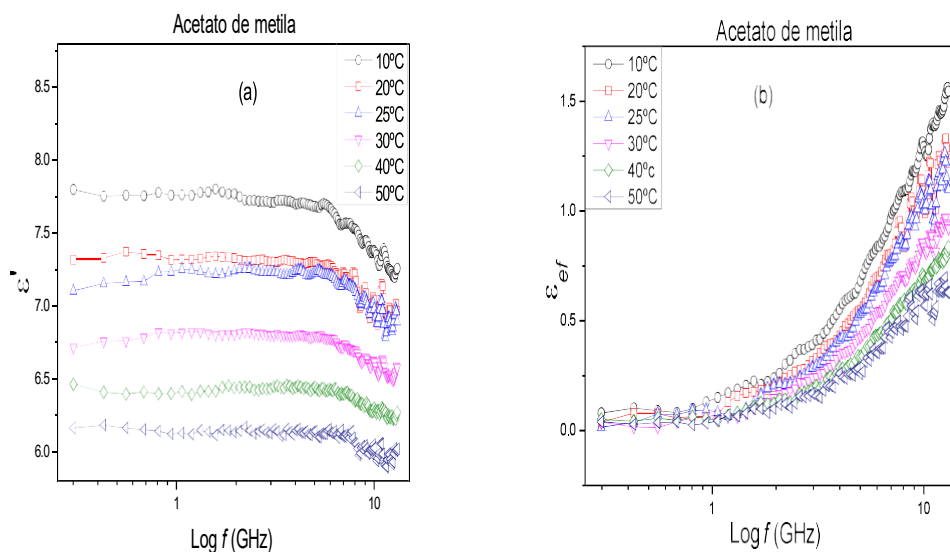
A **Figura 32** mostra que o fator de perda do acetato de etila diminui à medida que a temperatura aumenta, tendo valores pequenos em toda a faixa de frequência, sendo inferiores a 0,5 em 2,45 GHz em todas as temperaturas. Além disso, a **Figura 32** deixa claro que o fator de perda mostra frequências de relaxamento deslocadas para frequências cada vez mais altas à medida que a temperatura aumenta, pois o maior estado vibracional ocasionado pela energia calorífica do meio promove melhor resposta desses parâmetros a um campo elétrico oscilando em maiores frequências. As frequências de relaxação variam de 15,5 GHz (10 °C) a 23,1 GHz (70 °C) (PRIEBE, et al., 2024).

**Figura 32.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon''$ ) do acetato de etila em função da frequência em várias temperaturas.

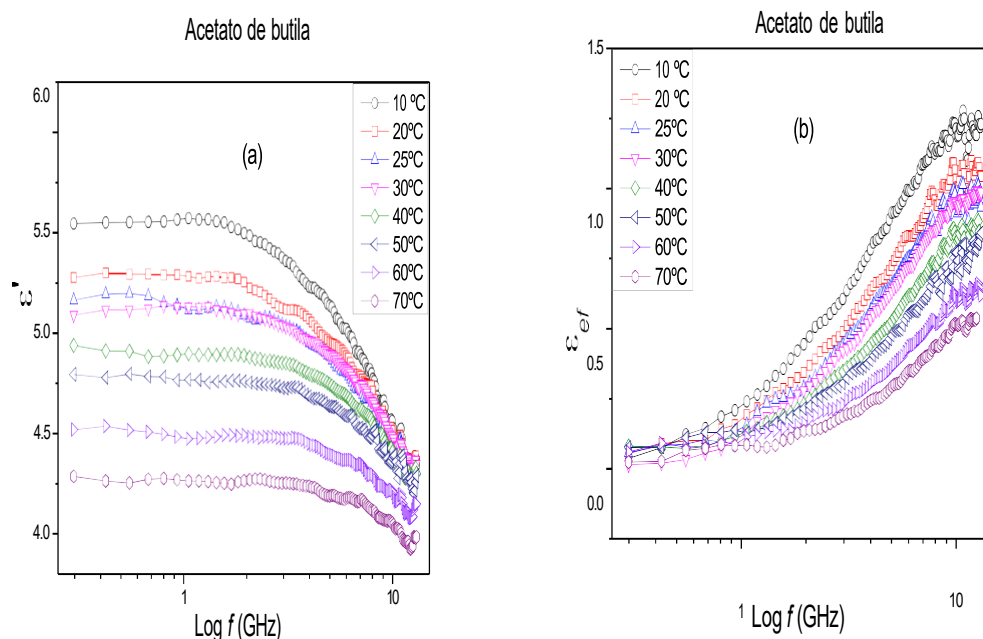


Os fatores de perda dos acetatos de metila e butila, em função da frequência e da temperatura, apresentam comportamentos semelhantes ao acetato de etila (**Figura 33 e 34**), sendo também observada uma diminuição geral em seus valores com o aumento da cadeia carbônica. Medições dielétricas mostram que, para acetatos, tanto a constante dielétrica quanto o fator de perda diminuem com o aumento da cadeia carbônica, porém a tangente de perda e, portanto, a profundidade de penetração não seguem necessariamente a mesma tendência.

**Figura 33.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon''$ ) do acetato de metila em função da frequência em várias temperaturas.



**Figura 34.** (a) Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e (b) fator de perda ( $\epsilon''$ ) do acetato de butila em função da frequência em várias temperaturas.



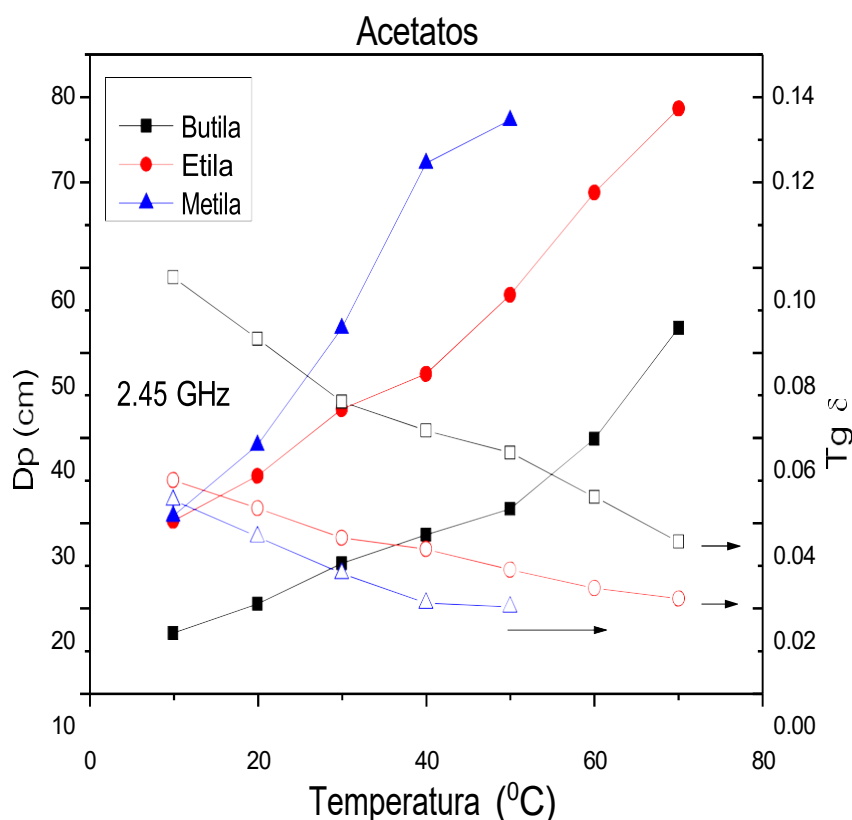
O aquecimento dielétrico é um parâmetro diretamente dependente da temperatura, como a perda  $Tg \delta$  e  $Dp$ . Sabe-se que  $Tg \delta$  define a rampa de aquecimento do material, enquanto  $Dp$  define o volume de aquecimento dielétrico efetivo do material sob a ação de micro-ondas. Este fato é demonstrado na **Figura 35**, onde a profundidade de penetração e a tangente de perda para acetatos de metila, etila e butila são apresentadas em função da temperatura em 2,45 GHz. O aquecimento por micro-ondas é comumente aplicado na frequência de 2,45 GHz e, portanto, o conhecimento do comportamento da tangente de perda e da profundidade de penetração das amostras nessa frequência, em diferentes temperaturas, é crucial na determinação da eficiência do aquecimento por micro-ondas para essas amostras.

Os acetatos apresentam valores muito pequenos para a tangente de perda, que é uma função decrescente da temperatura, enquanto a profundidade de penetração apresenta valores elevados que aumentam com a temperatura (**Figura 35**). Os elevados valores alcançados pela profundidade de penetração nos acetatos significam uma quase transparência ao campo na frequência das micro-ondas, principalmente em altas temperaturas, refletindo a fraca absorção de energia eletromagnética por estes líquidos.

Ao contrário da constante dielétrica e do fator de perda, a tangente de perda para cada temperatura analisada diminui com o comprimento da cadeia carbônica e, portanto, aumentou a profundidade de penetração. Este comportamento da tangente de

perda ocorre porque, em todas as temperaturas, a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) diminui mais rapidamente com o aumento da cadeia de carbono do que a taxa na qual o fator de perda ( $\epsilon''_{ef}$ ) diminui, como demonstrado pela comparação das medidas dielétricas para esses três acetatos.

**Figura 35.** Profundidade de penetração (Dp) e tangente de perda (Tg  $\delta$ ) a 2,45 GHz para o acetato de alquila em função da temperatura.



Portanto, entre estes acetatos, durante o aquecimento por micro-ondas, o acetato de butila aquece muito mais rapidamente do que os acetatos de etila e metila, respectivamente, uma vez que a taxa de aquecimento é altamente dependente dos valores da tangente de perda. Vale também ressaltar que, ao observarmos os dados da **Figura 35**, verificamos um efeito mais significativo à medida que a temperatura do meio se aproxima do ponto de ebulição da amostra. Indicando que o estado vibracional das moléculas, promovido pelo aumento da energia térmica do sistema, reduz a capacidade de interação do momento dipolo com o campo elétrico alternado aplicado, sendo correlacionado ao tamanho das espécies em função da temperatura (lembrando que, para



o acetato de butila, não foram possíveis realizar medidas próximas à temperatura de ebulição).

As medidas mostram que tanto os óleos vegetais quanto os acetatos apresentam tangentes de perda muito baixas e, portanto, as misturas destes líquidos devem, obviamente, também apresentar valores de tangente de perda baixos. Isto significa muito pouca absorção de energia de micro-ondas pela mistura. Qualquer alteração significativa na tangente de perda da mistura reacional dependerá do tipo e quantidade de catalisador utilizado, o que pode ou não melhorar a absorção de energia eletromagnética pela mistura reacional. Na próxima seção, elucidaremos esta questão, verificando como a eficiência do aquecimento dielétrico é influenciada pelos valores da tangente de perda do meio reacional.

## 4.2 REAÇÃO DE INTERESTERIFICAÇÃO

### 4.2.1 Micro-ondas

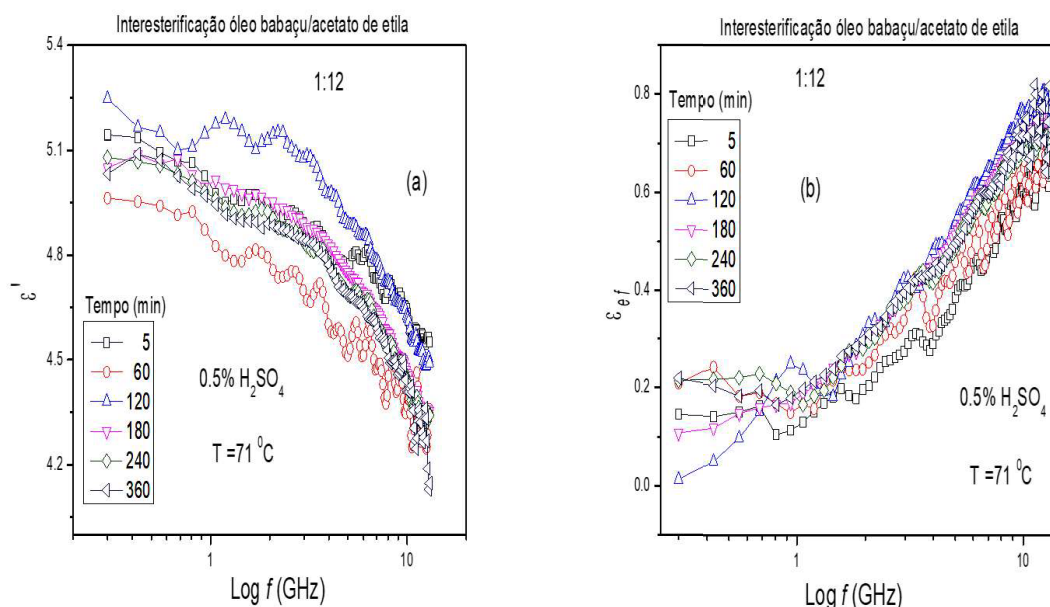
As reações de interesterificação do óleo de babaçu foram inicialmente desenvolvidas com acetato de etila, variando-se a razão molar óleo/acetato de 1:12 a 1:72, utilizando 0,5% (p/p) de ácido sulfúrico como catalisador, através de aquecimento convencional e por micro-ondas. Para as reações promovidas com aquecimento convencional, foram obtidas as medidas dielétricas do meio durante o desenvolvimento reacional.

As **Figuras 36 (a e b)** mostram a constante dielétrica e o fator de perda em vários momentos da reação de interesterificação usando a razão molar 1:12. Pode-se observar que as propriedades dielétricas da mistura mudam durante a reação, mas não significativamente, pois os produtos formados (biodiesel e triacetina) também apresentam valores de constante dielétrica e fator de perda similares aos dos reagentes.

Ao comparar a **Figura 36** com as medidas dielétricas do óleo de babaçu (**Fig. 27**) e do acetato de etila (**Fig. 32**), fica evidente que o comportamento da mistura é ditado pelo acetato, com pouca contribuição do óleo, reduzindo tanto os valores da constante dielétrica quanto o fator de perda da mistura de reação. Apesar de ácidos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  exibirem tangente de perda muito alta, aumentando rapidamente em frequências abaixo de 1,5 GHz, podemos observar que na concentração

de ácido sulfúrico (0,5% p/p<sub>T</sub>), também não contribuiu significativamente para a constante dielétrica ou o fator de perda da reação.

**Figura 36.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:12 e 0,5% (p/p) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 71 °C

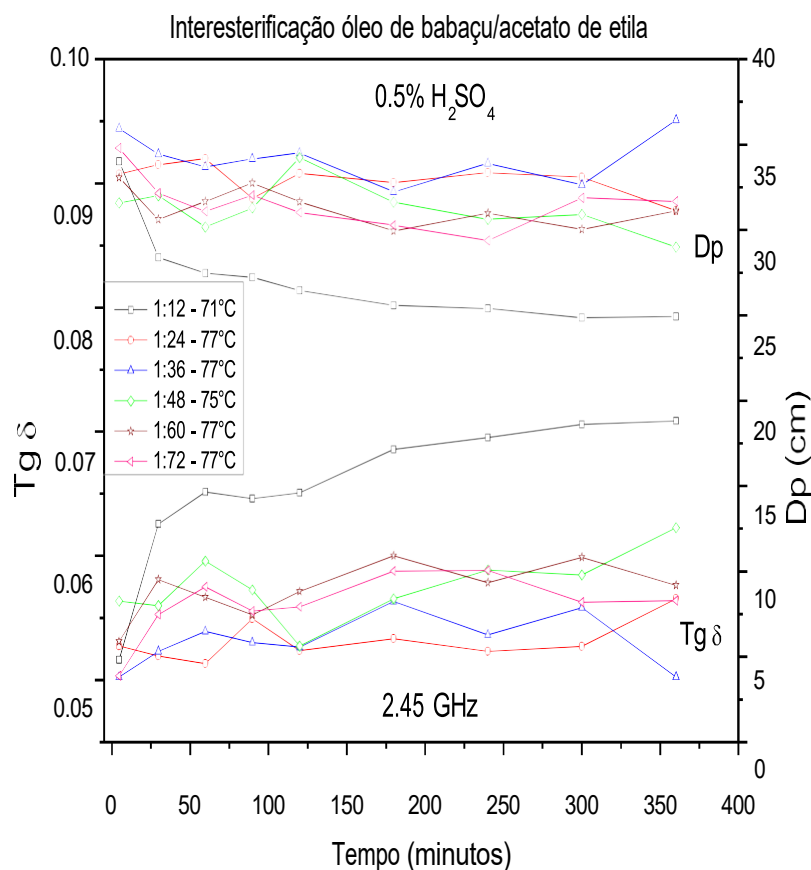


Este fato sucede-se em virtude do elevado tamanho e peso molecular dos reagentes, que atuam na primeira camada de solvatação, inibindo completamente a mobilidade dos íons na mistura, portanto, o fator de perda não apresenta contribuição iônica, apenas processo de relaxação dielétrica. Nas **Figuras A4 a A8** do anexo, estão as medidas dielétricas do meio reacional para as relações molares óleo/acetato 1:24, 1:36, 1:48, 1:60 e 1:72. Pode-se observar que a constante dielétrica permanece na mesma faixa de valores, refletindo a alta concentração de moléculas de acetato de etila. Porém, para o fator de perda em razões molares superiores a 1:24, observa-se um aumento de seus valores para frequências abaixo de 1,5 GHz.

Este comportamento deve-se ao fato de que, aumentando a concentração de acetato de etila no meio, aumentar-se-a também a probabilidade de que a primeira camada de solvatação seja composta por moléculas do solvente, visto que são muito menores em tamanho e massa molecular que os triglicerídeos. Desta forma, surge um pequeno aumento na mobilidade dos íons sob a ação do campo elétrico em baixas frequências, e o fator de perda nesta faixa se deve principalmente pela contribuição iônica.

O mesmo comportamento foi observado, tanto na metanólise e etanólise de óleos vegetais catalisadas por ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{ClHSO}_3$ ), quanto nas reações de cetalização e acetalização do glicerol catalisadas por ácido, onde, em frequências inferiores a 1 GHz, há um rápido aumento do fator de perda resultante do aumento da mobilidade dos íons (CAMPOS, et al., 2014; FILHO, et al., 2016, 2022; PRIEBE, et al., 2023). Os comportamentos da tangente de perda e da profundidade de penetração em 2,45 GHz, durante a reação de interesterificação para diferentes relações molares óleo/acetato, são mostrados na **Figura 37**.

**Figura 37.** Tangente de perda ( $\text{Tg } \delta$ ) e profundidade de penetração ( $\text{Dp}$ ) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



A tangente de perda é a razão entre o fator de perda e a constante dielétrica e, portanto, carrega informações sobre mudanças no meio reacional à medida que esta prossegue. Podemos observar na **Figura 37** que as tangentes de perda apresentam valores muito baixos e ficam contidas dentro de uma faixa estreita durante a reação. Este comportamento reflete o fato dos produtos (triacetina e biodiesel) possuírem

propriedades dielétricas, cujos valores não diferem dos apresentados pelos ésteres reagentes.

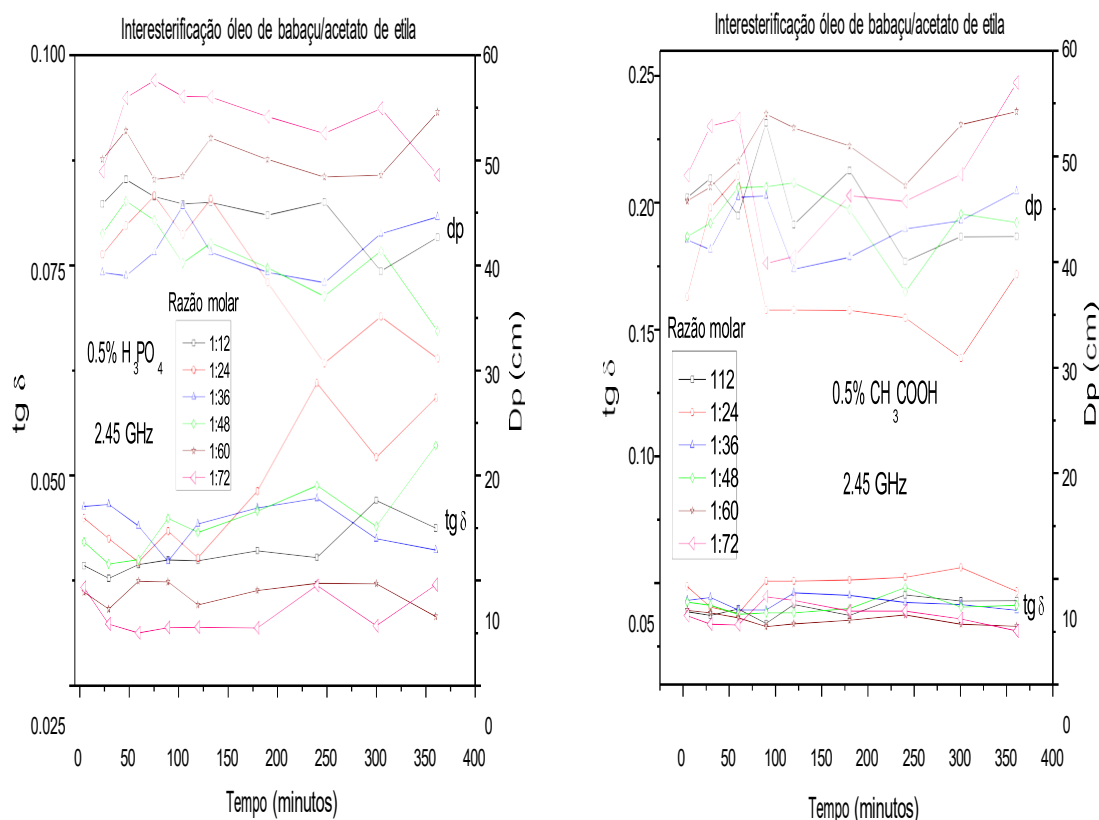
Estes valores muito pequenos de tangente de perda (e consequentemente valores elevados da profundidade de penetração) destas reações de interesterificação constataam fortemente com os valores elevados encontrados nas reações de metanólise e etanólise de óleos vegetais catalisadas por ácidos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{ClHSO}_3$ , onde as tangentes de perda desses meios reacionais apresentam valores entre 0,15 e 0,44 na metanólise e entre 0,13 e 0,33 na etanólise. Estando diretamente ligada à formação do glicerol, que contribui para uma mudança apreciável na  $T_g$   $\delta$  durante a conversão em produtos.

Uma consequência direta dos pequenos valores da tangente de perdas (**Fig. 37**) para o meio reacional é a baixa absorção de energia eletromagnética. Portanto, não se pode esperar a mesma eficiência na indução destas reações por micro-ondas (em comparação ao aquecimento convencional), com aquelas obtidas pelas reações de transesterificação catalisadas por ácido, onde foram observadas reduções significativas no tempo reacional. De acordo com dados apresentados pela literatura, as reações de transesterificação variam entre 12 a 60 horas, quando empregamos os ácidos sulfúrico, clorídrico ou fosfórico como catalisadores sob aquecimento convencional, enquanto para aquecimento por MO, esses tempos são reduzidos para valores entre 20 minutos a 120 minutos (DALL'OGGIO, et al., 2015; DALL'OGGIO, et al., 2016; FILHO, et al., 2016; SU, 2013; TALEBIAN-KIAKALAIEH, et al., 2013).

As medidas dielétricas também foram obtidas durante as reações de interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila, empregando-se 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de ácidos fosfórico e acético, para razões molares variando entre 1:12 a 1:72. Os dados referentes à variação dos parâmetros dielétricos em função da frequência, para cada temperatura específica dessas reações, são mostrados nas **Figuras A9 a A20** do anexo. Para ambos os ácidos, nenhuma contribuição perceptível da condutividade iônica aparece nos fatores de perda nas proporções molares abaixo de 1:24 (**Figs. A9b, A10b, A15b e A16b**). No caso do ácido fosfórico e do ácido acético, a contribuição iônica torna-se perceptível em frequências abaixo de 1,5 GHz a partir das razões molares de 1:36, embora tais contribuições sejam menores que aquelas observadas para o ácido sulfúrico.

A baixa absorção de energia eletromagnética na faixa de micro-ondas por esses meios reacionais advém do comportamento da tangente de perda (e da profundidade de penetração) durante a reação. A **Figura 38** mostra essas propriedades dos meios para as reações de interesterificação com 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de ácido fosfórico e acético. Os valores da tangente de perda não variam significativamente durante as reações e seus valores são muito pequenos, na faixa entre 0,025 e 0,060, enquanto a profundidade de penetração varia entre 30 e 60 cm. Com base nesses valores para Tg  $\delta$  e Dp, pode-se antecipar uma baixa eficiência de aquecimento por micro-ondas para induzir reações de interesterificação utilizando as condições de reação adotadas.

**Figura 38.** Tangente de perda (Tg  $\delta$ ) e profundidade de penetração (Dp) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>COOH.

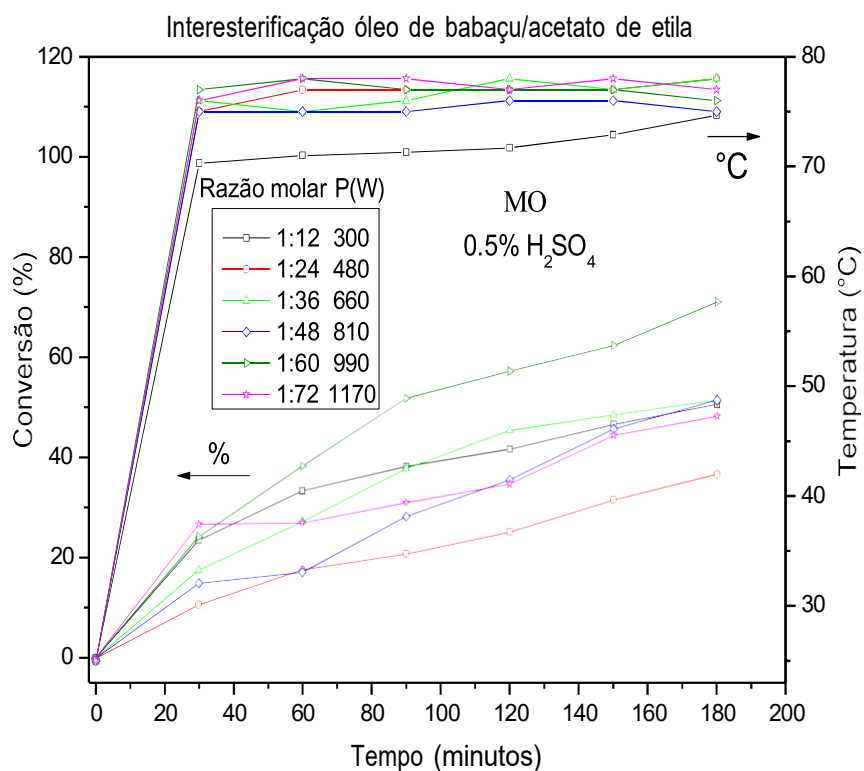


Antes de investigarmos os efeitos referentes ao aumento na concentração dos catalisadores ou mesmo da implementação de outro catalisador, como o ácido metanossulfônico, devemos analisar os resultados alcançados para as conversões em biodiesel e triacetina das reações realizadas com aquecimento convencional e por micro-ondas nas condições adotadas nesta seção. Os resultados das conversões em biodiesel

obtidas pelas reações de interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila nas diversas proporções molares são demonstrados na **Figura 39**, juntamente com o perfil de temperatura de cada reação.

Como pode ser visto, as potências aplicadas das micro-ondas para cada razão molar variam de forma a manter a relação potência/massa constante e igual a 1,5 W/g. Os perfis de temperatura mostram um rápido aumento nos primeiros 30 minutos (rampa de aquecimento), seguido pela sua quase estabilização no meio reacional. Com exceção da reação com razão molar de 1:12, cuja temperatura atinge valores próximos a 71 °C até 60 minutos, chegando a 74,7 °C aos 180 minutos. Para as demais razões molares, a temperatura do meio reacional se estabiliza em torno de 77 °C após a rampa de aquecimento. Sendo o aquecimento destas reações por micro-ondas realizado pela emissão contínua de radiação, sendo que a estabilização da temperatura deu-se principalmente pelos baixos valores da tangente de perda, já observados para os meios reacionais. A absorção de energia eletromagnética é mínima e o aquecimento do meio ocorre pela transferência de calor dos pontos quentes para os pontos mais frios do meio.

**Figura 39.** Medida da temperatura reacional e a conversão de biodiesel na interesterificação (aquecimento MO) de óleo de babaçu com acetato de etila usando diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de  $H_2SO_4$ . Potência de micro-ondas aplicada, P(W), em watts.



A **Figura 39** também deixa claro que a conversão em biodiesel depende da razão molar empregada, uma vez que a temperatura das reações não difere tanto (em torno de 77 °C), e todas as reações foram realizadas com a mesma concentração de catalisador. Porém, pode-se observar que não existe uma relação linear entre conversão e razão molar durante as reações. Durante a rampa de aquecimento, as razões molares 1:12, 1:60 e 1:72 apresentam valores de conversão equivalentes e superiores às conversões das demais razões molares. Após 60 minutos, fica evidente que a proporção molar 1:60 apresenta a melhor eficiência em termos de conversão, atingindo 71% em 180 minutos, enquanto as demais proporções molares alcançam conversões inferiores a 52%.

Estudos promovidos por Albelnice e colaboradores para a síntese de biodiesel através da interesterificação do óleo de canola (*Brassica napus*) com formiato de metila foram catalisados por alcóxidos de potássio dissolvido em t-butanol (1M). Com a variação da razão molar óleo para acetato entre 1:8 até 1:80, os melhores resultados obtidos foram para 1:42 e 1:51, com 78%, 92%, 93% e 95 na proporção molar entre óleo e catalisador de 0,1 para o metóxido, etóxido, propóxido e t-butoxido de potássio, respectivamente. Essas conversões foram alcançadas após 1h de reação sob agitação e temperatura mantida constante em 28°C (ABELNIECE, et al., 2022).

Avaliando a influência da concentração de AGL na matéria-prima e umidade na conversão do óleo de canola (*Brassica napus*) em biodiesel utilizando acetato de metil e t-butoxido de potássio dissolvido em THF. Lazdovica e colaboradores obtiveram as melhores conversões na razão molar óleo/acetato/catalisador de 1:60:0,05, promovida na temperatura de ebulição do solvente. Com conversão máxima de 78% para FAME e 17,4% para triacetina, os maiores efeitos negativos foram provenientes da concentração de água frente aos ácidos graxos livres, resultado do aparecimento de glicerol e seus derivados em concentração significativa em função da crescente presença deste no meio (LAZDOVICA et al., 2020).

Do mesmo modo, Kampars e colaboradores investigaram a interesterificação do óleo de canola com acetato de metila na presença de t-butoxido de potássio em solução de THF. A maior conversão foi obtido com 76% de biodiesel e 14,5% de TA, para as reações promovidas durante 60 minutos, a 55 °C, na proporção molar do óleo para o solvente de 1:65, para o catalizador de 1:0,1 (KAMPARS, et al., 2020). Portanto, os

estudos mencionados apresentam consistência para a mesma relação estequiométrica entre óleo e acetado, descrita nos resultados na **Fig. 39**, quando aplicado aquecimento convencional.

Apesar dos resultados apresentados para os parâmetros dielétricos indicarem baixos valores para a tangente de perda, o que significa pouca absorção de energia eletromagnética, podemos observar que mesmo nestas condições, as reações promovidas com aquecimento por MO foram mais eficientes, alcançando maiores conversões em menos tempo do que aquelas realizadas com aquecimento convencional.

Conforme demonstrado na **Tabela 9**, que apresenta os resultados das conversões em biodiesel e triacetina utilizando as duas metodologias de aquecimento para as reações de interesterificação, em diferentes proporções molares e com 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Enquanto para o aquecimento por micro-ondas, as amostras foram coletadas aos 180 minutos, e para o aquecimento convencional elas foram coletadas em 240 minutos.

**Tabela 9.** Conversões (biodiesel e triacetina) na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas proporções molares óleo/acetato e 0,5% (p/p) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv.). As amostras foram coletadas aos 180 minutos (MO) e 240 minutos (Conv.).

	<b>MO (180 MINUTOS)</b>		<b>CONVENCIONAL (240 MINUTOS)</b>	
<b>RAZÃO MOLAR</b>	Biodiesel (%)	Triacetina (%)	Biodiesel (%)	Triacetina (%)
<b>1:12</b>	50,6	8,5	31,1	5,4
<b>1:24</b>	36,7	6,8	14,8	2,0
<b>1:36</b>	51,4	8,9	19,5	2,6
<b>1:48</b>	51,4	7,6	26,4	3,2
<b>1:60</b>	71,0	9,0	40,1	5,2
<b>1:72</b>	48,2	8,2	36,6	4,0

Os dados indicam claramente que, como observado para o aquecimento com MO, também não há uma correlação linear entre a conversão de biodiesel e o aumento da razão molar óleo/acetato para o aquecimento convencional. Todas as conversões de biodiesel e triacetina foram obtidas em tempos reacionais muito inferiores para as micro-ondas em relação àsquelas promovidas por aquecimento convencional, assim como as conversões foram significativamente superiores quando incididos por ondas



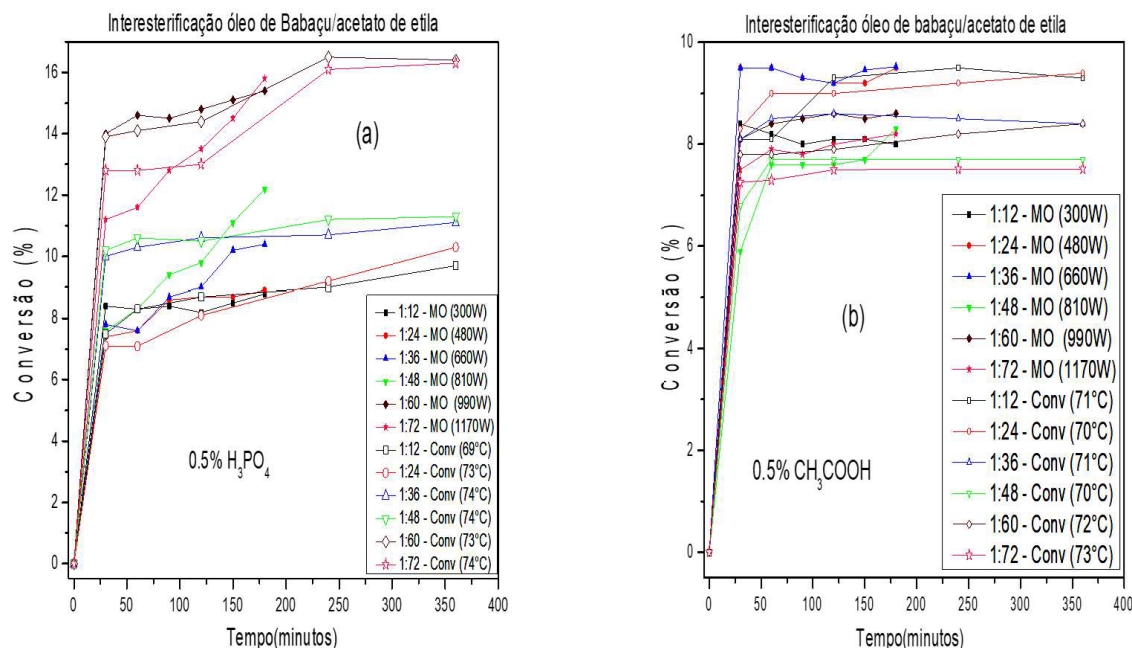
eletromagnéticas. Desta forma, o biodiesel obtido pelas reações promovidas com MO é de 20% a 31% maior em relação ao convencional, exceto para a razão molar 1:72 que foi de 11%. Deve-se também notar que a melhor conversão nos produtos de interesse para a interesterificação ocorreu na mesma relação molar (1:60) para ambos os métodos de aquecimento.

No entanto, os dados também deixam claro que as vantagens do aquecimento por MO nas reações de interesterificação não são tão proeminentes como aquelas encontradas nas reações de transesterificação catalisadas por ácido, onde se pode observar a redução de horas para minutos nos tempos reacionais. Tal diferença está principalmente relacionada à pequena tangente de perda apresentada pelos meios na interesterificação, em contraponto à alta tangente de perda alcançada pelas reações de transesterificação.

As mesmas proporções molares foram utilizadas para a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila, utilizando 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>COOH. Na **Figura 40** são mostradas as conversões obtidas nestes experimentos com aquecimento convencional e por micro-ondas, sendo explicitadas as temperaturas e potências das micro-ondas aplicadas em cada reação para ambos os ácidos. A potência de micro-ondas variou à medida que a razão molar aumenta, de modo que a relação potência/massa seja mantida constante (1,5 W/g).

Os resultados chamam a atenção pelas baixas conversões alcançadas nestes experimentos em relação àquelas obtidas pelo ácido sulfúrico (**Fig. 39**). Neste conjunto de experimentos, as conversões mais baixas foram atingidas empregando-se ácido acético (**Fig. 40b**) com valores inferiores a 10%, além de ser o único catalisador que apresentou maior conversão para aquecimento convencional do que por micro-ondas para tempos reacionais longos (>180 minutos). No entanto, observa-se que, para ambos os catalisadores, as conversões obtidas não apresentam diferenças marcantes em virtude do método de aquecimento utilizado. Para o ácido fosfórico, as maiores conversões foram alcançados nas razões molares mais elevadas (1:60 e 1:72), enquanto para o ácido acético isto ocorreu em estequiometrias menores (1:12 a 1:36). Os diferentes resultados apresentados podem certamente ser atribuídos às diferentes atividades catalíticas do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>COOH.

**Figura 40.** Conversão para biodiesel na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila (MO e aquecimento convencional) usando diversas proporções molares de óleo para acetato e empregando 0,5% (p/p) de (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e (b)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



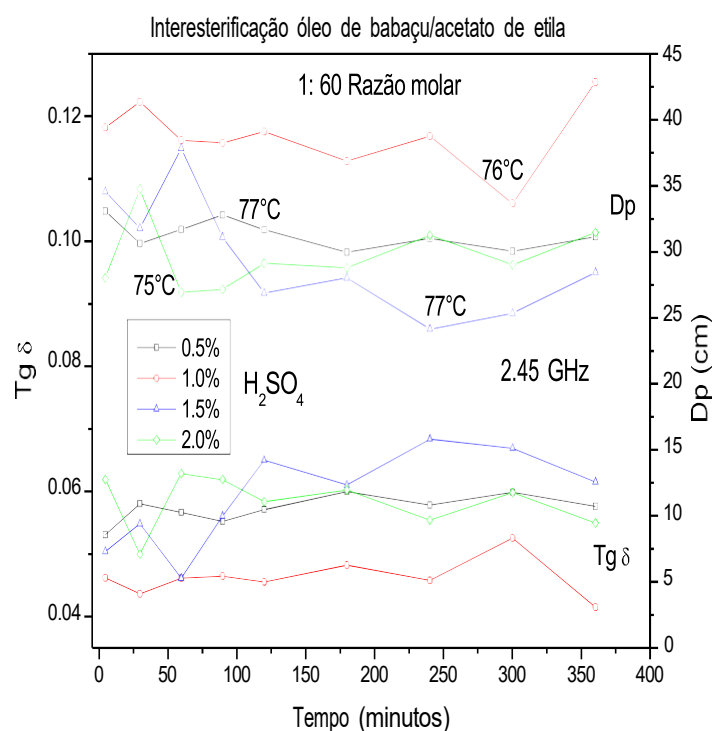
As baixas conversões obtidas para as reações de interesterificação empregando-se ácido fosfórico com irradiação de micro-ondas ou aquecimento convencional já foram reportados nas reações de transesterificação sob MO (DALL'OGGIO, et al., 2015) e aquecimento convencional (FILHO, et al., 2016). Esses resultados sugerem que o ácido fosfórico apresenta baixa capacidade de protonação de carbonila nestas reações, o que pode estar relacionado ao seu maior valor de  $\text{pK}_a$  em comparação aos outros catalisadores ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ). Contudo, a absorção da energia eletromagnética que promove o aquecimento do meio, a fim de permitir que as moléculas dos reagentes superem a barreira energética imposta pela energia de ativação, depende diretamente das propriedades dielétricas do meio reacional como um todo.

Conforme observado na **Figura 37**, quando utilizamos 0,5% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em proporções molares entre 1:12 e 1:72, produz-se um meio reacional que apresenta tangentes de perda entre 0,05 e 0,07. Por outro lado, a **Figura 38** mostra que, ao empregar  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nas mesmas razões molares e concentrações catalíticas, as tangentes de perda para o meio encontram-se na faixa entre 0,025 e 0,05. Portanto, maiores valores de tangente de perda da mistura reacional com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se traduzem em maiores conversões dos produtos e no aumento das temperaturas dos respectivos meios.

Isto também já foi relatado para reações de transesterificação utilizando ácidos fortes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), onde as tangentes de perda apresentaram valores elevados, entre 0,15 e 0,40 (FILHO, et al., 2016), assim como em reações de cetalização de glicerol catalisadas por ácido (FILHO, et al., 2022) e na acetilação do glicerol catalisadas por ácidos e bases (PRIEBE, et al., 2023).

Levando em consideração que os melhores resultados obtidos foram nas reações catalisadas com ácido sulfúrico para razão molar óleo/acetato de 1:60, então optou-se por utilizá-la a fim de investigar a influência sob o aumento de sua concentração para a eficiência na conversão do óleo de babaçu em biodiesel e triacetina, através da interesterificação induzida por micro-ondas, bem como suas implicações quanto ao tempo de duração dessas reações. Assim, a **Figura 41** mostra o comportamento da profundidade de penetração e da tangente de perda na frequência de 2,45 GHz, durante a reação de interesterificação com diferentes concentrações de catalisador, e suas respectivas temperaturas.

**Figura 41.** Tangente de perda ( $\text{Tg } \delta$ ) e profundidade de penetração (DP) a 2,45 GHz durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila na proporção molar óleo/acetato de 1:60 e diversas concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Devido à alta concentração de acetato, o aumento linear na concentração de íons na solução não leva necessariamente a um aumento linear na tangente de perda. O

aumento do número de íons não melhora a sua mobilidade individual e a condutividade iônica depende tanto do número das espécies iônicas, como (mais fortemente) da sua mobilidade. A **Figura 41** mostra que a tangente de perda durante a reação tem uma dependência não linear da concentração do catalisador, pois é ditada pela condutividade iônica e pelo processo de relaxação dielétrica, envolvendo as moléculas polares que compõem o meio.

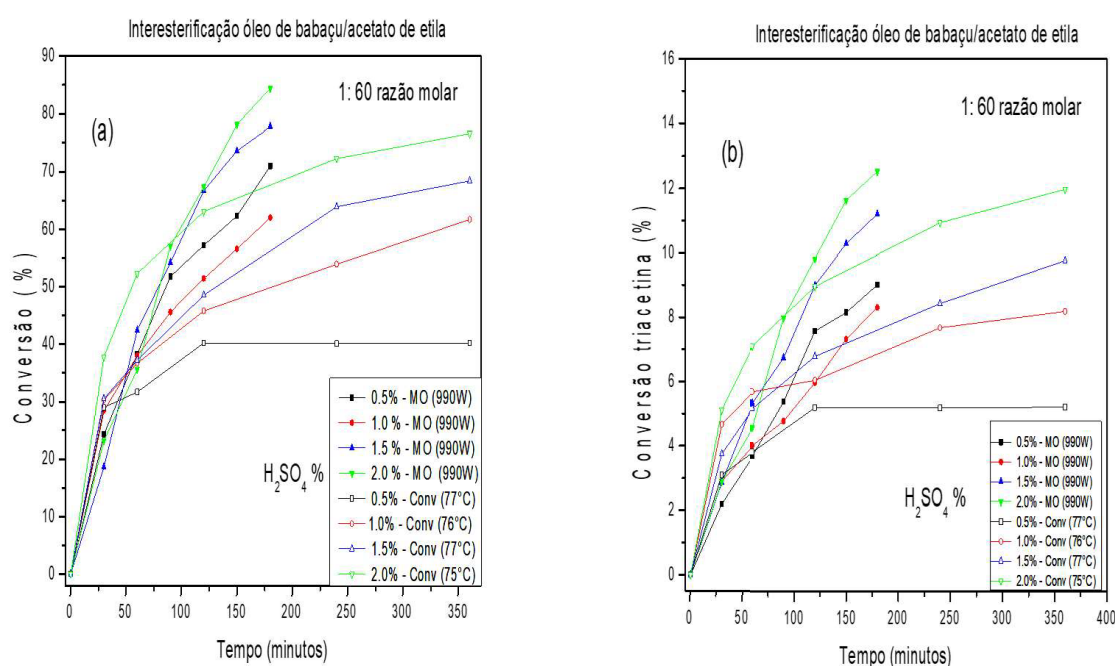
Uma menor tangente de perda é observada quando utilizamos 1% de catalisador, enquanto para 1,5% e 2% observa-se que os valores de  $T_g \delta$  oscilam em torno de 0,06, condizentes aos apresentados pela concentração de 0,5%. Levando em consideração apenas este comportamento, seria de se esperar que as reações induzidas por micro-ondas obtivessem uma conversão menor para 1% de catalisador e resultados equivalentes para outras três. Entretanto, a tangente de perda não é o fator determinante, sendo esta combinada com a atividade catalítica para favorecer a obtenção dos produtos. Além disso, sabe-se que o aumento na concentração de catalisador conduz a uma maior formação de produto, contrária à expectativa abordada acima.

Esta questão é melhor elucidada através das **Figuras 42 (a e b)**, que mostram as conversões em biodiesel e triacetina para as reações induzidas por micro-ondas e aquecimento convencional em diferentes concentrações de catalisador. As conversões obtidas deixam claro que o aquecimento por micro-ondas é mais eficiente que o convencional em todas as concentrações estudadas de catalisador. Mas as diferenças entre elas não são tão marcantes quanto aquelas observadas ao compararmos aos resultados obtidos por Galia e colaboradores, onde tempos reacionais de 20 h são necessários para alcançar conversões semelhantes, indicando que os resultados apresentados demonstram diferenças bem menos significativas entre estes métodos de aquecimento (GALIA et al., 2014). Como exemplo disso, as reações promovidas em 180 minutos com 2% de catalisador obtiveram 85% e 67% de conversão em biodiesel para MO e convencional, respectivamente. Esta pequena diferença está diretamente relacionada com os valores reduzidos da tangente de perda das reações, conforme mostrado na **Figura 41**.

A **Figura 42** mostra, como esperado, que o aumento da concentração do catalisador reflete no aumento da conversão. Porém, é interessante notar que, ao variarmos a concentração de catalisador de 0,5% para 1%, ocorre uma diminuição na

conversão de maneira similar aos dados demonstrados pela Fig 8, quando também houve uma diminuição apreciável. A redução observada nesta conversão ocorreu apenas para o aquecimento por MO, pois no aquecimento convencional observa-se um aumento contínuo nas conversões à medida que a concentração do catalisador aumenta progressivamente. Portanto, estes resultados deixam claro que a resposta do meio reacional ao aquecimento dielétrico só pode ser interpretada corretamente se forem conhecidas suas propriedades dielétricas.

**Figura 42.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila (MO e aquecimento convencional) utilizando diversas concentrações de ácido sulfúrico e proporção molar óleo/acetato de 1:60.



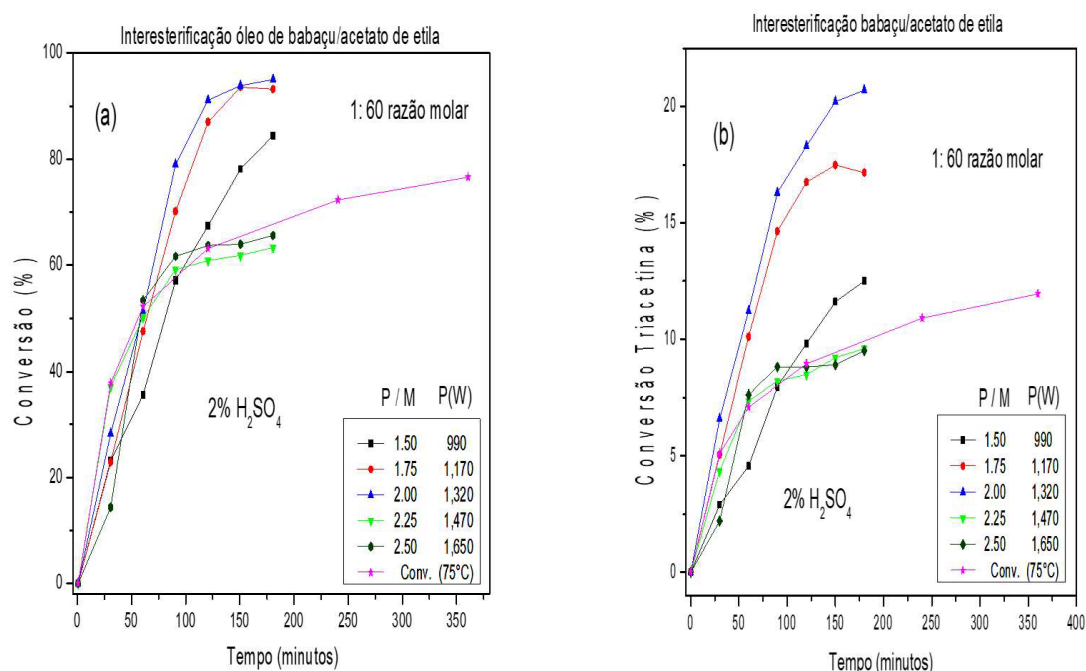
Como as reações da **Figura 42** apresentam valores pequenos para  $Tg\delta$ , uma maneira para aumentarmos as conversões das reações de interesterificação promovidas pelas micro-ondas é através da elevação na potência da radiação incidida a estes meios. Assim, a eficiência no aquecimento das MO para as reações de interesterificação foi investigada, mantendo-se as melhores condições reacionais estabelecidas até o momento (2% de  $H_2SO_4$ , razão molar óleo/acetato de 1:60), variando-se apenas a relação entre potência e massa (P/M em W/g).

Comparativamente, Casas e colaboradores realizaram uma interesterificação de óleo de girassol usando uma abordagem convencional e relataram conversão máxima de biodiesel de 76,7% sob condições de proporção molar de 1:50 e 1,04% de catalisador

(p/p<sub>óleo</sub>) a 50°. C. Nestes estudos, não foi analisada a seletividade para conversão em triacetina (CASAS, et al., 2011a, 2011b). Resultados similares de conversão foram encontrados por Kampars e colaboradores, ao avaliar a efetividade do t-butóxido de lítio/THF como catalisador da reação de interesterificação do óleo de canola com acetato de metila em uma proporção molar de 1:18 e 1:0,08 em relação ao catalisador. Utilizando aquecimento convencional para ajustar a temperatura da reação em 55 °C por 1 hora, convertendo-se 70% em FAME e 12% para triacetina (KAMPARS, et al., 2019).

Assim, as **Figuras 43(a e b)** apresentam os resultados da conversão em biodiesel e triacetina respectivamente, variando-se a potência aplicada das micro-ondas sobre a reação. Para efeito de comparação, foram utilizados os dados de conversões referentes ao aquecimento convencional na temperatura de 75 °C, nas mesmas condições reacionais pré-estabelecidas. Observa-se um claro aumento nas conversões à medida que a relação P/M aumenta de 1,50 W/g para 2,0 W/g, principalmente para triacetina após 180 minutos.

**Figura 43.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas proporções de potência de micro-ondas pela massa total da reação (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 75°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



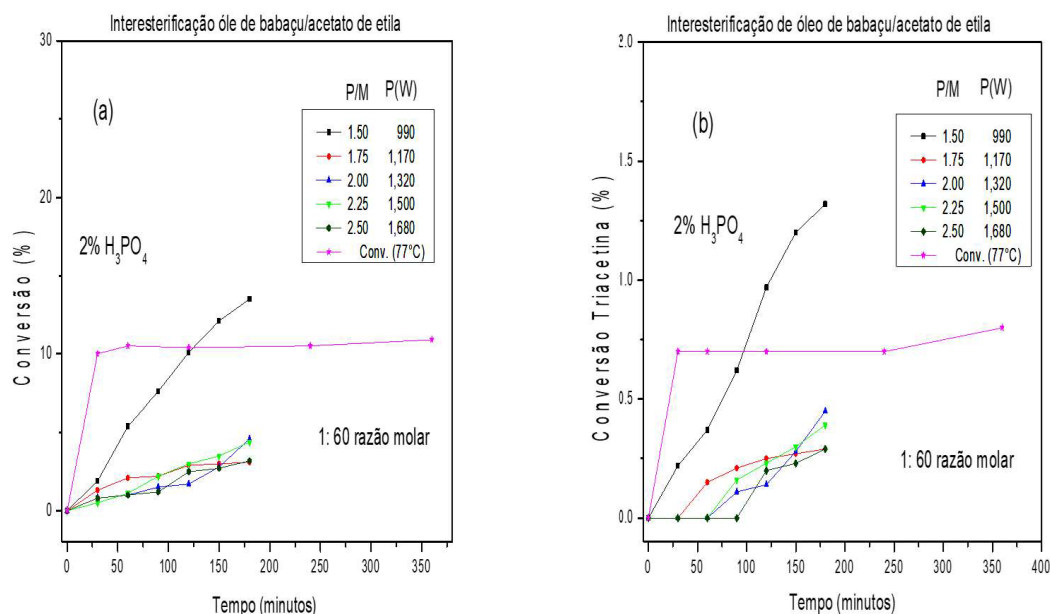
Porém, aumentos contínuos da razão P/M acima de 2,0 não são indicados, uma vez que promovem uma diminuição nas conversões, de tal forma que as conversões tornam-se menores que aquelas obtidas pelo aquecimento convencional. Tal resultado é justificado, uma vez que a potência absorvida pelo meio reacional é proporcional ao quadrado do campo elétrico das micro-ondas aplicadas. Desta forma, as moléculas polares (catalisadores) interagem fortemente com o campo elétrico das micro-ondas e a alta absorção de energia eletromagnética implica no aparecimento de altas temperaturas locais, ou seja, um superaquecimento instantâneo localizado (METAXAS, et al., 1983). Como consequência, o aumento da potência das micro-ondas pode levar ao surgimento de reações secundárias e decomposição térmica do catalisador para SO<sub>2</sub> e outros subprodutos indesejáveis, reduzindo acentuadamente a atividade catalítica e diminuindo as conversões, conforme mostra a **Figura 43** (DALL'OGGIO, et al., 2015).

Portanto, esses resultados indicam que a melhor condição alcançada foi aplicando-se uma relação P/M igual a 2,0 W/g, obtendo 95% de conversão em biodiesel e 20,7% de triacetina após 180 minutos de reação, resultando em um aumento considerável ao compararmos com os valores obtidos pela razão P/M de 1,5 W/g.

Apesar das pequenas conversões obtidas inicialmente empregando-se ácidos fosfórico e acético (**Fig. 40**), a aplicação desses catalisadores foi novamente estudada nas reações de interesterificação, a fim de investigar a variação da razão P/M empregando-se as mesmas condições otimizadas para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os resultados da conversão em biodiesel e triacetina utilizando o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> são apresentados na **Figura 44**, para as mesmas relações P/M aplicadas anteriormente. Os dados obtidos por aquecimento convencional a 77 °C na razão molar 1:60 são mostrados de modo comparativo.

Nota-se que a conversão dos produtos na razão molar 1:60 foi semelhante àquele obtido pelas reações promovidas com 0,5% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, P/M=1,50 W/g, ao qual o biodiesel e a triacetina atingiram valores próximos a 14% e 1,5% em 180 minutos, respectivamente. A **Figura 44** também mostra que o aumento da relação P/M tende a diminuir visivelmente as conversões, de tal forma que o aquecimento convencional se torna muito mais eficiente do que o uso de aquecimento por MO para irradiações superiores a 1,50 W/g.

**Figura 44.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando abundante relação potência de micro-ondas por massa total (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 77°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de  $H_3PO_4$ .

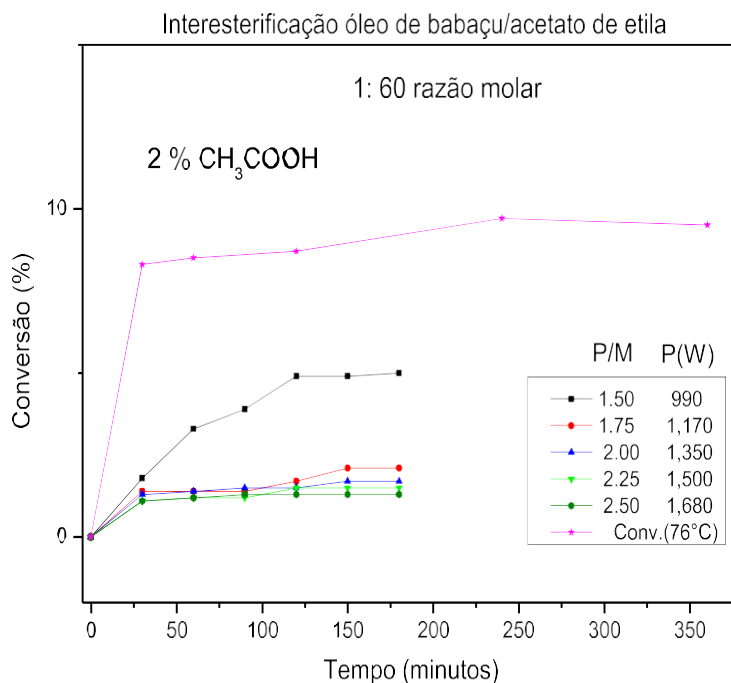


Tal comportamento reforça os resultados anteriores, podendo ser atribuído parcialmente às propriedades dielétricas pobres do meio (**Fig. 46**), bem como à promoção de reações colaterais e de decomposição térmica do ácido fosfórico que podem aparecer como consequência da elevada incidência de energia de micro-ondas. Entre elas, podemos ressaltar a sua elevada reatividade com os constituintes de teflon presentes no reator, sendo maximizados devido ao aumento na potência aplicada.

Para o ácido acético, as conversões em biodiesel e triacetina, nas várias proporções P/M aplicadas, são apresentadas na **Figura 45**. As maiores conversões obtidos foram para P/M = 1,5 e o aumento da razão P/M promoveu uma diminuição contínua nas conversões. Além disso, para todas as potências aplicadas nas reações aquecidas por MO, resultaram em quantidades de produtos muito inferiores ao aquecimento convencional.

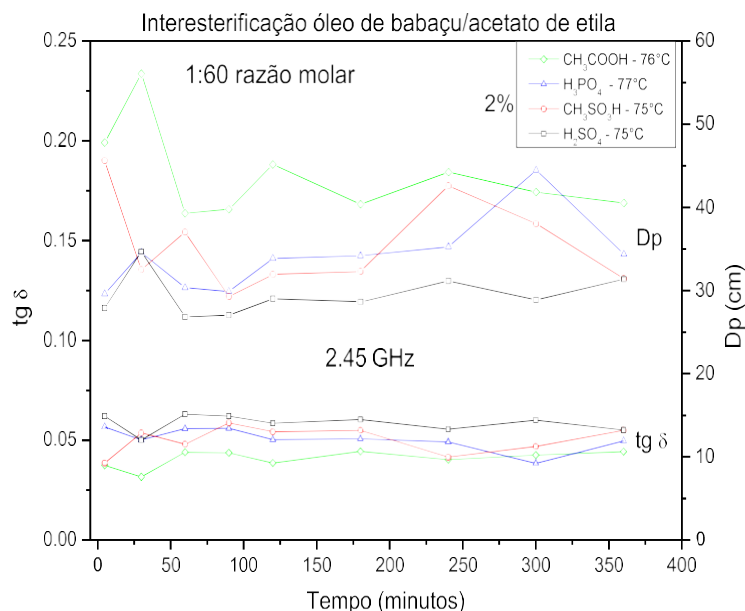


**Figura 45.** Conversão para biodiesel na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando diversas relações entre potência de micro-ondas pela massa total (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 76°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de ácido acético.



Assim como no ácido fosfórico, a baixa eficiência do aquecimento de MO utilizando ácido acético deve-se aos pequenos valores da tangente de perda exibida pelo meio. Conforme verificado na **Figura 46**, o meio reacional com ácido acético apresenta os menores valores de  $T_g \delta$  durante os processos reacionais, em comparação com as reações catalisadas por  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Figura 46.** Tangente de perda ( $Tg \delta$ ) e profundidade de penetração ( $dp$ ) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila usando razão molar óleo/acetato de 1:60 e 0,5% (p/p) de:  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3SO_3H$ .



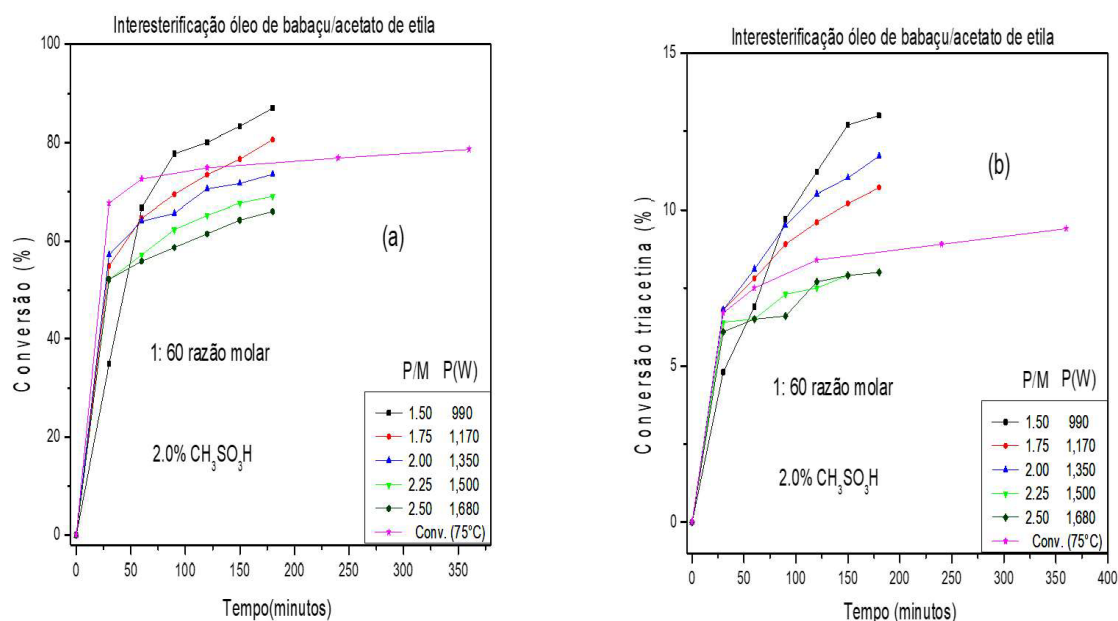
Com o objetivo de avaliar outros catalisadores ácidos homogêneos para as reações de interesterificação irradiadas por micro-ondas, o ácido metanossulfônico foi adotado com o propósito de comparar os resultados já apresentados. Os experimentos foram realizados variando a relação potência/massa das reações na proporção molar óleo/acetato de etila de 1:60 e com 2% (p/p) de  $CH_3SO_3H$ , onde os resultados obtidos das conversões para biodiesel e triacetina são mostrados nas **Figuras 47 (a e b)**. Dados do aquecimento convencional a  $75^\circ C$  com a mesma estequiometria reacional também são explicitados.

É evidente que a eficiência do aquecimento por MO não é muito superior ao aquecimento convencional, o que se deve aos pequenos valores da tangente de perda da mistura reacional (**Fig. 46**), como também foram observados anteriormente usando outros ácidos como catalisadores nessas reações de interesterificação. Para o tempo de reação de 180 minutos, apenas as reações induzidas com relações P/M de 1,50 e 1,75 apresentam conversões em biodiesel superiores às obtidas pelo aquecimento

convencional. Para a triacetina, as conversões são superiores às do aquecimento convencional para relações P/M de 1,50, 1,75 e 2,0.

Além disso, utilizando ácido metanossulfônico, as conversões apresentaram comportamentos opostos àqueles sucedidos pelo uso de ácido sulfúrico, quando a relação P/M foi aumentada. Enquanto para  $H_2SO_4$  as conversões aumentam nas razões P/M de 1,50 para 2,0 e diminuíram para valores mais elevados, para  $CH_3SO_3H$  há uma diminuição contínua à medida que a relação P/M aumenta, conforme observado na **Figura 47**. No entanto, estão similares com aqueles apurados pelas reações promovidas com ácido fosfórico e acético. Neste caso, o alto fator de perda do catalisador favorece sua decomposição térmica por superaquecimento localizado, permitindo o surgimento de reações colaterais à medida que a potência das micro-ondas aumenta, diminuindo a eficiência do processo.

**Figura 47.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando abundante relação potência de micro-ondas por massa (P/M em W/g). A conversão com aquecimento convencional a 75°C é mostrada para comparação. Condições de reação: proporção molar de óleo para acetato de 1:60 e 2% (p/p) de  $CH_3SO_3H$ .



Vale ressaltar que comportamentos similares foram encontrados nas reações de interesterificação em condições supercríticas, onde se constatou que sob elevada temperatura ocorreram decomposições térmicas na triacetina e triglicerídeos, principalmente para aquelas matérias-primas compostas por lipídeos insaturados. Para esta metodologia, a diminuição da conversão nos produtos foi justificada pelos

processos de decomposição térmica e reações paralelas, sendo mais significativas à medida que as temperaturas são aumentadas, chegando a constatar redução no rendimento com tempo de residência inferior a 10 minutos (POSTAUE, et al., 2019; SIMÕES, et al., 2020; TRENTINI, et al., 2020; VERNIER, et al., 2022).

Vale ressaltar que comportamentos similares foram encontrados nas reações de interesterificação em condições supercríticas, onde se constatou que sob elevada temperatura ocorreram decomposições térmicas na triacetina e triglicerídeos, principalmente para aquelas matérias-primas compostas por lipídeos insaturados. Para esta metodologia, a diminuição da conversão dos produtos foi justificada pelos processos de decomposição térmica e reações paralelas, sendo mais significativas à medida que as temperaturas são aumentadas, chegando a constatar redução na conversão com tempo de residência inferior a 10 minutos (POSTAUE, et al., 2019; SIMÕES, et al., 2020; TRENTINI, et al., 2020; VERNIER, et al., 2022).

É interessante ressaltar que no estudo empregando aquecimento convencional realizado por Battistel e colaboradores, utilizando ácido metanossulfônico como catalisador na interesterificação da tributirina com acetato de metila, atingindo conversões desprezíveis após 20 horas de reação a 130 °C, ou seja, 9% de conversão em biodiesel e ausência de triacetina. Por outro lado, foram obtidos rendimentos de 94% e 99% para biodiesel empregando ácido trifluorometanossulfônico puro, acrescido de ácido acético ou anidrido acético, respectivamente, para as mesmas condições. Assim, fica claro a vantagem no uso do aquecimento induzido por MO para promover reações de interesterificação catalisadas por ácido (BATTISTEL, et al., 2011).

Além disso, as conversões mostradas nas **Figuras 43 e 47**, empregando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , podem ser comparadas com abordagens alternativas de catálises alcalinas homogênea e heterogênea, bem como na aplicação de outros métodos (ultrassom, fluido supercrítico) para promover a interesterificação com o propósito de obter biodiesel e triacetina. Levando em consideração o tempo reacional de 3 horas, os melhores resultados foram obtidos empregando ácido sulfúrico com conversão de 95% e 22%, e metanossulfônico com 87% e 13% para biodiesel e triacetina, respectivamente.

Esses resultados se correlacionam bem com aqueles reportados por Chuepeneg e colaboradores que estudaram a interesterificação de óleo de cozinha residual e acetato de etila utilizando hidróxido de sódio e ácido acético como catalisadores homogêneos.

Eles alcançaram 77,5% de conversão em biocombustível nas proporções molares 0,010:1 NaOH/óleo e 1:30 óleo/acetato de 1:30, numa temperatura de 80 °C, com duração de 3 horas. Enquanto para o ácido acético, nas mesmas condições reacionais, a conversão encontrada foi reduzida para 52,4% (CHUEPENG, et al., 2018). Entretanto, os resultados alcançados para o ácido acético foram muito mais significativos que os obtidos neste trabalho, onde as melhores conversões foram na ordem de 10%, conforme mostrado na **Figura 41b**.

Outro trabalho que aplicou a interesterificação do óleo de palma em acetato de etila foi desenvolvido por Akkarawatkoosith e colaboradores, utilizando resina de troca iônica como agente catalítico, com proporção molar de óleo para acetato de etila de 1:16,7 em reator de leito empacotado, alcançando 99% de biodiesel a uma temperatura de reação de 113 °C e vazão mássica total de  $5,4 \times 10^{-4}$  kg/h (AKKARAWATKHOOSITH, et al., 2020). A catálise ácida heterogênea reportada por (USAI et al., 2013) para a interesterificação de azeite de oliva extra virgem com acetato de etila, empregando materiais à base de sílica mesoporosa funcionalizados com ácido sulfônico como catalisador. Uma varredura nesses catalisadores heterogêneos indicou SBA-15-fenil-SO<sub>3</sub> como o catalisador mais promissor, atingindo 39% de biodiesel e 48% de triacetina com uma proporção molar de óleo/etil de 1:20 e 30% (p/p<sub>óleo</sub>) de catalisador em 6 horas de reação a 130°C.

Sustere e colaboradores investigaram a reatividade do metil, etil, propil e isopropil na interesterificação de óleo de colza, empregando solução de metóxido de sódio em metanol. A interesterificação com acetato de etila, utilizando razão molar óleo/acetato de 1:18 e razão molar catalisador/óleo de 1:6,25, resultou em 60,3% de biodiesel e 5,7% de triacetina na temperatura de 55 °C após 1 hora de reação. Aumentando-se a razão molar óleo/acetato para 1:36 em 75 °C, obtiveram 72% de biocombustível após 30 minutos. Os resultados também demonstraram uma diminuição na reatividade do acetato de metila para o acetato de isopropila (SUSTERE, et al., 2016).

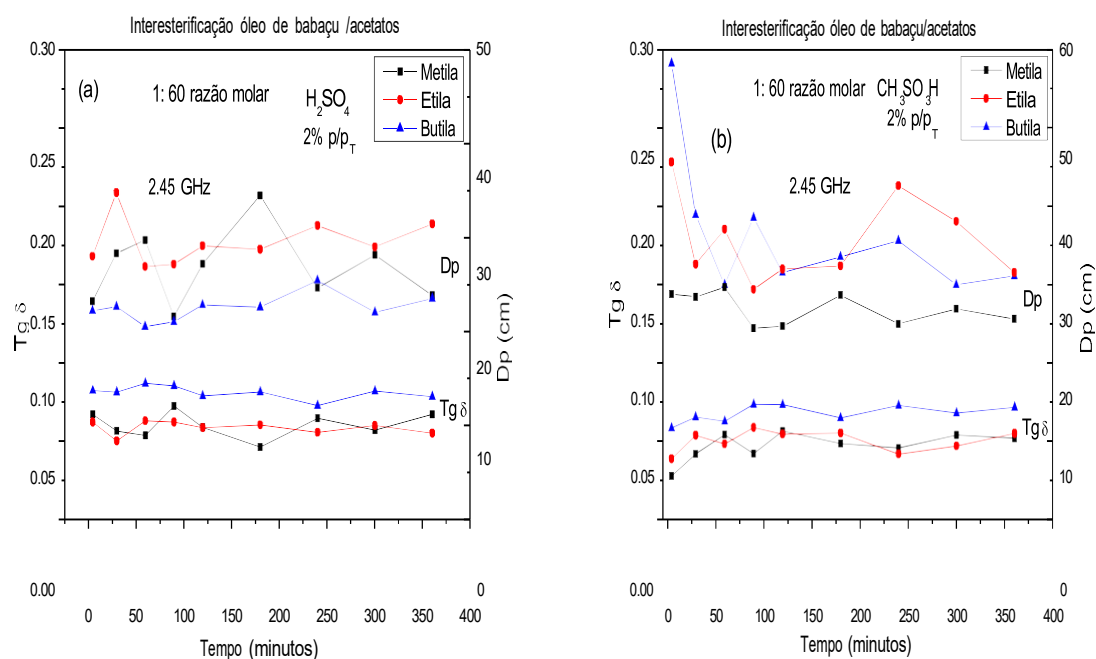
Claramente, a catálise básica é favorecida devido à forte atividade catalítica do metóxido de sódio dissolvido em metanol líquido. No entanto, os resultados notáveis alcançados têm sido associados a algumas desvantagens, como os efeitos provenientes da presença de metanol e água (contidos e/ou utilizados nos catalisadores e reagentes), reduzindo o rendimento de triacetina, formando em vez disso diacetina, monoacetina e

glicerol, através de reação competitiva de transesterificação (CASAS, et al., 2011b). Além disso, a produção de biodiesel via catálise básica tem desvantagens devido à exigência de etapas de pré-tratamento quando utilizada matéria-prima com elevadas concentrações de AGL e água, como é o caso do óleo de cozinha residual, implicando na saponificação de acetinas e ésteres metílicos ou etílicos, que dificultam a separação dos produtos devido à emulsificação resultante.

Através dos exemplos citados acima, observa-se que as reações de interesterificação induzidas por micro-ondas utilizando catálise ácida apresentam resultados muito promissores em relação ao aquecimento convencional. Nesse sentido, é importante complementar os resultados alcançados com a aplicação da irradiação, incluindo reações com outros acetatos de alquila.

Dois outros conjuntos de experimentos foram realizados com acetato de metila e butila, utilizando ácido sulfúrico e metanossulfônico na concentração de 2% (p/p). Para isto, foi utilizada a razão molar óleo/acetato de etila que proporcionou os melhores resultados, ou seja, 1:60. Essas reações também foram replicadas com aquecimento convencional, onde foram realizadas as respectivas medidas dielétricas. A **Figura 48** mostra o comportamento da profundidade de penetração e da tangente de perda, onde os resultados da reação com acetato de etila estão incluídos para fins de comparação.

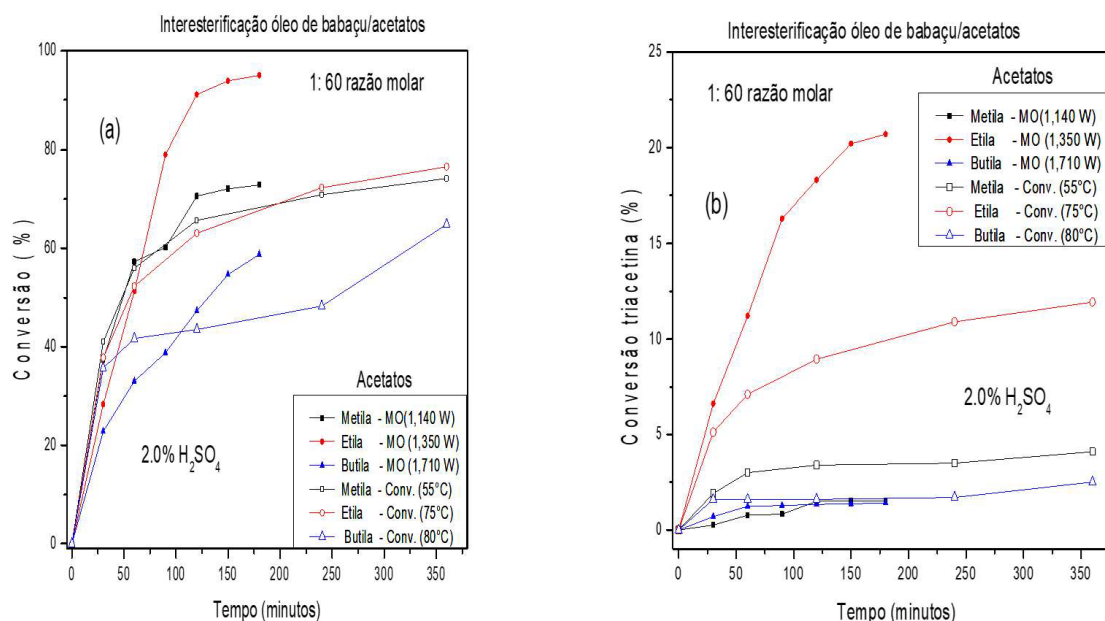
**Figura 48.** Tangente de perda ( $Tg \delta$ ) e profundidade de penetração (DP) a 2,45 GHz durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de alquila na proporção molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de catalisadores. (a)  $H_2SO_4$  e (b)  $CH_3SO_3H$ .



Podemos observar que as tangentes de perda dos meios reacionais para os três acetatos são ligeiramente maiores com ácido sulfúrico em relação ao ácido metanossulfônico. Além disso, verificamos que para os dois catalisadores utilizados com acetatos de metila e etila, os valores de  $T_g \delta$  foram muito próximos durante toda a reação, entretanto, para o acetato de butila, esses valores são distintamente maiores em ambos os casos. Desta forma, as reações com acetato de metila e etila absorverão quantidades equivalentes de energia de micro-ondas, enquanto o acetato de butila tende a absorver mais. Porém, devido aos valores muito pequenos de  $T_g \delta$ , a maior ou menor absorção de energia eletromagnética não é fator determinante para a conversão da reação, como veremos a seguir.

As **Figuras 49 (a e b)** apresentam as conversões obtidas para biodiesel e triacetina, respectivamente, para as reações promovidas com os diferentes acetatos sob aquecimento convencional e por micro-ondas utilizando  $H_2SO_4$ , onde para os processos induzidos por MO, a relação potência/massa foi de 2,0 W/g. A primeira observação que podemos realizar sobre os dados será que as conversões seguem a ordem decrescente do etil  $\rightarrow$  metil  $\rightarrow$  butil. Portanto, a alta tangente de perdas do meio reacional com acetato de butila (**Fig. 48**) não tem influência determinante para melhorar a eficiência nas conversões, comparado aos seus homólogos.

**Figura 49.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de  $H_2SO_4$ . As conversões com aquecimento convencional nas respectivas temperaturas de reação também são mostradas. Relação potência/massa igual a 2,0 W/g.

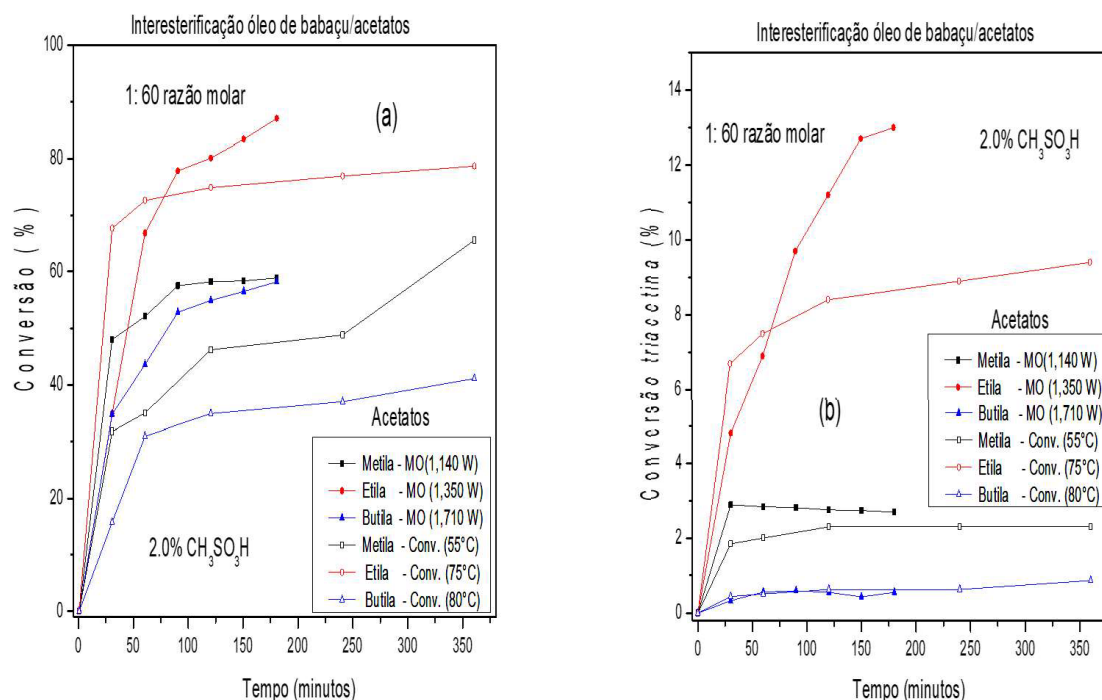


Porém, para todas as reações que foram promovidas pela irradiação das micro-ondas, estas obtiveram conversões superiores àqueles desenvolvidos sob aquecimento convencional. Além disso, houve uma maior seletividade para triacetina empregando-se acetato de etila, conforme mostrado na **Figura 49b**. Entretanto, a seletividade da triacetina foi muito inferior quando aplicados os acetatos de metila e butila, sendo esta mais evidenciada ao empregar-se aquecimento convencional. Deve-se observar que a potência das micro-ondas foi elevada à medida que aumentamos a cadeia alquílica dos acetatos, em virtude de promovermos o manutenção da relação potência/massa constante para todas as reações (2,0 W/g).

Utilizando  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  nas mesmas condições reacionais, foram obtidas as conversões em biodiesel e triacetina mostradas nas **Figuras 50 (a e b)**. Novamente, é observada uma tendência decrescente de reatividade em acetatos de etil  $\rightarrow$  metil  $\rightarrow$  butila.

**Figura 50.** Conversão para: (a) biodiesel e (b) triacetina na interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (p/p) de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ . As conversões com aquecimento convencional nas respectivas temperaturas de reação também são mostradas. Relação potência/massa igual a 2,0 W/g.





Porém, comparando com os resultados para  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pode-se observar que, enquanto as conversões com acetato de butila permanecem equivalentes, atingindo quase 60% de conversão em 180 minutos, para o acetato de metila há uma diminuição na conversão em biodiesel, atingindo o patamar em torno de 60% de conversão entre 90 e 180 minutos. Já a seletividade para triacetina apresenta valores mais baixos quando utiliza  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , com valores desprezíveis, no caso do acetato de butila. Mas, ao contrário do que acontece com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a seletividade para triacetina empregando acetatos de metila e butila é ligeiramente maior usando aquecimento por MO.

Na **Tabela 10** são apresentados os dados quantificados das conversões alcançadas com os três acetatos em dois tempos diferentes para os métodos de aquecimento estudados. A reduzida seletividade da triacetina com acetato de metila e butila, tanto para os catalisadores quanto para os tipos de aquecimento, demonstra que na catálise ácida homogênea utilizando o acetato de etila, as condições reacionais dadas são mais promissoras para a produção de biodiesel aditivado.

**Tabela 10.** Conversões (biodiesel e triacetina) na interesterificação de óleo de babaçu com diferentes alquilacetatos empregando relação molar óleo/acetato de 1:60 e 2% (m/m) de catalisador utilizando micro-ondas (MO) e aquecimento convencional (Conv.).

$\text{H}_2\text{SO}_4$		
	Biodiesel (%)	Triacetina (%)

	MO	MO	Conv.	Conv.	MO	MO	Conv.	Conv.
Tempo (min)	120	180	120	240	120	180	120	240
Metila	70,6	72,9	65,7	70,9	1,49	1,52	3,4	3,5
Etila	91,1	95,0	63,1	72,3	18,3	20,7	8,94	11,9
Butila	47,3	58,8	43,5	48,3	1,34	1,41	1,6	1,7
<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>								
	Biodiesel (%)				Triacetina (%)			
	MO	MO	Conv.	Conv.	MO	MO	Conv.	Conv.
Tempo (min)	120	180	120	240	120	180	120	240
Metila	58,2	58,9	46,2	48,8	2,75	2,69	2,3	2,3
Etila	80,1	87,0	74,9	76,9	11,2	13,0	8,4	8,9
Butila	54,9	58,2	34,9	37,0	0,5	0,5	0,6	0,6

Além disso, deixa claro que, apesar da baixa seletividade, as conversões em triacetina são maiores no aquecimento convencional utilizando acetatos de metila e butila nas reações catalisadas por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mas para as reações com ácido metanossulfônico induzido por micro-ondas, há um aumento na seletividade à triacetina com acetato de metila e etila, cujas conversões de aditivo tornam-se maiores nas MO do que aquelas promovidas utilizando o aquecimento convencional. E a conversão empregando acetato de butila é inferior a 1%, sendo que sua variação em função do método de aquecimento utilizado foi pouco significativa.

Os resultados deste estudo demonstram que a reatividade dos acetatos de alquila sob catálise ácida mostra um comportamento bastante diferente daqueles ocorridos via catálise básica. Observando os dados da **Tabela 10**, tanto sob aquecimento por micro-ondas quanto convencional, a reatividade dos ésteres diminui na sequência etil → metil → butil, enquanto (SUSTERE, et al., 2016) relata uma sequência metil → etil → propil → isopropil usando solução de metóxido de sódio em metanol como catalisador. E, como foi explicitado anteriormente, a reatividade dos ésteres não está diretamente relacionada com as propriedades dielétricas das misturas, pois, de acordo com as medições dielétricas obtidas, acetato de butila, por possuir tangente perda mais elevada, deveria levar a promover maiores conversões, entretanto o efeito é oposto.

A reatividade apresentada pelos ésteres é a mesma para ambos os catalisadores ácidos empregados (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), e claramente sua origem está relacionada aos diferentes mecanismos reacionais que ocorrem pela catálise ácida. As reações reversas, que podem ser potencializadas na catálise ácida, levam a uma redução na triacetina, a

partir do aumento no aparecimento da diacetina e da monoacetina no meio reacional. No caso do acetato de butila, os efeitos estéricos podem desempenhar um papel importante, uma vez que o grande volume destas moléculas gera um apreciável efeito repulsivo nas moléculas vizinhas e um maior impedimento estérico, contribuindo para a redução da sua reatividade.

Por outro lado, os resultados para o acetato de metila e butila, embora significativos, foram inferiores aos obtidos pelo acetato de etila, onde apresentaram 95% de conversão em biodiesel e 20% de triacetina. Além disso, um aspecto importante da presente abordagem é que a conversão desses produtos via interesterificação química do óleo de babaçu é equivalente aos resultados demonstrados para as reações de transesterificação de óleos vegetais catalisadas por ácidos e induzida por micro-ondas (DALL'OGGIO, et al., 2015, 2016).

Outros trabalhos que utilizaram o acetato de etila nas reações com triglicerídeos para a obtenção de biodiesel ausente de glicerol foram apresentados por Kusumaningtyas e colaboradores. Em estudos anteriores, foi relatada uma conversão de 14% do óleo de pinhão-manso (*Jatropha curcas*) em biodiesel empregando uma proporção molar de óleo/acetato de 1:6 e 0,5% (em peso) de hidróxido de potássio como catalisador, a uma temperatura de 70 °C por 6 minutos (KUSUMANINGTYAS, et al., 2016). Em nova abordagem, os autores avaliaram a conversão do óleo da semente de nudá (*Calophyllum inophyllum*) na presença de lipase como catalisador enzimático heterogêneo. A conversão máxima de biodiesel (49%) foi obtido na proporção molar entre óleo para acetato de etila de 1:3, concentração de catalisador de 20% (p/pr) e temperatura de 40 °C (KUSUMANINGTYAS, et al., 2022). Em comparação aos estudos apresentados, demonstram conversões menos significativas mesmo quando comparados aos resultados obtidos por aquecimento convencional, além de tempos reacionais maiores.

Os resultados obtidos pela interesterificação via catálise ácida induzida por micro-ondas demonstram claramente as vantagens desta abordagem sobre os procedimentos convencionais em catálise ácida homogênea, desde que os melhores catalisadores sejam selecionados. Desta forma, os resultados encontrados neste trabalho mostram que esta abordagem é muito promissora na obtenção de biodiesel adicionado de triacetina e é muito superior às obtidas por aquecimento convencional. Além disso,

as vantagens alcançadas com esta metodologia são equivalentes às obtidas na produção de biodiesel via transesterificação catalisada por ácido e induzidas por micro-ondas. Uma vez que, em vez de glicerol, produz-se simultaneamente triacetina que, como aditivo, melhora a qualidade do biodiesel em termos de suas propriedades físico-químicas, além de reduzir gases nocivos emitidos no processo de combustão, minimizando o impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis (PRIEBE, et al., 2023; ZARE, et al., 2016).

Assim, outra alternativa é a indução de reações de interesterificação através do uso de ultrassom (US). Porém, foram encontrados na literatura estudos com ultrassom, em sua maioria, restritos ao uso de acetato de metila em reações de interesterificação catalisadas por metóxido de sódio (ou metóxido de potássio) dissolvidos em solução metanólica, a fim de melhorar sua solubilidade. Consequentemente, algumas desvantagens da catálise alcalina estão presentes neste tipo de abordagem. Para obter uma compreensão mais precisa dos resultados alcançados por essas duas abordagens, é necessário comparar as conversões obtidas, realizando-se estudos utilizando US em rota catalítica ácida.

#### **4.2.2 Ultrassom**

Uma primeira série de experimentos foi promovida, variando-se a razão molar dos reagentes e com baixa concentração de ácido. Assim, realizaram-se as reações de interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila, variando a relação molar óleo/acetato de 1:12 a 1:72 e utilizando 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de ácido sulfúrico. Sabe-se que a catálise ácida utilizando aquecimento convencional requer temperatura do meio reacional mais elevada, e com tempo de reação mais longo para atingir conversões superiores a 80% na interesterificação de óleos com acetatos (BATTISTEL, et al., 2011).

Com o objetivo de evidenciar a eficácia do ultrassom como indutor de reações catalisadas por ácido, este primeiro conjunto de reações foi promovido em condições moderadas. Esta escolha inicial baseia-se no fato de se saber que, em altas temperaturas, as ondas ultrassônicas não promovem a indução de reações de forma tão eficaz. Isto ocorre porque o aumento simultâneo na pressão de vapor certamente leva a uma maior

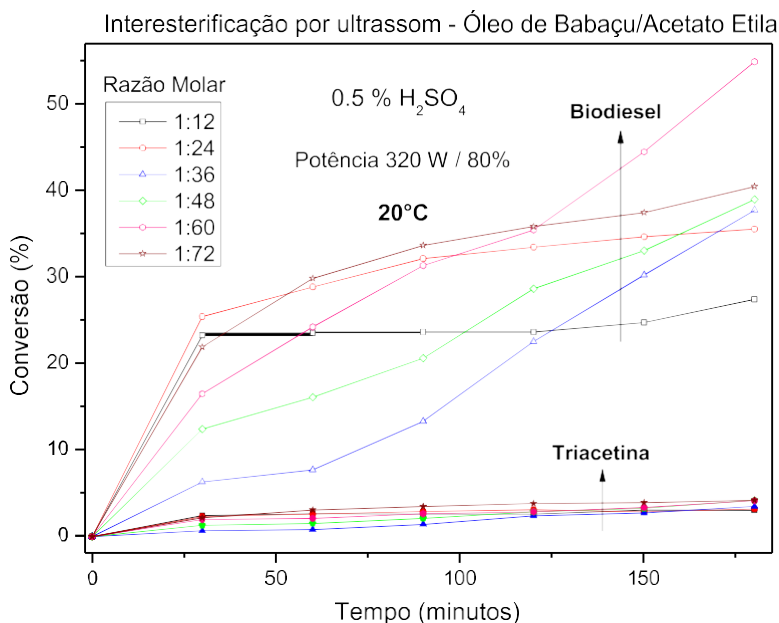
quantidade de vapor no interior das bolhas. Consequentemente, o colapso das bolhas de cavitação será menos violento, assim como as ondas de choque geradas pelo seu colapso, resultando em menor conversão de reagentes em produtos (ANSORI, et al., 2022; KASHYAP, et al., 2019b; MALANI, et al., 2021; MEDEIROS, et al., 2018).

Portanto, na busca pela melhor razão molar, foram realizadas as reações na temperatura de 20 °C e com 80% da intensidade sonora máxima fornecida pela fonte (400 W). Por outro lado, como veremos a seguir, o aumento da potência de ultrassom não leva necessariamente a um aumento nos produtos. As conversões de biodiesel e triacetina obtidas a partir das reações de interesterificação do óleo de babaçu e acetato de etila nas diversas proporções molares são mostradas na **Figura 51**. O primeiro ponto a ser enfaticamente destacado é que, sob aquecimento convencional com temperatura de reação de 20°C via catálise ácida, a reação de interesterificação não ocorre, uma vez que as energias envolvidas não são suficientes para atingir a energia de ativação do processo.

Em consequência disso, as conversões alcançadas pelas reações apresentadas na **Fig. 51** são devidas à eficiência da energia ultrassônica em promover tais processos em baixa temperatura de reação. As conversões obtidas podem ser atribuídas a eventos cavitacionais produzidos pela propagação de ondas ultrassônicas em meio líquido, que podem intensificar os processos físico-químicos inerentes à reação química.

Durante os primeiros 30 minutos de reação, as razões molares 1:12, 1:24 e 1:72 apresentaram valores de conversão equivalentes e superiores (entre 20 e 25% de conversão) em comparação com as demais razões molares, das quais 1:36 apresentou a conversão mais baixa. Após 120 minutos, há um rápido aumento na conversão para a mistura reacional na proporção molar de 1:60, demonstrando sua eficiência superior, com uma quantidade de 55% atingido em 180 minutos, enquanto outras proporções molares alcançam conversões inferiores a 40%. A partir dos dados obtidos, pode-se observar que o aumento subsequente da razão molar para 1:72 resulta numa redução na conversão, atingindo apenas 40%.

**Figura 51.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas proporções molares de óleo para acetato e 0,5% (p/p) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Potência do ultrassom aplicada foi de 320 W.



Como mostrado na **Fig. 51**, sob condições reacionais leves, as conversões dos reagentes em triacetina são muito baixas, atingindo um máximo de 4,2% para todas as proporções molares utilizadas. Estes resultados, juntamente com aqueles obtidos na interesterificação usando métodos de aquecimento convencional e micro-ondas, demonstram que, sob catálise ácida, a interesterificação de óleos vegetais com acetato de etila produz resultados superiores para a proporção molar de 1:60. E isto ocorre independentemente do tipo de procedimento indutor dessas reações, ou seja, em aquecimento convencional, por micro-ondas ou energia ultrassônica.

Esta observação experimental demonstrou que a melhor razão molar para a interesterificação catalisada por ácido vem das propriedades moleculares dos reagentes e suas interações intermoleculares, bem como das propriedades macroscópicas do meio, como tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor. Para verificar uma relação potencial entre conversões, razão molar e viscosidade do meio reacional, foram realizadas medições de viscosidade durante o intervalo reacional para todas as razões molares utilizadas. Os resultados obtidos mostram que a viscosidade diminui significativamente com o aumento da quantidade de acetato, e permanece constante durante a reação, com exceção da razão molar de 1:12, que pode ser atribuída à reduzida quantidade de acetato utilizado, que é transformado em biodiesel e triacetina, fazendo com que a viscosidade apresente um pequeno aumento linear durante a reação (ver anexo, **(Tabela A1)**).

A **Tabela 11** apresenta os valores de viscosidade do meio reacional no decorrer das reações e as conversões obtidas para as diferentes proporções molares. Para a razão molar 1:12, utilizou-se o valor médio da viscosidade resultante dos três tempos em que foram realizadas as medições. A tabela também mostra as conversões obtidas quando promovidas com irradiação de micro-ondas e por aquecimento convencional (Conv). Os dados apresentados das reações promovidas com MO e Conv, ambas realizadas na temperatura de 77°C, enquanto US foi a 20°C. As conversões para US e MO foram obtidas aos 180 minutos, enquanto no convencional foi a 240 minutos, onde todas as reações foram realizadas usando 0,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p/p).

**Tabela 11.** Viscosidade medida (centipoise, cP) das misturas de reação e conversões (%) para as diferentes proporções molares utilizadas.

RAZÃO MOLAR ÓLEO/ ACETATO						
	1:12	1:24	1:36	1:48	1:60	1:72
<b>η (cP)</b>	1,77	1,29	1,21	1,13	1,04	1,03
<b>C (%) US</b>	27,4	35,5	37,7	38,9	54,8	40,4
<b>C (%) MO</b>	50,6	36,7	51,4	51,4	71,0	48,2
<b>C (%) CONV.</b>	31,1	14,8	19,5	26,4	40,1	36,6

Os dados de viscosidade mostrados acima deixam claro que esta propriedade física é determinada, mesmo na menor razão molar adotada, pela quantidade de acetato de etila na mistura, já que a 20 °C a viscosidade do óleo de babaçu é de 62,3. cP caindo para 48,5 cP a 25 °C (W. N. L. D. R. B. T. J. HAYNES, 2015). Da mesma forma, pode-se inferir que propriedades como tensão superficial e pressão de vapor do meio são ditadas pela quantidade de acetato de etila presente no meio. Como os efeitos cavitacionais ocorrem pela superação das forças coesivas naturais que atuam dentro de um líquido, a formação de vazios ou microbolhas cheias de vapor deveria ser mais difícil de produzir em líquidos viscosos, onde tais forças coesivas são altas.

Os efeitos cavitacionais são mais fortes para líquidos com menor viscosidade, aumentando a atividade química da energia ultrassônica. Esta relação fica evidente na **Tabela 11**, onde se observa um aumento na conversão à medida que a viscosidade do meio reacional diminui com o aumento da razão molar. A conversão aumenta até que a razão molar atinja 1:60 e, para razões molares mais altas, há uma diminuição na conversão. Nesse sentido, pode-se observar que a melhor relação molar é 1:60, também

para aquecimento MO e Conv. Portanto, 1:60 é considerada a melhor razão molar para estas misturas de reação sob as condições especificadas.

Por outro lado, para reações induzidas por ultrassom, o aumento na taxa reacional está relacionado a efeitos cavitacionais, em virtude da energia liberada através do colapso de microbolhas, permitindo que a cinética ocorra em baixas temperaturas como 20 °C. Mas tais efeitos podem ser reduzidos com uma grande quantidade de solvente, uma vez que bolhas preenchidas com uma quantidade crescente de moléculas de solvente levam a um efeito de amortecimento durante o ciclo de compressão, diminuindo a atividade química da energia ultrassônica.

Os resultados da **Figura 51** e da **Tabela 10** mostram que nas reações de interesterificação catalisadas por ácido, taxas reacionais significativas são alcançadas apenas em altas proporções molares, o que é o oposto do que ocorre na catálise alcalina, onde as melhores conversões são alcançadas (ANSORI, et al., 2022; CASAS, et al., 2011a e 2011b; GANDHI, et al., 2023), usando proporções molares óleo/acetato na faixa de 1:6 a 1:20. Além disso, com aquecimento convencional, além de altas razões molares, a interesterificação pela via ácida requer altas temperaturas e longos tempos de reação. Além disso, a **Tabela 10** demonstra que melhores resultados podem ser alcançados através de aquecimento por US ou MO em tempos de reação muito mais curtos sob condições mais suaves.

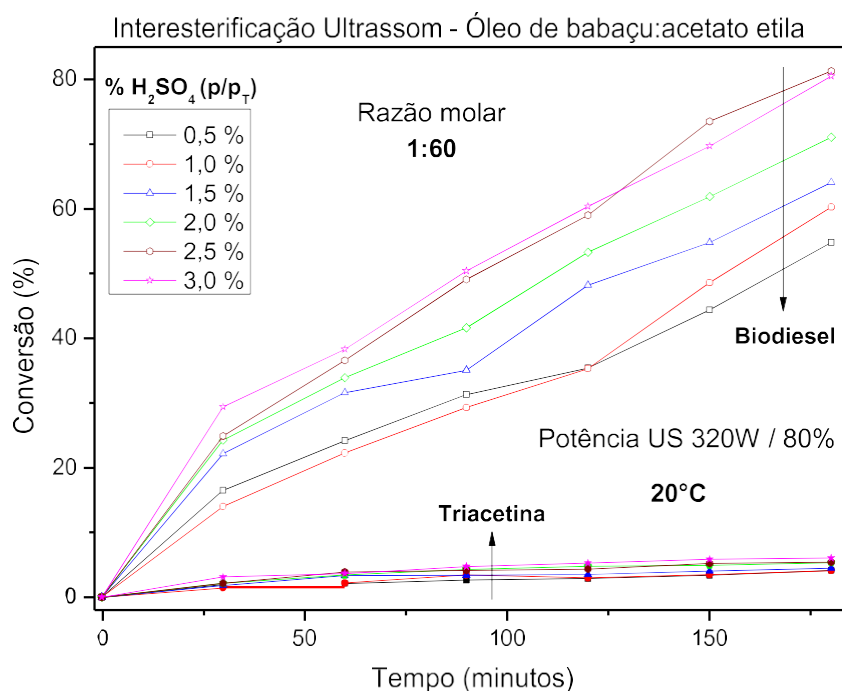
É conhecido que a quantidade de catalisador ácido desempenha um papel crucial no aumento da taxa de reação, uma vez que uma menor quantidade prejudicará a velocidade da reação, enquanto uma quantidade muito maior pode causar dificuldades na separação e problemas de corrosão. Para estudar a influência do catalisador nas reações de interesterificação, foram utilizadas as mesmas condições reacionais anteriores, ou seja, temperatura da reação a 20 °C, potência ultrassônica a 320W, e com a razão molar que proporcionou as melhores conversões nestas condições (1:60).

Os resultados obtidos referentes à influência da quantidade de catalisador ácido na conversão de biodiesel e triacetina são apresentados na **Figura 52**, onde podemos verificar, conforme esperado, que maiores concentrações de catalisador levam a maiores quantidades de produto. Na concentração inicial de catalisador (0,5%), os valores são baixos, porque a conversão de triglicerídeos não é ideal sob estas condições



reacionais. É claro que as conversões aumentam constantemente em função das concentrações de ácido até 2,5%.

**Figura 52.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas concentrações de ácido sulfúrico.



Contudo, aumentar ainda mais a concentração do catalisador de 2,5 para 3,0% não resulta em um aumento significativo na conversão do biodiesel. Além disso, altas concentrações de catalisador (ácido ou base) podem causar resistência à transferência de massa, retardando a velocidade da reação, diminuindo assim as conversões de biodiesel e triacetina. Assim, a partir de agora, os experimentos de interesterificação serão realizados utilizando concentração de ácido de 2,5%.

Em relação aos efeitos cavitacionais, as medições de viscosidade (**Tabela A2**, anexo) dos meios reacionais para diferentes concentrações de catalisador apresentam pequenas variações, aumentando de 1,04 para 1,21 cP com o aumento da concentração de ácido (0,5 a 3%). Neste caso, qualquer diminuição nos efeitos cavitacionais devido a este aumento marginal na viscosidade do meio de reação é fortemente compensada pelo aumento concomitante na concentração do catalisador.

Da mesma forma, esta variação na porcentagem de catalisador resultará necessariamente em pequenas variações na pressão de vapor e na tensão superficial dos

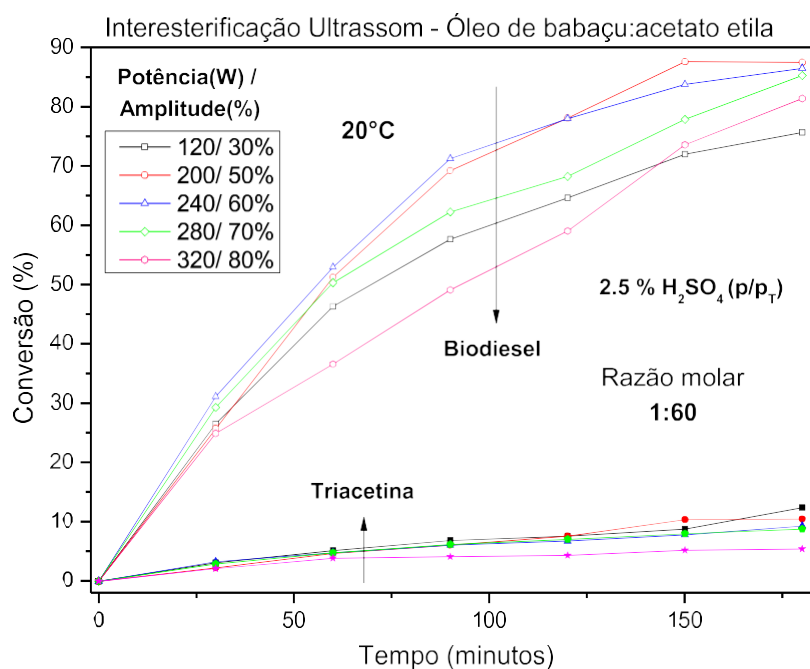
reagentes, uma vez que estas propriedades físicas dependem de interações intermoleculares no líquido, principalmente ditadas pelo grande número de moléculas de solvente. Portanto, a formação e o colapso das bolhas de cavitação devem ocorrer de forma equivalente para diferentes concentrações de catalisador, garantindo que os efeitos da cavitação permaneçam consistentes em diferentes concentrações.

A potência ultrassônica é um fator importante na melhoria das reações químicas, assim como foi no caso do aquecimento por micro-ondas (**Figura 43**). Os efeitos cavitacionais aumentam com a elevação da energia ultrassônica aplicada, onde esta transferência de energia mais intensa promove a formação de um maior número de bolhas provenientes desse processo no meio, proporcionando maiores efeitos, consequentemente beneficiando a intensificação do processo e resultando no aumento da conversão de biodiesel em tempos reacionais equivalentes.

Da mesma forma, o aumento excessivo da potência aplicada nas reações induzidas por MO, as reações de ultrassom, também apresenta efeitos deletérios que reduzem a eficiência do processo. Ondas de pressão com amplitudes muito elevadas tendem a colapsar muito rapidamente as bolhas de cavitação formadas durante o período de rarefação, reduzindo drasticamente os efeitos produzidos pelas ondas de choque decorrentes do colapso destas bolhas. Neste trabalho, o efeito da potência ultrassônica na intensificação das reações de interesterificação catalisadas por ácido foi investigado na faixa de 120 a 320 W, o que significa que a porcentagem da amplitude da sonda ultrassônica variou de 30 a 80%, respectivamente.

Para as diferentes potências aplicadas de ultrassom, as conversões em biodiesel e triacetina em reações que empregam uma proporção molar de óleo para acetato de 1:60 com 2,5% de catalisador e temperatura reacional de 20 °C são mostradas na **Figura 53**, onde podemos observar que, à medida que a potência dos US aumenta de 120 W para 240 W, denota-se o aumento favorável dos efeitos cavitacionais. Onde os resultados mostram que, a 200 W, obtivemos uma conversão em biodiesel e triacetina de 87,5% e 10,5% respectivamente, dentro de 150 minutos de reação.

**Figura 53.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom variando a potência ultrassônica.



Para níveis adicionais de alta potência, a **Figura 53** mostra uma diminuição apreciável nas conversões, indicando que os eventos de cavitação significativos resultam em perdas de desacoplamento, bem como colapso amortecido de cavidades, reduzindo a transferência de energia para o meio de reação e, portanto, menores conversões de biodiesel e triacetina. Portanto, 200W é considerado o melhor nível de potência ultrassônica a ser aplicado no próximo conjunto de experimentos realizados no presente estudo.

Os dados apresentados na **Figura 53** deixam claro a enorme diferença entre as reações assistidas por ultrassom e a abordagem que emprega aquecimento convencional na interesterificação catalisada por ácido. Em primeiro lugar, a uma temperatura inferior a 20 °C, esta reação não ocorre convencionalmente; em vez disso, é necessária alta temperatura (130 °C) e tempos de reação mais longos (20 h), conforme relatado na literatura (BATTISTEL, et al., 2011). Mesmo em outro método alternativo, como no aquecimento por MO, as temperaturas de reação são altas (77 °C).

Outro parâmetro importante que desempenha um papel crucial na interesterificação é a temperatura da reação, que determina a taxa de reação, resultando em maiores ou menores conversões em biodiesel. O efeito da temperatura do meio reacional foi investigado, variando-se de 20 a 50 °C. Os parâmetros operacionais

mantidos constantes foram a relação molar óleo/acetato (1:60), carga do catalisador (2,5%) e potência ultrassônica (200 W).

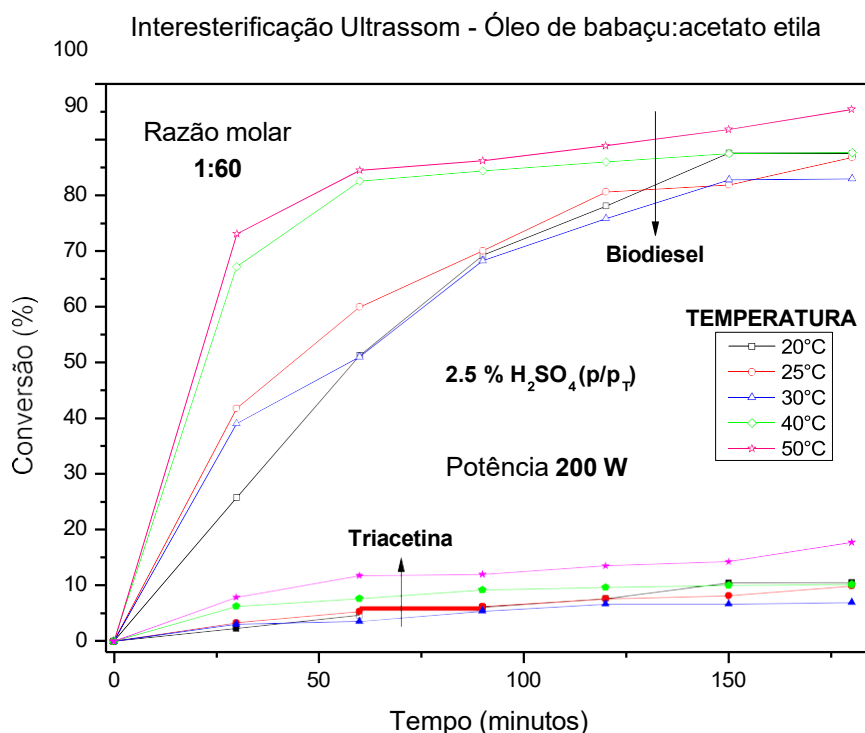
As conversões em biodiesel e triacetina são mostradas na **Figura 54** para as cinco diferentes temperaturas. Os resultados deixam evidente a influência marcante da temperatura nos primeiros 30 minutos. Enquanto a conversão para biodiesel atinge 25,7% a 20 °C, aumenta para cerca de 40% a 25 °C e 30 °C, sendo que um crescimento mais apreciável ocorre a 40 °C, onde a conversão obtida chega a 67%. Este resultado está relacionado ao fato de que temperaturas mais elevadas contribuem para superar a barreira energética com fornecimento da quantidade necessária de energia. Classicamente, os resultados obtidos podem ser entendidos com base na maior solubilidade do acetato e do óleo devido ao aumento da temperatura da reação, resultando em melhor contato dos reagentes, aumentando o número de colisões efetivas que favorecem a reação a prosseguir em velocidade mais rápida.

Contudo, um aumento de mais 10 °C na temperatura (50 °C) resulta apenas num aumento muito moderado na conversão, atingindo um valor de 73%, deixando clara a não linearidade entre conversão e temperatura. Entretanto, para tempos de reação mais longos, as conversões em temperaturas entre 20 °C e 30 °C crescem ligeiramente mais pronunciadas do que para as temperaturas de 40 °C e 50 °C, onde as conversões finais tendem a não ser tão díspares. Como mostrado na **Figura 54**, aos 180 minutos, a conversão para 20 °C e 25 °C atinge 87% (82% para 30 °C), enquanto a 40 °C e 50 °C atingem 87,6% e 95,4%. Estes resultados mostram claramente a eficiência da energia ultrassônica em promover reações de interesterificação pela rota ácida em todas as temperaturas estudadas. O aumento da temperatura do meio para as reações assistidas por ultrassom resulta em alterações nos efeitos cavitacionais.

Nesse sentido, as medições de viscosidade das reações apresentadas na **Figura 54** foram realizadas nas respectivas temperaturas. A viscosidade do meio diminui à medida que a temperatura aumenta na faixa de 20 a 50 °C (**Tabela A3**, anexo). Os valores médios durante as reações variam de 1,20 cP a 20 °C até 0,98 cP a 50 °C. Naturalmente, esta diminuição favorece a cavitação, levando a uma melhor atividade sonoquímica. Deve-se notar também que um aumento adicional na temperatura de 40 para 50 °C não refletiu em um maior aumento na conversão da reação devido aos efeitos

negativos na intensidade cavitacional à medida que a temperatura atinge valores mais elevados.

**Figura 54.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom para diversas temperaturas de reação.



Conforme observado, a temperatura mais elevada reduz a viscosidade e, da mesma forma, reduz a tensão superficial, o que controla a redução das forças coesivas dentro do meio reacional e regula a energia necessária para quebrar as moléculas do líquido, facilitando a cavitação, como ocorre para temperaturas entre 20 °C e 40 °C. Contudo, um aumento adicional da temperatura e o consequente aumento da pressão de vapor levam à formação de cavidades vaporosas, resultando num efeito de amortecimento, e assim o colapso das bolhas ocorrerá com menor intensidade. Portanto, observa-se um menor grau de intensificação quando a temperatura sobe de 40 para 50 °C.

Tal influência nos efeitos cavitacionais à medida que a temperatura aumenta foi recentemente relatada em reações de interesterificação catalisadas alcalinas, onde também foram observadas tendências semelhantes de efeitos de temperatura (ANSORI, et al., 2022; BATTISTEL, et al., 2011; KASHYAP, et al., 2019a; MEDEIROS, et al., 2018). A partir dos dados da **Figura 54**, pode-se inferir que os efeitos negativos da

temperatura na cavitação tendem a aumentar mais visivelmente em temperaturas mais altas, portanto as medições não foram realizadas para temperaturas acima de 50°C, uma vez que a tendência geral é uma redução na conversão da reação devido aos efeitos negativos da cavitação.

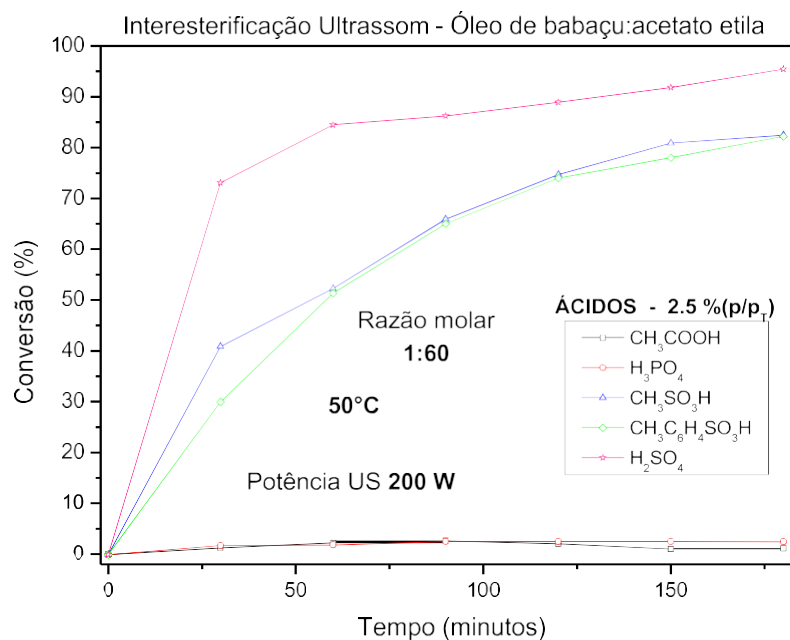
Portanto, com base nas conversões observadas na **Figura 54**, a temperatura de 50 °C no escopo deste estudo é considerada a melhor para reações subsequentes de interesterificação via catálise ácida para investigar a influência de diferentes ácidos e acetatos. Os resultados satisfatórios obtidos utilizando o ácido sulfúrico como catalisador na interesterificação assistida por ultrassom sugerem a viabilidade da promissora ação catalítica de outros ácidos em tais processos. Com base nos resultados obtidos neste estudo, foram realizadas reações de interesterificação com intensificação por ultrassom utilizando ácido fosfórico, ácido metanossulfônico, ácido p-toluenossulfônico e ácido acético nas melhores condições reacionais obtidas até o momento (2,5% de catalisador, 50 °C, potência US de 200 W e razão molar 1:60).

As conversões obtidas de biodiesel e triacetina são mostradas nas **Figuras 55 e 56**, respectivamente. Inicialmente, observamos que os ácidos fosfórico e acético têm sua atividade catalítica inibida em reações assistidas por energia ultrassônica, com resultados nulos para a conversão em biodiesel e triacetina. Por outro lado, nota-se que os ácidos metanossulfônico e p-toluenossulfônico apresentam atividades catalíticas apreciáveis, resultando em significativas conversões tanto para biodiesel quanto para triacetina, atingindo-se valores praticamente iguais nos tempos reacionais posteriores a 60 minutos, com a obtenção de biodiesel em 180 minutos de 82,4 e 82,2%, respectivamente, e conversões quase idênticas de triacetina (cerca de 5%).

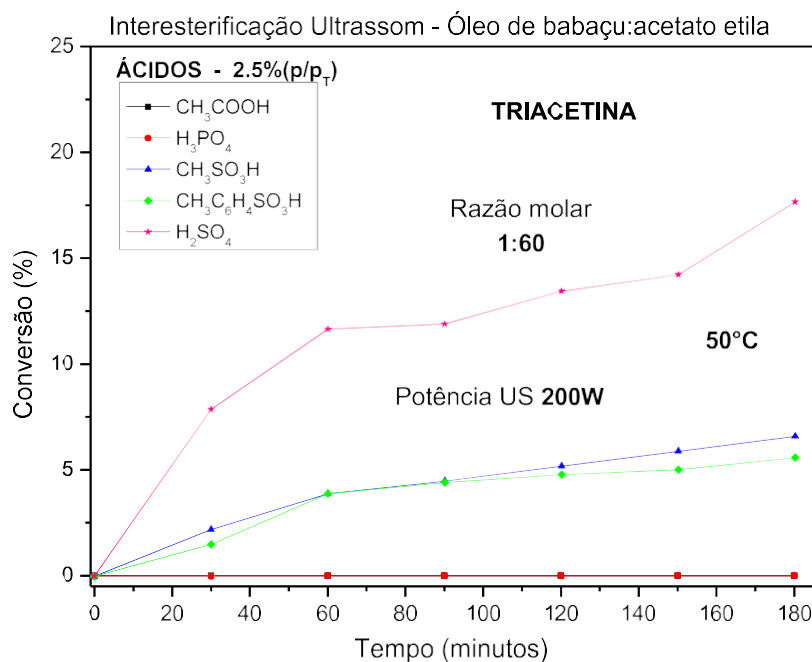
As **Figuras 55 e 56** mostram que as conversões das reações catalisadas pelo ácido sulfúrico são significativamente maiores em todos os tempos de reação para conversões de biodiesel e triacetina. Portanto, a varredura feita para os melhores catalisadores ácidos em reações assistidas por ultrassom mostra que, dentre os estudados, o ácido sulfúrico é o mais promissor, alcançando 95% de conversão para biodiesel em 180 minutos, seguido pelo metanossulfônico e p-toluenossulfônico com 82%. Esta excelente atividade catalítica exibida pelo ácido sulfúrico também se aplica a reações assistidas por micro-ondas, conforme mostrado na **Tabela 12**, onde são

mostradas as conversões de biodiesel para diferentes ácidos usando aquecimento US, MO e Conv (Dados de MO e Conv apresentados nas **Figuras 43, 44, 45 e 50**).

**Figura 55.** Conversão em biodiesel mais triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom empregando diferentes catalisadores ácidos.



**Figura 56.** Conversão em triacetina durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila induzida por ultrassom empregando diferentes catalisadores ácidos.



Os resultados na tabela indicam que as reações com os ácidos sulfúrico e metanossulfônico sob aquecimento convencional levam a melhores resultados do que os ácidos fosfórico e acético empregando aquecimento por MO ou US, sendo que os dois últimos têm suas atividades catalíticas muito mais inibidas em reações assistidas por ultrassom. No caso do aquecimento por MO, o meio reacional com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CH<sub>3</sub>COOH apresenta fator de perda e tangente de perda reduzidos, resultando em menor absorção de energia de micro-ondas, conforme já explicitado anteriormente.

**Tabela 12.** Conversões para biodiesel (%) com catalisadores ácidos utilizando diferentes métodos. Condições de reação US: 50 °C, 2,5% de ácido; MO e Conv: 77 °C e 2,0% de ácido. Tempo de reação US e MO: 180 min. Tempo de reação Conv: 240 min.

	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COOH
US	95,4	82,4	2,5	1,2
MO	95,0	90,0	14,0	5,0
Conv	70,0	75,0	10,5	9,0

Em relação às reações promovidas com ultrassom, as medidas das viscosidades provenientes das misturas reacionais com os diferentes ácidos mostram uma variação muito pequena em seus valores entre os diferentes catalisadores e uma alteração insignificante na viscosidade durante as reações, ocorrendo um ligeiro



aumento devido à conversão de reagentes em produtos (**Tabela A4**, anexo). No início da reação, os valores de viscosidade variam do valor mais baixo para o ácido p-toluenossulfônico (0,82 cP) até o valor mais alto apresentado pelo ácido sulfúrico (0,94 cP).

Da mesma forma, do ponto de vista físico-químico, a presença de diferentes ácidos no meio reacional não deve alterar substancialmente os valores de propriedades como tensão superficial e pressão de vapor. Portanto, os efeitos cavitacionais nestes meios são equivalentes e, para os ácidos  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , a baixa eficiência observada nas reações via aquecimento convencional não é aumentada pelos efeitos da cavitação, pelo contrário, as atividades catalíticas específicas destes ácidos são reduzidas em um meio submetido às ondas de choque decorrentes do colapso das bolhas de cavitação.

Portanto, em relação a tais experimentos, não há dúvidas quanto à maior vantagem no uso do US para induzir reações de interesterificação catalisadas por ácido. Na verdade, as conversões mostradas nas **Figs. 55 e 56**, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  atuando como catalisadores, podem ser comparadas com outros métodos como catálise alcalina homogênea e heterogênea utilizando aquecimento convencional, bem como ultrassom para promover a intensificação da reação de interesterificação.

Em estudos anteriores de Maddikeri e colaboradores foi relatada uma maior conversão na reação de interesterificação induzida pelos US de óleo de cozinha residual com acetato de metila utilizando metóxido de potássio. Em um tempo de reação de 30 minutos e temperatura reacional de 40 °C, eles obtiveram conversão máxima (90%) de biodiesel, usando uma proporção molar de 1:12 e concentração de catalisador de 1,0% (p/p<sub>óleo</sub>). Além disso, um aumento na razão molar óleo/acetato para reações potencializadas pelos US, não elevou significativamente a conversão de óleo em biodiesel e os autores explicam tais resultados como feitos no presente estudo. Ou seja, independentemente da catálise ácida ou alcalina, este comportamento está relacionado ao fato de que para proporções molares maiores ocorre uma diluição dos produtos (biodiesel e triacetina), o que aumenta a possibilidade de reação reversa, reduzindo assim a conversão (MADDIKERI et al., 2013 e 2014).

Aplicando ultrassom na interesterificação do óleo de karanja (*Pongamia pinnata*) com acetato de metila na presença de  $\gamma$ -alumina como catalisador heterogêneo. Kashyap e colaboradores relatam uma conversão de 69% de biodiesel empregando uma proporção molar de óleo/metil de 1:9 e 1% (em peso) de catalisador a uma temperatura de reação de 50 °C por 50 minutos (KASHYAP, et al., 2019a). Outra abordagem é o uso de ultrassom em reações catalisadas por enzimas, conforme relatado no trabalho de Kashyap e colaboradores. Eles realizaram síntese assistida por ultrassom de biodiesel a partir de óleo de cozinha usado usando acetato de metila e imobilizado lipase. A conversão do biodiesel foi de 96,1%, usando razão molar de óleo 1:9 para acetato de metila, massa enzimática de 3% (p/v) e tempo de reação de 3 h. Para comparação usando aquecimento convencional, são necessárias 24 h para atingir 90% de biodiesel empregando uma razão molar de 1:12 e uma carga enzimática de 6% (p/v) a uma temperatura de reação de 40 °C (KASHYAP, et al., 2019b).

A partir dos estudos apresentados acima, podemos observar que as reações de interesterificação induzidas por ultrassom empregando catalisadores ácidos apresentam resultados promissores. Portanto, o próximo passo é ampliar os resultados alcançados com o US, incluindo a interesterificação com outros acetatos de alquila. Dois conjuntos adicionais de experimentos foram realizados com acetato de metila e butila usando ácido sulfúrico como catalisador a uma concentração de 2,5% (p/p) e as mesmas condições reacionais das **Figs. 55 e 56**, que proporcionaram resultados apreciáveis nas reações com acetato de etila.

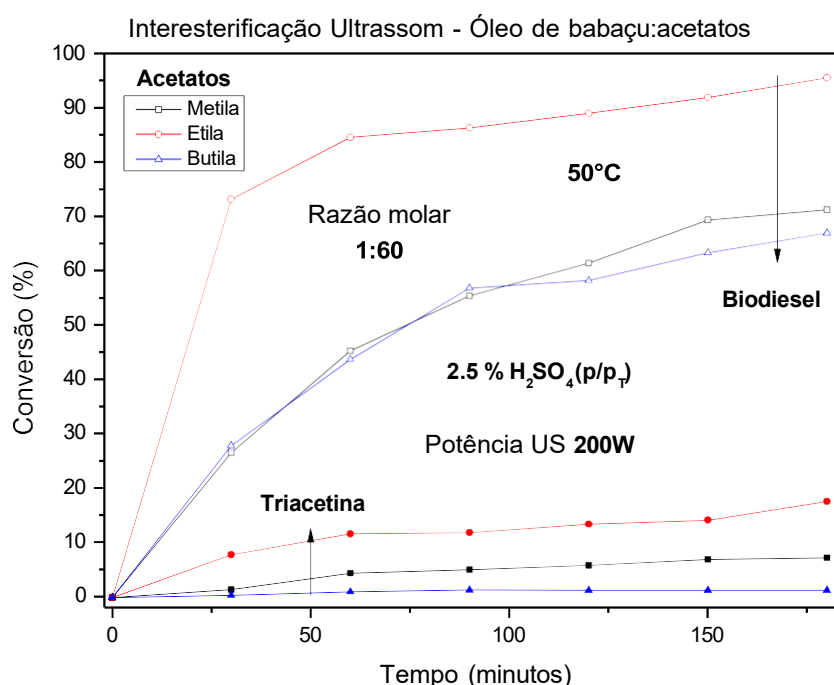
A maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre interesterificação de óleos com acetatos para produção de biodiesel e triacetina via aquecimento convencional ou por ultrassom utiliza acetato de metila (SUN, et al., 2023; TAN, et al., 2019) em rota alcalina. Alguns autores relataram estudos investigando a eficiência de outros acetatos de alquila em reações de interesterificação (TAN, et al., 2019). No presente estudo, reações de interesterificação assistida por US também foram realizadas utilizando acetatos de metila e butila nas melhores condições estabelecidas para catálise ácida utilizando acetato de etila. As conversões obtidas para biodiesel e triacetina são mostradas na **Figura 57**.

Como pode ser visto, enquanto as conversões para biodiesel com acetato de metila e butila em 30 minutos de reação são equivalentes (26,6% e 27,9%

respectivamente), a conversão para acetato de etila é bem maior, chegando a 73,1% neste tempo de reação. Além disso, nos primeiros 30 minutos, as conversões para triacetina são insignificantes em comparação com metila e butila, enquanto no caso da etila já há 7,87% de conversão. Para tempos após 30 minutos, os acetatos de metila e butila levam a conversões equivalentes e sempre muito inferiores às apresentadas pelo acetato de etila e, com 180 minutos de reação, as conversões para o biodiesel chegam a 71,2%, 95,4% e 66,9% para os acetatos de metila, etila e butila, respectivamente.

A conversão em triacetina tem valores apreciáveis apenas para metila (7,3%) e etila (17,6%), enquanto para acetato de butila a conversão para triacetina é insignificante (1,3%). Portanto, sob catálise ácida, a reatividade dos ésteres diminui à medida que etil  $\rightarrow$  metil  $\rightarrow$  butil apresenta um comportamento bastante diferente em comparação com a catálise alcalina, abordada por Sustere (SUSTERE, et al., 2016), conforme explicitado anteriormente. Essa tendência observada na reatividade dos ésteres nas reações de interesterificação assistida por ultrassom também foi obtida em reações realizadas com micro-ondas e aquecimento convencional.

**Figura 57.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetatos de metila, etila e butila induzida por ultrassom.



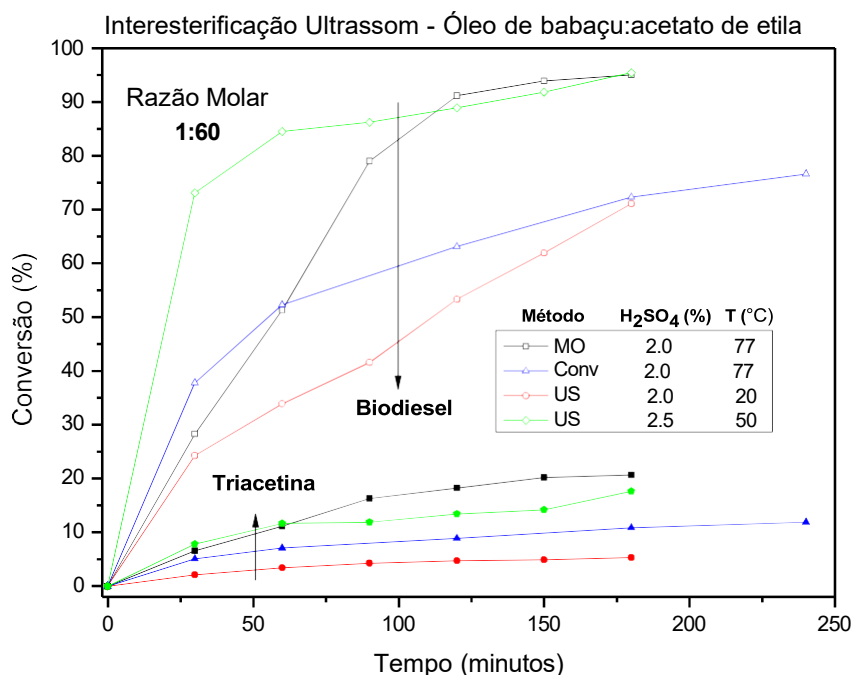
A reatividade exibida pelos ésteres em ambos os métodos origina-se claramente dos diferentes mecanismos de reação que ocorrem na catálise ácida. Por exemplo, as reações inversas podem ser potencializada na catálise ácida, conduzindo a uma redução na triacetina e promovendo a formação de diacetina e monoacetina durante a reação, que é claramente mais pronunciada com acetato de metila. Os efeitos estéricos podem desempenhar um papel importante no caso do acetato de butila, uma vez que o grande volume dessas moléculas gera um apreciável efeito repulsivo nas moléculas vizinhas, contribuindo para reduzir sua reatividade.

Em relação aos efeitos cavitacionais em diferentes meios de reação, os dados obtidos de viscosidade durante as reações mostram que ocorre apenas um ligeiro aumento à medida que os produtos são formados (**Tabela A5**, anexo). No início da reação, os valores de viscosidade são 0,90 cP, 0,94 cP e 1,12 cP para os meios com acetato de metila, etila e butila, respectivamente. Esses valores mostram que esta propriedade é ditada por acetatos nesta alta proporção molar óleo/acetato (1:60), uma vez que as viscosidades dos acetatos de metila, etila e butila, enquanto líquidos puros a 50 °C, são 0,284 cP, 0,325 cP e 0,500 cP, respectivamente (HAYNES, et al., 2015).

A reação com acetato de butila tem o maior valor de viscosidade, o que leva a uma redução nos efeitos de cavitação em comparação às reações com metila e etila, que têm a mesma viscosidade e certamente devem ocorrer efeitos de cavitação semelhantes para esses meios de reação, mas as reações com metila têm uma menor conversão e são análogas às reações com butil, demonstrando que as interações intermoleculares que dependem de características moleculares específicas são predominantes na determinação da maior ou menor taxa na qual a reação prossegue sob as mesmas condições de reação e efeitos cavitacionais equivalentes.

Neste ponto, é importante comparar os resultados obtidos utilizando os três métodos adotados para investigar reações de interesterificação em ambiente ácido, ou seja, aquecimento convencional (Conv) e por MO e US. A **Figura 58** mostra as conversões para reações com acetato de etila usando estes três métodos. Os resultados dos US são para duas temperaturas (20 °C e 50 °C) e concentrações de ácido de 2% p/p<sub>T</sub> e 2,5% p/p<sub>T</sub>.

**Figura 58.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de etila empregando aquecimento por US, MW e convencional.



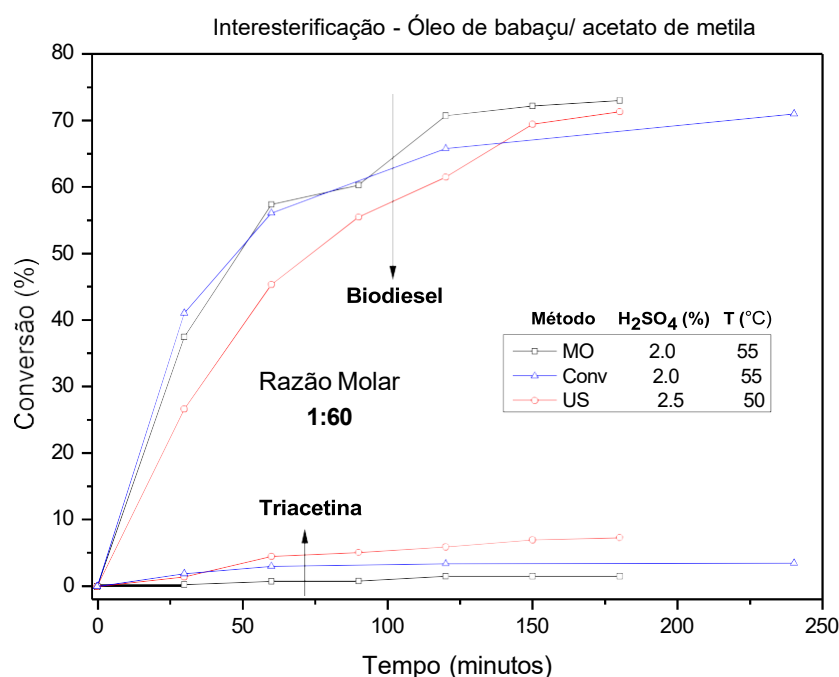
Em 30 minutos de reação, observa-se que o uso de US a 50 °C leva a conversões muito maiores que nos demais casos, enquanto em 180 minutos a reação com US a 20 °C apresenta a mesma eficiência daquela realizada com aquecimento convencional a 77°C, mostrando a grande vantagem do uso do US para induzir essas reações. Porém, a esta temperatura, a produção de triacetina com US é muito inferior à obtida com convencional. As melhores conversões são obtidas com US (com 2,5% p/p<sub>T</sub> de ácido a 50 °C) e MO (com 2,0% p/p<sub>T</sub> de ácido a 77 °C), ambos os métodos atingindo 95% de conversão em 180 minutos. A temperatura mais baixa nas reações com US denota que a eficiência energética neste procedimento é maior do que aquela alcançada com MO.

Para reações com acetatos de metila e butila, as comparações das conversões obtidas usando Conv, MO e US são mostradas nas **Figuras 59 e 60**. Para reações de metila, as temperaturas foram fixadas em 55 °C para Conv e MO (com 2% p/p<sub>T</sub> de ácido) e 50 °C para US (usando 2,5% p/p<sub>T</sub> de ácido).

A **Figura 59** mostra que as conversões são equivalentes durante a reação, com US apresentando valores mais baixos, e aos 180 minutos de reação em MO e US obtivemos 72,9% e 71,2% de conversão em biodiesel, respectivamente, enquanto Conv

apresenta 70,9% apenas aos 240 minutos. Por outro lado, com MO, a conversão da triacetina é insignificante (1,52%), inferior à obtida com Conv (3,5%), sendo que foi para o US (7,3%) que apresentou o melhor resultado. Estes dados mostram que a utilização do US é mais vantajosa, apesar de utilizar uma percentagem de ácido ligeiramente superior, apresenta conversão muito superior (a temperaturas mais baixas que o MO) de triacetina e conversões em biodiesel equivalentes às obtidas com o MO.

**Figura 59.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de metila empregando aquecimento US, MO e convencional.

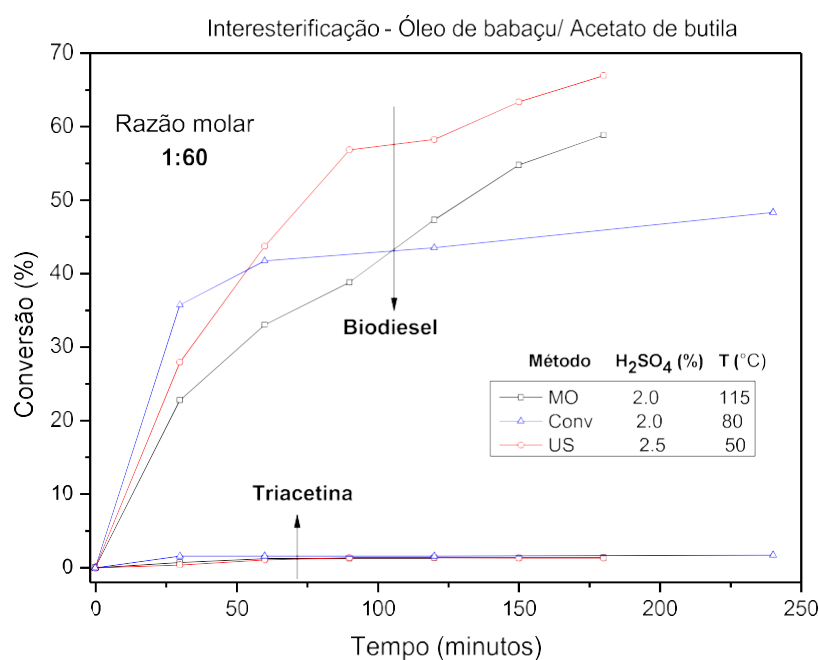


A **Figura 60** mostra resultados muito diferentes para as conversões obtidas com acetato de butila em comparação com o uso de acetatos de metila ou etila. Nessas reações assistidas por US, a porcentagem de ácido (2,5% p/p<sub>T</sub>) e a temperatura (50 °C) foram mantidas, enquanto para as reações MO e Conv as temperaturas foram de 115 °C e 80 °C respectivamente, cuja concentração de ácido foi fixada em 2% p/p<sub>T</sub>. Com o acetato de butila, o uso de US mostra uma vantagem mais clara em comparação com o MO. Em 180 minutos, a conversão para biodiesel chega a 66,9%, enquanto com MO chega a 58,8%.

O uso do aquecimento convencional para o acetato de butila apresentou o menor resultado entre os acetatos, com conversão de apenas 48,3% em 240 minutos.

Além disso, mostrou a menor conversão em triacetina, com valores insignificantes de apenas 1,5% dentre os três métodos (Fig. 60). Portanto, o presente estudo demonstra que, sob catálise ácida, é inapropriado usar acetato de butila e que é mais vantajoso usar acetato de etila em vez de acetato de metila, como é normalmente adotado na catálise alcalina.

**Figura 60.** Conversão em biodiesel e triacetina durante a interesterificação de óleo de babaçu com acetato de butila empregando aquecimento por US, MO e convencional.



Os resultados obtidos através da interesterificação utilizando catálise ácida induzida por US demonstram claramente sua vantagem sobre o aquecimento convencional na catálise ácida homogênea. Na verdade, a abordagem dos US mostra um melhor desempenho do que as reações induzidas por MO, uma vez que pode operar sob condições amenas, que não são possíveis de alcançar sob aquecimento por MO. Por outro lado, a catálise ácida induzida pelos US, em certos aspectos, não é tão competitiva como a catálise básica.

Um procedimento alternativo para a utilização do ultrassom são as reações realizadas com enzimas como catalisadores. No entanto, tempos de reação relativamente longos necessários para altas conversões são a principal desvantagem de tal abordagem, conforme relatado no trabalho de Subhedar e colaboradores (SUBHEDAR, et al., 2016). Eles realizaram a síntese de biodiesel assistida por ultrassom a partir de óleo de cozinha

residual usando acetato de metila e lipase imobilizada. A conversão do biodiesel foi de 96,1% usando as condições ótimas: proporção molar de óleo para acetato de metila de 1:9, quantidade enzimática de 3% (p/v) e tempo de reação de 3 h. Por comparação, foi usado aquecimento convencional, sendo necessárias 24 horas para atingir 90% de conversão do biocombustível, empregando-se uma proporção molar de 1:12 e 6% (p/v) de enzima, a uma temperatura de 40 °C (SUBHEDAR, 2016).

Assim, as comparações feitas entre as diferentes metodologias aplicadas para as reações de interesterificação mostram claramente os promissores resultados que possibilitam a utilização da catálise ácida homogênea assistida por micro-ondas e ultrassom na produção do biodiesel e triacetina, principalmente quando utilizado acetato de etila como os ácidos sulfúrico e metanossulfônico como catalisadores.

E o estudo da catálise ácida induzida pelos US deixou claro que as conversões alcançadas para acetato de metila e butila, embora significativas, foram inferiores às obtidas com acetato de etila, onde foram obtidas 95% de conversão em biodiesel e 17,5% de triacetina. Além disso, um aspecto importante desta abordagem é que a conversão em biodiesel e triacetina encontrado, com a abordagem induzida por US catalisada por ácido se compara muito bem com as obtidas da catálise ácida induzida por MO na interesterificação química do óleo de babaçu. Desse modo, as abordagens de US e MO para as reações de interesterificação química, além de reduzirem os custos de energia, são de interesse prático para a produção de combustível renovável isento de glicerol.



## **5.0 CONCLUSÕES**

Neste trabalho, foram inicialmente investigadas as medidas das propriedades dielétricas, demonstrando que nas reações de interesterificação catalisadas por ácido com óleos vegetais e acetatos, o aquecimento dielétrico é ditado pelo processo de relaxação com muito pouca ou nenhuma contribuição iônica. Este comportamento decorre da baixa tangente de perdas das misturas reacionais devido aos pequenos valores alcançados pelo fator de perda.

As reações de interesterificação através da irradiação das micro-ondas catalisadas por diferentes ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), e concentrações (0,5% a 2% p/p.), utilizando acetato de etila, em diversas proporções molares de óleo para acetato (1:12 a 1:72) e com variações da relação potência/massa (0,5 a 2,0 W/g) foram estudadas. As melhores conversões foram obtidas através do aquecimento por micro-ondas na proporção molar óleo/acetato de etila 1:60, com 2,0 % (p/p<sub>T</sub>) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , razão P/M de 2,0 W/g em 180 minutos, com conversão de 95% e 20,7% em biodiesel e triacetina, respectivamente. Para  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  as conversões chegaram a 80% e 13% em 1,5 W/g.

Para atingir as condições ideais, as reações realizadas com ultrassom também variaram em termos de razão molar dos reagentes (1:12 a 1:72), tipo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) e concentração de catalisador (0,5% a 3% p/p), temperatura (20 a 50°C) e energia ultrassônica (120 a 320 W). Os experimentos realizados revelaram que as condições ótimas foram para a reação utilizando ácido sulfúrico e acetato de etila em temperatura amena (50 °C), alta relação molar óleo/etil (1:60) e quantidade de catalisador de 2,5% p/p. e potência ultrassônica de 200 W, rendendo 95,4% de biodiesel e 17,6% de triacetina em 180 minutos. E as melhores atividades catalíticas foram alcançadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguido por  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , enquanto os ácidos fosfórico e acético apresentam baixa atividade catalítica independente do procedimento aplicado, resultando em pequenas conversões de biodiesel e triacetina em todos os experimentos realizados.

A reatividade dos acetatos de metila e butila na interesterificação catalisada por ácido do óleo de babaçu foi investigada utilizando as mesmas condições resultantes das melhores conversões demonstradas pelo acetato de etila nos três métodos de intensificação reacional. Verificou-se que, para ambos, a reatividade dos ésteres diminui

na ordem etil → metil → butil, o que é oposto ao que ocorre na catálise alcalina, onde se observa uma diminuição da reatividade com o aumento do comprimento da cadeia de carbono. Empregando ácido sulfúrico, o acetato de metila proporciona 72,9% de conversão em biodiesel em 180 minutos, enquanto que para butila resultou em 58,8% para meios irradiados por micro-ondas. Já para aquecimento convencional, obtiveram-se 74,2% e 64,9% e, quando induzido por ultrassom, foi de 71,2% e 66,9% para os acetatos de metila e butila, respectivamente.

Os resultados obtidos no presente trabalho com reações de interesterificação catalisadas por ácido mostram a viabilidade da abordagem quando assistidas por ultrassom ou micro-ondas para a produção de biodiesel enriquecido com triacetina. Em relação à catálise ácida, as presentes metodologias de indução não clássica, são muito superiores ao aquecimento convencional e também equivalentes a outras metodologias. Além disso, as vantagens alcançadas são semelhantes às obtidas na produção de biodiesel através de reações de transesterificação catalisadas por ácido. Contudo, em vez de glicerol, produz simultaneamente triacetina, que como aditivo melhora a qualidade do biodiesel, promovendo a redução dos gases nocivos emitidos durante o processo de combustão, o que contribui para minimizar o impacto ambiental gerado pelo uso de combustíveis fósseis e melhora as propriedades de fluxo a frio da mistura.

## **6.0 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

- ABELNIECE, Z., LAIPNIECE, L., KAMPARS, V. (2022). Biodiesel production by interesterification of rapeseed oil with methyl formate in presence of potassium alkoxides. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(7), 2881–2889. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00874-z>
- ADAMOU, P., HARKOU, E., HAFEEZ, S., MANOS, G., VILLA, A., AL-SALEM, S. M., CONSTANTINOU, A., DIMITRATOS, N. (2023). Recent progress on sonochemical production for the synthesis of efficient photocatalysts and the impact of reactor design. *Ultrasonics Sonochemistry*, 100. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106610>
- ADEWUYI, Y. G. (2005). Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 39, Issue 10, pp. 3409–3420). <https://doi.org/10.1021/es049138y>
- AGARWAL, A., ZHOU, Y., LIU, Y. (2016). Remediation of oil-contaminated sand with self-collapsing air microbubbles. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(23), 23876–23883. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7601-5>
- AGHBASHLO, M., TABATABAEI, M., SOLTANIAN, S., GHANAVATI, H., DADAK, A. (2019). Comprehensive exergoeconomic analysis of a municipal solid waste digestion plant equipped with a biogas genset. *Waste Management*, 87. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.029>
- AGUIEIRAS, E. C. G., DE BARROS, D. S. N., SOUSA, H., FERNANDEZ-LAFUENTE, R., FREIRE, D. M. G. (2017). Influence of the raw material on the final properties of biodiesel produced using lipase from *Rhizomucor miehei* grown on babassu cake as biocatalyst of esterification reactions. *Renewable Energy*, 113, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.090>
- AKBARIAN, E., NAJAFI, B. (2019). A novel fuel containing glycerol triacetate additive, biodiesel and diesel blends to improve dual-fuelled diesel engines performance and exhaust emissions. *Fuel*, 236, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.142>
- AKKARAWATKHOOSITH, N., KAEWCHADA, A., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., JAREE, A. (2020). Biodiesel Production Via Interesterification of Palm Oil and Ethyl Acetate Using Ion-Exchange Resin in a Packed-Bed Reactor. *Bioenergy Research*, 13(2), 542–551. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10051-4>
- ALENCAR, G. O., CALIXTO, J. J. T., BOLIGON, A. A., ATHAYDE, M. L., BEZERRA, C. A., MOLAS, C. C., ROLON, M., GOMEZ, C. V., COUTINHO, H. D. M. (2016). Antiparasitic and cytotoxic activity of the ethanol extract leaves of *Croton heliotropiifolius* Kunth (Euphorbiaceae). *Revista Brasileira de Plantas Medicinai*s, 18(4), 797–803. <https://doi.org/10.1590/1983-084X/0036>
- ALMEIDA CAMPOS, J. L., DA SILVA, T. L. L., ALBUQUERQUE, U. P., PERONI, N., LIMA ARAÚJO, E. (2015). Knowledge, Use, and Management of the Babassu Palm (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng) in the Araripe Region (Northeastern Brazil). *Economic Botany*, 69(3), 240–250. <https://doi.org/10.1007/s12231-015-9315-x>

- ANDRADE, G. S. S., FREITAS, L., OLIVEIRA, P. C., DE CASTRO, H. F. (2012). Screening, immobilization and utilization of whole cell biocatalysts to mediate the ethanolysis of babassu oil. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 84, 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.02.011>
- ANJOS, S. S. N. DOS, DO NASCIMENTO NETO, J. O. (2021). The impact of economic subsidy policies in the Babassu palm biodiesel productive chain. *Revista Em Agronegocio e Meio Ambiente*, 14. <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14Supl.1.e8348>
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. BIOCOMBUSTÍVEIS. (2023). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2023 (Andréa Blois João Carlos de Souza Machado Luiz Henrique Vidal Ferraz Roberta Salomão Moraes da Silva., Ed.). Superintendência de Gestão de Pessoas e do Conhecimento.
- ANSORI, A., MAHFUD, M. (2021). Ultrasound assisted interesterification for biodiesel production from palm oil and methyl acetate: Optimization using RSM. *Journal of Physics: Conference Series*, 1747(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1747/1/012044>
- ANSORI, A., MAHFUD, M. (2022). Box-Behnken Design for Optimization on Biodiesel Production from Palm Oil and Methyl Acetate using Ultrasound Assisted Interesterification Method. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 66(1), 30 – 42. <https://doi.org/10.3311/PPch.17610>
- BABADI, A. A., RAHMATI, S., FAKHLAEI, R., BARATI, B., WANG, S., DOHERTY, W., OSTRIKOV, K. (2022). Emerging technologies for biodiesel production: Processes, challenges, and opportunities. In *Biomass and Bioenergy* (Vol. 163). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>
- BASELY, A. M., SHAKER, M. H., HELMY, F. M., ABDEL-MESSIH, M. F., AHMED, M. A. (2023). Construction of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step S-scheme heterojunctions for photothermal decomposition of rhodamine B dye under natural sunlight radiations. *Inorganic Chemistry Communications*, 148. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110300>
- BATTISTEL, E., CALAPRICE, C., GUALDI, E., REBESCO, E., USAI, E. M. (2011). Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate. *Applied Catalysis A: General*, 394(1–2), 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.029>
- BAUER, L. C., SANTOS, L. S., SAMPAIO, K. A., FERRÃO, S. P. B., FONTAN, R. DA C. I., MINIM, L. A., VELOSO, C. M., BONOMO, R. C. F. (2020). Physicochemical and thermal characterization of babassu oils (*Orbignya phalerata* Mart.) obtained by different extraction methods. *Food Research International*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109474>
- BEHAL, J., MARU, M. S., KATWAL, R., PATHAK, D., KUMAR, V. (2024). Ultrasonic assisted green synthesis approach for nanotechnological materials. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, 3. <https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2024.100013>

- BOKHARI, A., YUSUP, S., CHUAH, L. F., KLEMEŠ, J. J., ASIF, S., ALI, B., AKBAR, M. M., KAMIL, R. N. M. (2017). Pilot scale intensification of rubber seed (*Hevea brasiliensis*) oil via chemical interesterification using hydrodynamic cavitation technology. *Bioresource Technology*, 242, 272–282.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.046>
- BORGES, S., KORN, M. (2002). Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. In *Quim. Nova* (Vol. 25, Issue 4).
- BRASIL. (2002). DECRETO N° 4.339/2002 - Política Nacional da Biodiversidade. In *Presidência da República* (pp. 1–24).
- BRASIL. (2005). LEI N° 11.097/2005. *Presidência da República* (pp. 1–6).
- BRASIL. (2015). LEI N° 13.123 - Lei Brasileira de Biodiversidade. *Presidência da República*.
- BRASIL. (2017). LEI N° 13.576/ 2017 - Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) (pp. 1–8). *Presidência da República*.
- BRASIL. (2023a). DECRETO N° 11.841/2023. *Presidência Da República*, 1–2.
- BRASIL. (2023b). RESOLUÇÃO N° 8/2023. In *Diário Oficial da União* (pp. 1–1). Conselho Nacional de Política Energética - CNPE.
- BRASIL. (2024a). DECRETO N° 11.902/2024 - Selo Biocombustível Social. In *Presidência da República* (pp. 1–5).
- BRASIL. (2024b). LEI N° 14.993 - Programa Nacional de Combustível do Futuro. In *Diário Oficial da União* (Issue Seção 1, pp. 1–14).
- BRONDANI, L. N., RIBEIRO, J. S., CASTILHOS, F. (2020). A new kinetic model for simultaneous interesterification and esterification reactions from methyl acetate and highly acidic oil. *Renewable Energy*, 156, 579–590.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.063>
- CABELLO-ALVARADO, C. J., CADENAS PLIEGO, G., ANDRADE-GUEL, M. (2024). Development of polymeric nanocomposites (Nylon 6/PVA with ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) by ultrasound-assisted melt-extrusion for adsorption of lead (II). *Materials Letters*, 372.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137062>
- CAMPOS, D. C. (2012). “Confecção de reator em fluxo contínuo para a produção de biodiesel etílico via catálise homogênea, com indução por micro-ondas e estudo dos parâmetros dielétricos dos constituintes e da reação”. Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.
- CAMPOS, D. C., DALL’OGLIO, E. L., DE SOUSA, P. T., VASCONCELOS, L. G., KUHNEN, C. A. (2014a). Investigation of dielectric properties of the reaction mixture during the acid-catalyzed transesterification of Brazil nut oil for biodiesel production. *Fuel*, 117(PART B), 957–965. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.037>
- CARVALHO RIBEIRO, S., SOARES FILHO, B., CESALPINO, T., ARAÚJO, A., TEIXEIRA, M., CARDOSO, J., FIGUEIRAS, D., NUNES, F., RAJÃO, R. (2024). Bioeconomic markets based on the use of native species (NS) in Brazil. *Ecological Economics*, 218. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2024.108124>

- CASAS, A. R. M. J. P. A. (2013). Acetate: versatile building block of biology and chemistry - Chapter: Production of biodiesel through Interesterification of triglycerides with methyl acetate (David A. Sanders, Ed.). 2013.
- CASAS, A., RAMOS, M. J., PÉREZ, Á. (2011a). Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal*, 171(3). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.037>
- CASAS, A., RAMOS, M. J., PÉREZ, Á. (2011b). New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1702–1709. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.003>
- CASAS, A., RAMOS, M. J., PÉREZ, Á. (2013). Methanol-enhanced chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Fuel*, 106, 869–872. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.037>
- CASAS, A., RUIZ, J. R., RAMOS, M. J., PÉREZ, Á. (2010). Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels*, 24(8), 4481–4489. <https://doi.org/10.1021/ef100406b>
- CAVALLARI, M. M., TOLEDO, M. M. (2016). What is the name of the babassu? A note on the confusing use of scientific names for this important palm tree. *Rodriguesia*, 67(2), 533–538. <https://doi.org/10.1590/2175-7860201667218>
- CHAVES, Y. S., DA SILVEIRA, P. H. P. M., NEUBA, L. DE M., JUNIO, R. F. P., RIBEIRO, M. P., MONTEIRO, S. N., & NASCIMENTO, L. F. C. (2023). Evaluation of the density, mechanical, thermal and chemical properties of babassu fibers (*Attalea speciosa*.) for potential composite reinforcement. *Journal of Materials Research and Technology*, 23, 2089–2100. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.100>
- CHUEPENG, S., & KOMINTARACHAT, C. (2018). Interesterification optimization of waste cooking oil and ethyl acetate over homogeneous catalyst for biofuel production with engine validation. *Applied Energy*, 232, 728–739. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.085>
- CLARKE, B., & et al. (2003). A Guide to characterisation of dielectric materials at RF and microwave frequencies. (Crown Copyright, Ed.). National Physical Laboratory, The Institute of Measurement and Control.
- CLEMENT, C. R., DOS SANTOS PEREIRA, H., VIEIRA, I. C. G., & HOMMA, A. K. O. (2024). Challenges for a Brazilian Amazonian bioeconomy based on forest foods. *Trees, Forests and People*, 16. <https://doi.org/10.1016/j.tfp.2024.100583>
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. (2023). Boletim da Sociobiodiversidade. (Vol. 7, Issue n. 2, pp. 1–20). Diretoria de Política Agrícola e Informações – DIPAI Superintendência da Gestão da Oferta – SUGOF Gerência dos Produtos da Sociobiodiversidade – GEBIO.
- COSTA ARRUDA, J. DE, JOANA SILVA, C. DA, & LEAL SANDER, N. (2014). Conhecimento e uso do babaçu (*attalea speciosa* mart.) Por quilombolas em mato grosso. 239(2), 239–252. <https://doi.org/10.03.2014>
- COSTA, H. M. (2019). Ensaios Mecânicos: Vol. único (SESES - Estácio, Ed.; 1a). SESES - Estácio.

- COSTA, R. S., DE CASTRO, M. O., DA SILVA, G. H., DELITE, F. DE S., STRAUSS, M., FERREIRA, O. P., MARTINEZ, D. S. T., VIANA, B. C. (2021). Carbon-dots from babassu coconut (*Orbignya speciosa*) biomass: Synthesis, characterization, and toxicity to *Daphnia magna*. *Carbon Trends*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100133>
- DA RÓS, P. C. M., SILVA, W. C. E., GRABAUSKAS, D., PEREZ, V. H., DE CASTRO, H. F. (2014). Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. *Industrial Crops and Products*, 52, 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.013>
- DA SILVA, J. S., DOS SANTOS, M. L., DA SILVA FILHO, E. C., CARVALHO, M. DAS G. F. DE M., NUNES, L. C. C. (2019). Byproducts of babassu (*Orbignya* sp) as new adsorptive materials: A review. *Revista Materia*, 24(3). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0730>
- DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., CAMPOS, D. C., DE VASCONCELOS, L. G., DA SILVA, A. C., RIBEIRO, F., RODRIGUES, V., KUHNEN, C. A. (2015). Measurement of Dielectric Properties and Microwave-Assisted Homogeneous Acid-Catalyzed Transesterification in a Monomode Reactor. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(34), 8971–8980. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04890>
- DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., GOMES DE VASCONCELOS, L., PARIZOTTO, C. A., FERREIRA BARROS, E., KUHNEN, C. A. (2016). Send Orders for Reprints to reprints.bentham.science.ae Monitoring of Microwave-Assisted Acid-Catalyzed Transesterification for Biodiesel Production Using FT-NIR Spectroscopy with Continuous-Flow Cell.
- DALL'OGGIO E.L. (2002). Reações da Hexacloroacetona com o-Diaminas Aromáticas: Efeitos de Ultra-Som e Microondas. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.
- DAVENPORT, J., WAYTH, N. (2024). Statistical Review of World Energy (Energy Institute, Kearney, & KPMG, Eds.; 73rd ed.). Energy Institute.
- DE LAET, E., BERNAERTS, T., NÚÑEZ ARES, J., DE COCK, K., GOOS, P., VAN LOEY, A. M. (2024). Influence of ultrasound-assisted extraction on the pectin extraction yield and structural characteristics: A case study on carrot pomace (*Daucus carota*). *Food and Bioproducts Processing*, 148, 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2024.09.011>
- DE MORAIS, J. P. G., CAMPANA, M., DEL VALLE, T. A., MOREIRA, T. G., DA SILVA, E. D. R., DO PRADO, R. F., DE OLIVEIRA, R. E. (2021). Inclusion of babassu bran produced in milk production in Amazonia. *Tropical Animal Health and Production*, 53(6). <https://doi.org/10.1007/s11250-021-02962-2>
- DHAWAN, M. S., BARTON, S. C., YADAV, G. D. (2021). Interesterification of triglycerides with methyl acetate for the co-production biodiesel and triacetin using hydrotalcite as a heterogenous base catalyst. *Catalysis Today*, 375, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.056>
- DONG, J., WU, Y., WANG, J., WANG, S., WEN, J. (2025). Investigation of the strengthening mechanisms and laws of ultrasound fields on the crystallization process of Paraxylene. *Powder Technology*, 452, 120518.

- <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2024.120518>
- DOUGHER, M., SOH, L., BALA, A. M. (2023). Techno-Economic Analysis of Interesterification for Biodiesel Production. *Energy and Fuels*, 37(4), 2912–2925. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04029>
- ELIAS, R. C., SENRA, M., SOH, L. (2016). Cold Flow Properties of Fatty Acid Methyl Ester Blends with and without Triacetin. *Energy and Fuels*, 30(9), 7400–7409. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01334>
- ELLIS, K. L., VERMILLION, E. A., GORDON, J., SHIRZAD, R. L., MOORMAN, V. J., PERONI, J. F. (2025). The effect of pulsed therapeutic ultrasound on equine bone marrow-derived mesenchymal stem cells in vitro. *Journal of Equine Rehabilitation*, 3, 100018. <https://doi.org/10.1016/j.eqre.2024.100018>
- ESAN, A. O., OLABEMIWO, O. M., SMITH, S. M., GANESAN, S. (2021). A concise review on alternative route of biodiesel production via interesterification of different feedstocks. In *International Journal of Energy Research* (Vol. 45, Issue 9, pp. 12614–12637). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/er.6680>
- ESAN, A. O., SMITH, S. M., GANESAN, S. (2022). A non-conventional sustainable process route via methyl acetate esterification for glycerol-free biodiesel production from palm oil industry wastes. *Process Safety and Environmental Protection*, 166, 402–413. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.08.040>
- EVANGELISTA-VALE, J. C., WEIHS, M., JOSÉ-SILVA, L., ARRUDA, R., SANDER, N. L., GOMIDES, S. C., MACHADO, T. M., PIRES-OLIVEIRA, J. C., BARROS-ROSA, L., CASTUERA-OLIVEIRA, L., MATIAS, R. A. M., MARTINS-OLIVEIRA, A. T., BERNARDO, C. S. S., SILVA-PEREIRA, I., CARNICER, C., CARPANEDO, R. S., EISENLOHR, P. V. (2021). Climate change may affect the future of extractivism in the Brazilian Amazon. *Biological Conservation*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2021.109093>
- FARAHNAK, R., NOURANI, M., RIAHI, E. (2021). Ultrasound thawing of mushroom (*Agaricus bisporus*): Effects on thawing rate, protein denaturation and some physical properties. *LWT*, 151. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112150>
- FILHO E. G. R. T. (2015). Estudo das Propriedades Dielétricas na Faixa das Micro-ondas Durante a Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel. Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.
- FILHO, E. G. R. T., DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., DE VASCONCELOS, L. G., KUHNEN, C. A. (2016). Dielectric Behavior of Reaction Mixture during Acid-Catalyzed Transesterification Reactions in Biodiesel Production. *Energy and Fuels*, 30(6), 4806–4819. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00017>
- FILHO, E. G. R. T., DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., RIBEIRO, F., MARQUES, M. Z., DE VASCONCELOS, L. G., DE AMORIM, M. P. N., KUHNEN, C. A. (2022). Solketal production in microwave monomode batch reactor: the role of dielectric properties in glycerol ketalization with acetone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39(3), 691–703. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00206-2>



- FLORES, E. M. M., CRAVOTTO, G., BIZZI, C. A., SANTOS, D., IOP, G. D. (2021). Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 72). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455>
- FLORES, J. A., KONRAD, O., FLORES, C. R., SCHRODER, N. T. (2018). Inventory data on Brazilian Amazon's non-wood native biomass sources for bioenergy production. *Data in Brief*, 20, 1935–1941. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.09.050>
- FREITAS, L., DA RÓS, P. C. M., SANTOS, J. C., DE CASTRO, H. F. (2009). An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (*Orbinya* sp). *Process Biochemistry*, 44(10), 1068–1074. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2009.05.011>
- GABRIEL, et al. (1998). Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating. *Chemical Society Reviews*, 27, 213–223.
- GALIA, A., CENTINEO, A., SARACCO, G., SCHIAVO, B., SCIALDONE, O. (2014). Interesterification of rapeseed oil catalyzed by tin octoate. *Biomass and Bioenergy*, 67, 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.025>
- GANDHI, S. S., GOGATE, P. R., PAKHALE, V. D. (2023). Intensification of interesterification of sustainable feedstock as mahua oil for biodiesel production. *International Journal of Green Energy*, 20(13), 1514–1523. <https://doi.org/10.1080/15435075.2022.2160934>
- GIRARDI, J. C., BARICCATTI, R. A., DE SOUZA, S. N. M., AMARAL, C. Z. DO, GUEDES, C. L. B. (2021). Natural compounds as antifreeze additives to improve babassu biodiesel. *Fuel*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119746>
- GOEMBIRA, F., SAKA, S. (2013). Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. *Bioresource Technology*, 131, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.130>
- GOEMBIRA, F., SAKA, S. (2015). Advanced supercritical Methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil. *Renewable Energy*, 83, 1245–1249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.022>
- GONÇALVES, T. DOS S., ORO, C. E. D., WANCURA, J. H. C., DOS SANTOS, M. S. N., JUNGES, A., DALLAGO, R. M., TRES, M. V. (2023). Challenges for energy guidelines in crop-based liquid biofuels development in Brazil. *Next Sustainability*, 2, 100002. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2023.100002>
- GRAHAM, B. (2012). Applications of Microwave Heating in Agricultural and Forestry Related Industries [Seção do Livro] // *The Development and Application of Microwave Heating* / ed. Cao Wenbin. DOI: 10.5772/45919.
- GRANT, J. P. et al. (1989). A Critical Study of the Open-ended Coaxial Line Sensor Technique for RF and Microwave Complex Permittivity Measurements. *Journal Physycs E: Sci. Intrum.*, 22, 757–770.
- GREGERSEN, S. B., WIKING, L., HAMMERSHØJ, M. (2019). Acceleration of acid gel formation by high intensity ultrasound is linked to whey protein denaturation and

- formation of functional milk fat globule-protein complexes. *Journal of Food Engineering*, 254, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.004>
- GREGORY, A. P.; CLARKE, R. N. (2006). A Review of RF and Microwave Techniques for Dielectric Measurements on Polar Liquids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13, 4, 727–743.
- GUDE, VEER. G., PATIL, P., MARTINEZ-GUERRA, E., DENG, S., NIRMALAKHANDAN, N. (2013). Microwave energy potential for biodiesel production. <http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/1/5/5>
- GUPTA, M., & LEONG, E. W. W. (2007). *Microwaves and metals* (Jonh Wiley & Sons Pte Ltd, Ed.; 1a, Vol. 1).
- GUPTA, M. (MANOJ), & WONG, W. LEONG. (2007). *Microwaves and metals*. John Wiley & Sons.
- HAJJI, A., SOUEMTI, A., & MEGRICHE, A. (2024). Ultrasound-assisted sonochemical synthesis of M<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Co, Mn) nanomaterials: Enhanced structural morphology and ionic conduction mechanism. *Solid State Ionics*, 417. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116714>
- HANSEN, H. E., SELAND, F., SUNDE, S., BURHEIM, O. S., & POLLET, B. G. (2022). Frequency controlled agglomeration of pt-nanoparticles in sonochemical synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 85. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105991>
- HAYNES, W. N. L. D. R. B. T. J. (2015). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (W. M. HAYNES, Ed.; 95a ed). Taylor & Francis Group, Taylor & Francis Group.
- HAZIM, S., JASSIM, S., MAHMOOD, A. S., HAMAD, M. A., MAHMOOD, A. R., ALI, E. M., ALHEETY, M. A. (2023). Graphene oxide-gastrointestinal drugs for no side effect: Ultrasound synthesis and characterization. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.265>
- HO, W. W. S., NG, H. K., GAN, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. In *Applied Thermal Engineering* (Vol. 100, pp. 553–563). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2016). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2016. In *Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA*. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2016>. Acesso em: 05 out. 2024.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2024). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2023. In *Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA*.
- IEA; International Energy Agency. (2024). *World Energy Outlook 2024*. Disponível em: [www.iea.org/terms](http://www.iea.org/terms). Acesso em: 15 out. 2024.
- INAM, S., HANIF, M. A., RASHID, U., NADEEM, F., ALHARTHI, F. A., & KAZEROONI, E. A. (2022). The Novel Approach of Catalytic Interesterification, Hydrolysis and Transesterification of Pongamia pinnata Oil. *Catalysts*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/catal12080896>
- INTERRANTE, L., BENSAD, S., GALLETTI, C., PIRONE, R., SCHIAVO, B., SCIALDONE, O., GALIA, A. (2018). Interesterification of rapeseed oil catalysed by a

- low surface area tin (II) oxide heterogeneous catalyst. *Fuel Processing Technology*, 177, 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.017>
- JULIO, A. A. V., MILESSI, T. S., OCAMPO BATLLE, E. A., SILVA LORA, E. E., YEPES MAYA, D. M., & ESCOBAR PALACIO, J. C. (2022). Techno-economic and environmental potential of Renewable Diesel as complementation for diesel and biodiesel in Brazil: A comprehensive review and perspectives. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 371). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133431>
- KAATZE, U. (2007). Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments. *Measurement Science and Technology*, 18(4), 967–976. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/18/4/002>
- KALYANI, T., PRASAD, L. S. V., KOLAKOTI, A. (2023). Effect of triacetin as an oxygenated additive in algae biodiesel fuelled CI engine combustion, performance, and exhaust emission analysis. *Fuel*, 338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127366>
- KAMPARS, V., ABELNIECE, Z., BLAUA, S. (2019). The Unanticipated Catalytic Activity of Lithium tert -Butoxide/THF in the Interesterification of Rapeseed Oil with Methyl Acetate. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/1509706>
- KAMPARS, V., ABELNIECE, Z., LAZDOVICA, K., KAMPARE, R. (2020). Interesterification of rapeseed oil with methyl acetate in the presence of potassium tert-butoxide solution in tetrahydrofuran. *Renewable Energy*, 158, 668–674. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.044>
- KAMPARS, V., GRAVINS, R., LAZDOVICA, K., KAMPARE, R. (2019). Effect of temperature on interesterification of rapeseed oil with methyl acetate in presence of BuOK/BuOH. *E3S Web of Conferences*, 103. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910302006>
- KAPPE, C. O., DALLINGER, D., MURPHREE, S. S. (2009). *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments and Protocols*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.).
- KAPPE, C. O., STADLER, A. (2005). *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. (WILEY-CVH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.).
- KASHYAP, S. S., GOGATE, P. R., JOSHI, S. M. (2019a). Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst ( $\Gamma$ -alumina). *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 136, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.006>
- KASHYAP, S. S., GOGATE, P. R., JOSHI, S. M. (2019b). Ultrasound assisted synthesis of biodiesel from karanja oil by interesterification: Intensification studies and optimization using RSM. *Ultrasonics Sonochemistry*, 50, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.08.019>
- KHODADADI, M. R., MALPARTIDA, I., TSANG, C. W., LIN, C. S. K., LEN, C. (2020). Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. In *Molecular Catalysis* (Vol. 494). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111128>
- KIM, J., SEO, E. W., LEE, J., LEE, J., JEONG, M., JEONG, H., KIM, D. (2024). Recent advances in multifunctional therapeutic materials for overcoming cancer using light,

- ultrasound, and light-/ultrasound-induced immune system. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 502). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215624>
- KRISHNAN, M. G., RAJKUMAR, S., DEVASAGAR, T. (2024). The sustainable prospect of biodiesel production: Transformative technologies, catalysts from bio-wastes, and techno-economic assessment. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.005>
- KUMAR, A., DEVI PYARASANI, R., GAFFAR SHEIK, A., PRASAD, B., KUMARI, S., BUX, F. (2024). Ultrasound-induced PMS activation for ofloxacin degradation from pharmaceuticals wastewater: DFT calculation, mechanisms and toxicity evolution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.06.046>
- KUSUMANINGTYAS, R. D., NORMALIZA, N., ANISA, E. D. N., PRASETIWAN, H., HARTANTO, D., VENY, H., HAMZAH, F., RODHI, M. N. M. (2022a). Synthesis of Biodiesel via Interesterification Reaction of Calophyllum inophyllum Seed Oil and Ethyl Acetate over Lipase Catalyst: Experimental and Surface Response Methodology Analysis. *Energies*, 15(20). <https://doi.org/10.3390/en15207737>
- KUSUMANINGTYAS, R., PRISTIYANI, R., DEWAJANI, H. (2022b). A New Route of Biodiesel Production through Chemical Interesterification of Jatropha Oil using Ethyl Acetate. *Energies*, 15, 7737. <https://doi.org/10.3390/en15207737>.
- LABIB, S., BRIGHT, R. K., LIU, J. (2024). Focused Ultrasound in Cancer Immunotherapy: A Review of Mechanisms and Applications. In *Ultrasound in Medicine and Biology*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasmedbio.2024.09.008>
- LAZDOVICA, K., KAMPARS, V. (2020). Influence of moisture and acids on the chemical interesterification of rapeseed oil and ability of the catalyst to promote the glycerol as an undesirable by-product. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 111, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.04.016>
- LEADBEATER, N. E. (2011). *Microwave heating as a tool for sustainable chemistry* (CRC press, Ed.; 1a, Vol. 1). 2011.
- LEE, Y. C., HSIEH, C. M., TSAI, T. N., YANG, D. P., CHEN, P. S. (2019). Ultrasound-assisted synthesis of thermosensitive nanovesicle for direct trap and release of analgesic drugs in biofluid and sewage. *Ultrasonics Sonochemistry*, 54, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.02.015>
- LEGGIERI, P. A., SENRA, M., SOH, L. (2018). Cloud point and crystallization in fatty acid ethyl ester biodiesel mixtures with and without additives. *Fuel*, 222, 243–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.100>
- LEONELLI, C. (2017). Microwave generators, transmission, and interaction with different materials. (G. ; C. D. CRAVOTTO, Ed.; Vol. 1). *Microwave Chemistry*.
- LIAO, H., HUANG, W., ZHOU, L., FANG, L., GAO, Z., YIN, Q. (2023). Ultrasound-assisted continuous crystallization of metastable polymorphic pharmaceutical in a slug-flow tubular crystallizer. *Ultrasonics Sonochemistry*, 100. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106627>

- LIDSTRON, E. P., TIERNEY, J., WATHEY, B., WESTMAN, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis - review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- LIM, S., PANG, Y. L., SHUIT, S. H., WONG, K. H., LEONG, C. K. (2020). Synthesis and characterization of monk fruit seed (*Siraitia grosvenorii*)-based heterogeneous acid catalyst for biodiesel production through esterification process. *International Journal of Energy Research*, 44(12). <https://doi.org/10.1002/er.5007>
- LONCKE, J., VANCLEEF, A., DERMAUT, W., BRAEKEN, L., THOMASSEN, L. C. J. (2023). Development and characterization of a continuous ultrasound emulsification and nano-emulsion polymerization process. *Tetrahedron Green Chem*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.tgchem.2023.100023>
- LOUPY, A. (2004). *Microwaves in Organic Synthesis: Vol. único (1a)*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- LUCHE, J. L., PETRIER, C., LEPOINT, T., MULLER, F. L., LOUPY, A. (1998). *Synthetic Organic Sonochemistry (first)*. Springer Science, Business Media, LLC.
- LY, N., WU, R., GUO, R., WU, L., ZHANG, H., GUO, C., XU, J. (2025). Exploring the progress and challenges of ultrasonic technology in environmental remediation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 112. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107175>
- MADDIKERI, G. L., GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. (2014). Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. *Fuel*, 137, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.013>
- MADDIKERI, G. L., PANDIT, A. B., GOGATE, P. R. (2013). Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Fuel Processing Technology*, 116, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.004>
- MAHLIA, T. M. I., SYAZMI, Z. A. H. S., MOFIJUR, M., ABAS, A. E. P., BILAD, M. R., ONG, H. C., SILITONGA, A. S. (2020). Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews (Vol. 118)*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109526>
- MAKAREVICIENE, V., SENDZIKIENE, E., GAIDE, I., KAZANCEV, K. (2022). Application of methyl formate in the process of biotechnological interesterification of triglycerides for the production of biodiesel. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03390-4>
- MALAIKA, A., PTASZYŃSKA, K., MORAWA EBLAGON, K., PEREIRA, M. F. R., FIGUEIREDO, J. L., KOZŁOWSKI, M. (2021). Solid acid carbon catalysts for sustainable production of biofuel enhancers via transesterification of glycerol with ethyl acetate. *Fuel*, 304. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121381>
- MALANI, R. S., PRADHAN, S., GOYAL, A., MOHOLKAR, V. S. (2021). Mechanistic investigation in ultrasound-assisted interesterification using non-edible oil blends and heterogeneous catalyst. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 16(4). <https://doi.org/10.1002/apj.2638>
- MALEK, M. N. F. A., HUSSIN, N. M., EMBONG, N. H., BHUYAR, P., RAHIM, M. H. A., GOVINDAN, N., MANIAM, G. P. (2023). Ultrasonication: a process intensification

- tool for methyl ester synthesis: a mini review. In *Biomass Conversion and Biorefinery* (Vol. 13, Issue 2, pp. 1457–1467). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01100-6>
- MANICKAM, S., CAMILLA BOFFITO, D., FLORES, E. M. M., LEVEQUE, J. M., PFLIEGER, R., POLLET, B. G., ASHOKKUMAR, M. (2023). Ultrasonics and sonochemistry: Editors' perspective. *Ultrasonics Sonochemistry*, 99. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106540>
- MARQUES, M. Z. (2020). Síntese one-pot de biodiesel aditivado utilizando reator de micro-ondas (2450 MHz). Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.
- MARTINES, A.M., DAVOLOS, M.R., JAFELICCI JÚNIOR, M. (2000). O efeito do ultrassom em reações químicas. *Química Nova - SCIELO Brasil*, 23(2), 251-256.
- MARTINEZ-GUERRA, E., GUDE, V. G. (2016). Alcohol effect on microwave-ultrasound enhanced transesterification reaction. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 101, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.12.003>
- MARX, S. (2016). Glycerol-free biodiesel production through transesterification: A review. In *Fuel Processing Technology* (Vol. 151, pp. 139–147). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.033>
- MASON, T. J., SHADID, W. (2011). Ultrasonic cavitation: Effects on reaction rates and the microstructure of the medium. (Vol. 5). *Journal of Applied Physics*.
- MASON, T., PETERS, D. (2004). *Practical Sonochemistry: Use and Application of Ultrasound* (2nd ed.). Horwood Publishing Chichester.
- MASON, TIMOTHY. J., LORIMER, J. P. (1988). *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry* (first). ELLIS Horwood Limited.
- MATA, L. R., MOREIRA, A. L. C., PINEDO, A. S., GOMES, S. M., AZEVEDO, V. C. R. (2022). Leaf anatomy as an aid to the taxonomy of the 'babassu' complex (*Attalea* species). *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 293. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2022.152092>
- MAZO, P., ESTENOZ, D., SPONTON, M., RIOS, L. (2012). Kinetics of the transesterification of castor oil with maleicanhydride using conventional and microwave heating. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(7), 1355–1361. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2020-3>
- MEDEIROS, A. M., SANTOS, Ê. R. M., AZEVEDO, S. H. G., JESUS, A. A., OLIVEIRA, H. N. M., SOUSA, E. M. B. D. (2018). Chemical interesterification of cotton oil with methyl acetate assisted by ultrasound for biodiesel production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(3), 1005–1018. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170001>
- MELLO, B. T. F., PORTILHO TRENTINI, C., POSTAUE, N., DA SILVA, C. (2020). Sequential process for obtaining methyl esters and triacetin from crambe oil using pressurized methyl acetate. *Industrial Crops and Products*, 147. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112233>
- MENEZES, I. S., ROCHA, D. S. B., VOEKS, R., LIMA DO COUTO-SANTOS, A. P., FUNCH, L. S. (2023). Conservation challenges to the useful neotropical palm Babaçu

- (*Attalea pindobassu* Bondar) in the face of climate change. *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.flora.2023.152262>
- MEROUANI, S., DEHANE, A., HAMDAOUI, O., YASUI, K., ASHOKKUMAR, M. (2024). Review on the impacts of external pressure on sonochemistry. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 106). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106893>
- METAXAS, A. C., & MEREDITH, R. J. (1983). *Industrial Microwave Heating* (Peter Peregrinus LTD., Ed.).
- MOHAMMADI, M. K., HAYATI, P., JAFARI, S., KARIMI, M., GUTIERREZ, A. (2019). Sonication-assisted synthesis of a new rod-like metal-organic coordination polymer compound; novel precursor to produce pure phase nano-sized lead(II) oxide. *Journal of Molecular Structure*, 1176, 434–446. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.001>
- MOHIDDIN, M. N. BIN, TAN, Y. H., SEOW, Y. X., KANSEDO, J., MUBARAK, N. M., ABDULLAH, M. O., CHAN, Y. S., KHALID, M. (2021). Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 98, pp. 60–81). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036>
- MONTEIRO, M. R., KUGELMEIER, C. L., PINHEIRO, R. S., BATALHA, M. O., DA SILVA CÉSAR, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 88, pp. 109 – 122). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- MUFRODI, Z., BUDIMAN, A., PURWONO, S. (2018). Operation Conditions in Synthesize of Bioadditive from Glycerol as By-product Biodiesel: A Review. *Energy Procedia*, 145, 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.04.071>
- MUJTABA, M. A., MUK CHO, H., MASJUKI, H. H., KALAM, M. A., ONG, H. C., GUL, M., HARITH, M. H., YUSOFF, M. N. A. M. (2020). Critical review on sesame seed oil and its methyl ester on cold flow and oxidation stability. In *Energy Reports* (Vol. 6). <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.160>
- NAYLOR, R. L., HIGGINS, M. M. (2018). The rise in global biodiesel production: Implications for food security. In *Global Food Security* (Vol. 16). <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2017.10.004>
- NOBRE, C. P., DA COSTA, M. G., GOTO, B. T., GEHRING, C. (2018). Arbuscular mycorrhizal fungi associated with the babassu palm (*Attalea speciosa*) in the eastern periphery of amazonia, Brazil. *Acta Amazonica*, 48(4), 321–329. <https://doi.org/10.1590/1809-4392201800092>
- NUNES, A. L. B., & CASTILHOS, F. (2020). Chemical interesterification of soybean oil and methyl acetate to FAME using CaO as catalyst. *Fuel*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117264>
- ODIBI, C., BABAIE, M., ZARE, A., NABI, M. N., BODISCO, T. A., BROWN, R. J. (2019). Exergy analysis of a diesel engine with waste cooking biodiesel and triacetin. *Energy Conversion and Management*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111912>

- OLIVEIRA, F. C., COELHO, S. T. (2017). History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 75, pp. 168–179). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>
- OLIVEIRA, R. A. D., DA CONCEIÇÃO NEVES, S., RIBEIRO, L. M., NASCIMENTO LOPES, P. S., SILVÉRIO, F. O. (2016). Storage, oil quality and cryopreservation of babassu palm seeds. *Industrial Crops and Products*, 91, 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.039>
- OLIVEIRA, V. F., PARENTE, E. J. S., MANRIQUE-RUEDA, E. D., CAVALCANTE, C. L., LUNA, F. M. T. (2020). Fatty acid alkyl esters obtained from babassu oil using C1–C8 alcohols and process integration into a typical biodiesel plant. *Chemical Engineering Research and Design*, 160, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.05.028>
- PAIVA, E. J. M., DA SILVA, M. L. C. P., BARBOZA, J. C. S., DE OLIVEIRA, P. C., DE CASTRO, H. F., GIORDANI, D. S. (2013). Non-edible babassu oil as a new source for energy production-a feasibility transesterification survey assisted by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3), 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.11.003>
- PANDISELVAM, R., AYDAR, A. Y., KUTLU, N., ASLAM, R., SAHNI, P., MITHARWAL, S., GAVAHIAN, M., KUMAR, M., RAPOSO, A., YOO, S., HAN, H., KOTHAKOTA, A. (2023). Individual and interactive effect of ultrasound pre-treatment on drying kinetics and biochemical qualities of food: A critical review. In *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 92). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106261>
- PARIZOTTO, C. A. (2018). Desenvolvimento de protótipos de reatores para extração de óleos essenciais assistidos por micro-ondas (2,45 GHz). Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.
- PATIL, P. D., REDDY, H., MUPPANENI, T., DENG, S. (2017). Biodiesel fuel production from algal lipids using supercritical methyl acetate (glycerin-free) technology. *Fuel*, 195, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.060>
- PENG, K., QIN, F. G. F., JIANG, R., & KANG, S. (2020). Interpreting the influence of liquid temperature on cavitation collapse intensity through bubble dynamic analysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105253>
- PEREIRA, R. C., BOURBON, A. I., AZEVEDO, A. G., FIGUEIRA, D., CASTELO-BRANCO, D., ROCHA, C., LIMA, R. C., CUNHA, L. M., PASTRANA, L. M., CERQUEIRA, M. A. (2024). Mayonnaise produced by ultrasound-assisted emulsification using plant-based and “clean label” ingredients. *Food Bioscience*, 61. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104847>
- PINHEIRO, E. M., CORRÊA, T. R., ARAUJO, J. R. G. (2024). A palmeira de babaçu e a importância do mesocarpo para alimentação humana: uma revisão. *Contribuciones a las ciencias sociales*, 17(7), e8292. <https://doi.org/10.55905/revconv.17n.7-140>
- PORRO, R. (2019). A economia invisível do babaçu e sua importância para meios de vida em comunidades agroextrativistas The invisible babassu economy and its importance



- for livelihoods in agro-extractivist communities. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Hum.*, 1, 169–188. <https://doi.org/10.1590/1981>
- PORRO, R., DE SOUSA, R. C. (2023). Anatomy of babassu-nut value chain for policy guidance in support of traditional agroextractive communities in the Mearim Valley, Maranhão, Brazil. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, 61(4). <https://doi.org/10.1590/1806-9479.2022.263743>
- POSTAUE, N., TRENTINI, C. P., DE MELLO, B. T. F., CARDOZO-FILHO, L., DA SILVA, C. (2019). Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. *Energy Conversion and Management*, 187, 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.046>
- PRESTIGIACOMO, C. J., BIONGO, M., GALIA, A., MONFLIER, E., PONCHEL, A., PREVOST, D., SCIALDONE, O., TILLOY, S., BLETA, R. (2022). Interesterification of triglycerides with methyl acetate for biodiesel production using a cyclodextrin-derived  $\text{SnO}@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  composite as heterogeneous catalyst. *FUEL*, 321, 124026. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124026>
- PRIEBE, J. M., DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., DE VASCONCELOS, L. G., KUHNEN, C. A. (2016). Measurement of Physicochemical Properties during Microwave-Assisted Acid-Catalyzed Transesterification Reactions. *Energy and Fuels*, 30(4), 3066–3077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03024>
- PRIEBE, J. M., DALL'OGGIO, E. L., DE SOUSA, P. T., DE VASCONCELOS, L. G., KUHNEN, C. A. (2016). Measurement of Physicochemical Properties during Microwave-Assisted Acid-Catalyzed Transesterification Reactions. *Energy and Fuels*, 30(4), 3066–3077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b03024>
- PRIEBE, J. M., FILHO, E. G. R. T., DALL'OGGIO, E. L., DE VASCONCELOS, L. G., CERON, L. B., DE SOUSA, P. T., TELLES, F., KUHNEN, C. A. (2023). The role of dielectric properties in the microwave glycerol acetylation and gaseous emissions of blended biodiesel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00418-8>
- PYDIMALLA, M., HUSAINI, S., KADIRE, A., VERMA, R. K. (2023). Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities. *Materials Today: Proceedings*, 92, 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.593>
- RADOIU, M., MELLO, A. (2022). Technical advances, barriers, and solutions in microwave assisted technology for industrial processing. In *Chemical Engineering Research and Design* (Vol. 181, pp. 331–342). Institution of Chemical Engineers. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.03.029>
- RAMÍREZ SANABRIA, A. E., LÓPEZ, L. L., OROZCO, M. I. (2020). Optimización del proceso de transesterificación del aceite de palma usando la técnica basada en Ultrasonido. *Ciencia En Desarrollo*, 11(2), 151–157. <https://doi.org/10.19053/01217488.v11.n2.2020.11142>
- RANGEL, N. V. P., DA SILVA, L. P., PINHEIRO, V. S., FIGUEREDO, I. M., CAMPOS, O. S., COSTA, S. N., LUNA, F. M. T., CAVALCANTE, C. L., MARINHO, E. S., DE

- LIMA-NETO, P., RIOS, M. A. S. (2021). Effect of additives on the oxidative stability and corrosivity of biodiesel samples derived from babassu oil and residual frying oil: An experimental and theoretical assessment. *Fuel*, 289. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119939>
- RANUCCI, C. R., ALVES, H. J., MONTEIRO, M. R., KUGELMEIER, C. L., BARICCATTI, R. A., RODRIGUES DE OLIVEIRA, C., ANTÔNIO DA SILVA, E. (2018). Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. *Journal of Cleaner Production*, 185, 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.084>
- REN 21. (2023). Renewables 2023 global status report - global overview (Rana Adib, Ed.; 21st ed.). Crowd-sourced data and knowledge.
- RIBEIRO, J. S., CELANTE, D., BRONDANI, L. N., TROJAHN, D. O., DA SILVA, C., DE CASTILHOS, F. (2017). Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over  $\gamma$ -alumina. *Industrial Crops and Products*, 124, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.062>
- RIDWAN, I., CHINWANITCHAROEN, C., TAMURA, K. (2021). A new biodiesel production by water addition to supercritical tert-butyl methyl ether using a plug flow reactor. *Fuel*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121512>
- ROUSSY, G.; PEARCE, J. A. (1995). *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: Physical and Chemical Processes*. (Wiley, Ed.; Vol. 1). ISBN 978-0-471-93849-1 / 0471938491.
- SANTOS, A. M., MITJA, D., DELAITRE, E., DEMAGISTRI, L., MIRANDA, I. S. LIBOUREL, T., PETIT, M. (2017). Estimating babassu palm density using automatic palm tree detection with very high spatial resolution satellite images. *Journal of Environmental Management*, 193, 40-51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.004>
- SANTOS, D. S., DA SILVA, I. G., ARAÚJO, B. Q., JÚNIOR, C. A. L., MONÇÃO, N. B. N., CITÓ, A. M. D. G. L., DE SOUZA, M. H. S. L., NASCIMENTO, M. D. D. S. B., COSTA, M. C. P. (2013). Extraction and evaluation of fatty acid composition of orbignya phalerata martius oils (Arecaceae) from Maranhão state, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(2), 355–362. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130045>
- SANTOS RIBEIRO, J., CELANTE, D., SIMÕES, S. S., BASSACO, M. M., DA SILVA, C., DE CASTILHOS, F. (2017). Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. *Fuel*, 200, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.003>
- SAXENA V.K., & CHANDRA U. (2011). *Microwave Heating* (Chandra Usha, Ed.; 1a).
- SEDGHI, R., SHAHBEIK, H., RASTEGARI, H., RAFIEE, S., PENG, W., NIZAMI, A. S., GUPTA, V. K., CHEN, W. H., LAM, S. S., PAN, J., TABATABAEI, M., AGHBASHLO, M. (2022). Turning biodiesel glycerol into oxygenated fuel additives and their effects on the behavior of internal combustion engines: A comprehensive

- systematic review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 167). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112805>
- SEKHAR, M. C., VEENA, E., KUMAR, N. S., NAIDU, K. C. B., MALLIKARJUNA, A., BASHA, D. B. (2023). A Review on Piezoelectric Materials and Their Applications. In *Crystal Research and Technology* (Vol. 58, Issue 2). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/crat.202200130>
- SENDZIKIENE, E., MAKAREVICIENE, V. (2022). Synthesis of Biodiesel by Interesterification of Triglycerides with Methyl Formate. In *Applied Sciences* (Switzerland) (Vol. 12, Issue 19). MDPI. <https://doi.org/10.3390/app12199912>
- SERRANO FILHO, R. P. S. (2013). Estudo do uso sustentável do babaçu (*orbignya speciosa*) para produção de biodiesel e implementação do mecanismo redd+ no estado do tocantins [Dissertação]. Universidade Federal do Tocantins.
- SHAHIDUL ISLAM, M., ROBIN HART, C., CASADONTE, D. (2022). Ultrasound-assisted solid Lewis acid-catalyzed transesterification of *Lesquerella fendleri* oil for biodiesel synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 88. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106082>
- SHCHUKIN, D. G., MÖHWALD, H. (2006). Sonochemical nanosynthesis at the engineered interface of a cavitation microbubble. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(30), 3496–3506. <https://doi.org/10.1039/b606104d>
- SILVA, M. E. C., BASTOS, E. M. (2017). Aspectos etnobotânicos da palmeira babaçu (*Attalea Speciosa* mart. ex spreng.) em comunidades extrativistas no Piauí, Nordeste do Brasil. 11(3), 196–211. <https://doi.org/10.21707/g.s.v11.n03a15>
- SIMÕES, S. S., RIBEIRO, J. S., CELANTE, D., BRONDANI, L. N., CASTILHOS, F. (2020). Heterogeneous catalyst screening for fatty acid methyl esters production through interesterification reaction. *Renewable Energy*, 146, 719–726. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.023>
- SINGH, D., SHARMA, D., SONI, S. L., SHARMA, S., KUMAR SHARMA, P., JHALANI, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. In *Fuel* (Vol. 262). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- SINGH, N., SALUJA, R. K., RAO, H. J., KAUSHAL, R., GAHLOT, N. K., SUYAMBULINGAM, I., SANJAY, M. R., DIVAKARAN, D., SIENGCHIN, S. (2024). Progress and facts on biodiesel generations, production methods, influencing factors, and reactors: A comprehensive review from 2000 to 2023. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 302). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118157>
- SIRAKOV, N., FONTEZ, B., LIBOUREL, T., DOS SANTOS, A., MITJA, D., LOISEL, P. (2019). A stage-structured hierarchical Bayes model for the babassu palm tree population dynamics – Estimated from anthropogenic open area data sets. *Ecological Modelling*, 400, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2019.02.016>
- SOUSA SANTOS, S., BRUNO FONSECA DE CARVALHO, R., MAYRON DE SOUSA SILVA, F., DA SILVA LIMA, S., CESAR CUNHA NUNES, L. (2023). Babaçu: explorando suas características e potencialidades. Cap 6. p 97-117.

- STEVANATO, N., DE MELLO, B. T. F., SALDAÑA, M. D. A., CARDOZO-FILHO, L., DA SILVA, C. (2023). Production of ethyl esters from forage radish seed: An integrated sequential route using pressurized ethanol and ethyl acetate. *Fuel*, 332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126075>
- SU, C. H. (2013). Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production. *Applied Energy*, 104, 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.026>
- SUBHEDAR, P. B., & GOGATE, P. R. (2016). Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.006>
- SUN, X., LIU, S., MANICKAM, S., TAO, Y., YOON, J. Y., & XUAN, X. (2023). Intensification of biodiesel production by hydrodynamic cavitation: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113277>
- SUPANG, W., NGAMPRASERTSITH, S., SAKDASRI, W., SAWANGKEAW, R. (2022). Ethyl acetate as extracting solvent and reactant for producing biodiesel from spent coffee grounds: A catalyst- and glycerol-free process. *Journal of Supercritical Fluids*, 186. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105586>
- SUSLICK, K. S., HAMMERTON, D. A., CLINE, R. E. (1986). The sonochemical Hot Spot. In *J. Am. Chem. Soc* (Vol. 108, Issue 7). M+. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- SUSTERE, Z., MURNIEKS, R., KAMPARS, V. (2016). Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. *Fuel Processing Technology*, 149, 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.033>
- TALEBIAN-KIAKALAEH, A., AMIN, N. A. S., MAZAHARI, H. (2013). A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. In *Applied Energy* (Vol. 104, pp. 683–710). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>
- TAN, S. X., LIM, S., ONG, H. C., PANG, Y. L. (2019). State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. In *Fuel* (Vol. 235, pp. 886–907). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.021>
- TANG, Q., DU, C., WANG, X., YU, T. (2020). Temperature and crack detection of steel rods using an all-optical photoacoustic ultrasound system. *Construction and Building Materials*, 262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119537>
- TEIXEIRA, M. A. (2005). Heat and power demands in babassu palm oil extraction industry in Brazil. *Energy Conversion and Management*, 46(13–14), 2068–2074. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.10.014>
- TEIXEIRA, P. R. S., TEIXEIRA, A. S. DO N. M., FARIAS, E. A. DE O., DA SILVA, D. A., NUNES, L. C. C., DA SILVA LEITE, C. M., DA SILVA FILHO, E. C., EIRAS, C. (2018). Chemically modified babassu coconut (*Orbignya* sp.) biopolymer: characterization and development of a thin film for its application in electrochemical

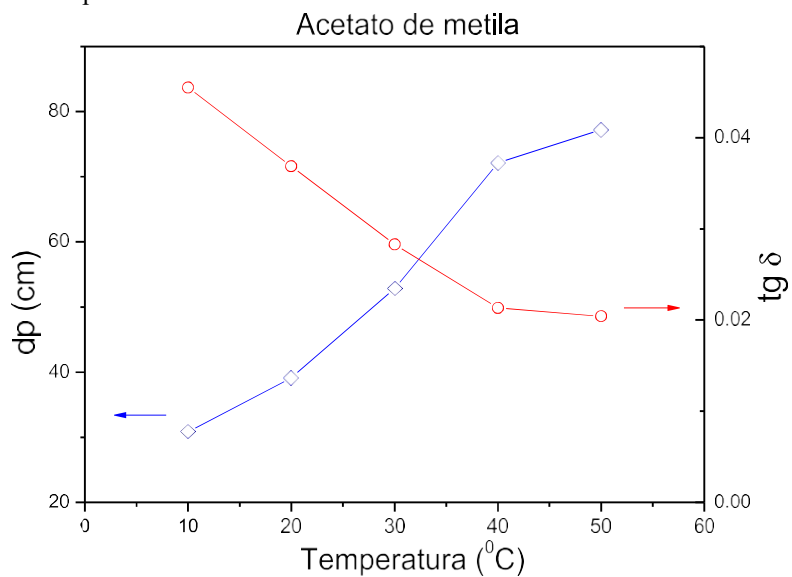
- sensors. *Journal of Polymer Research*, 25(5). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1520-8>
- THOMPSON, L. H., DORAISWAMY, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and engineering. *American Chemical Society*, 38(4), 1215–1249.
- TIAN, Y., XIANG, J., VERNI, C. C., SOH, L. (2018). Fatty acid methyl ester production via ferric sulfate catalyzed interesterification. *Biomass and Bioenergy*, 115, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.013>
- TIERNEY, J. P., LIDSTROM, PELLE. (2005). *Microwave assisted organic synthesis*. Blackwell Pub.
- TOPARE, N. S., JOGDAND, R. I., SHINDE, H. P., MORE, R. S., KHAN, A., ASIRI, A. M. (2022). A short review on approach for biodiesel production: Feedstock's, properties, process parameters and environmental sustainability. *Materials Today: Proceedings*, 57, 1605–1612. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.216>
- TRENTINI, C. P., DE MELLO, B. T. F., POSTAUE, N., STEVANTO, N., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C. DA. (2020). Interesterification of grease trap waste lipids using methyl acetate under supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104896>
- TSAI, D., PONTENZA, R., QUINTANA, G., CARDOSO, A. M., SILVA, F. B., GRACES, I., & et al. (2023). Análise das emissões de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil (Carlos Rittl, Ed.; 1st ed.). SEE - World Conservation Society.
- TURNER, B. L., SENEVIRATHNE, S., KILGOUR, K., MCART, D., BIGGS, M., MENEGATTI, S., DANIELE, M. A. (2021). Ultrasound-Powered Implants: A Critical Review of Piezoelectric Material Selection and Applications. In *Advanced Healthcare Materials* (Vol. 10, Issue 17). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100986>
- UNITED NATIONS. (2015). The Paris agreement. In FSC (Ed.), 55 Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). United Nations Headquarters.
- USAI, E. M., Sini, M. F., Meloni, D., Solinas, V., & Salis, A. (2013). Sulfonic acid-functionalized mesoporous silicas: Microcalorimetric characterization and catalytic performance toward biodiesel synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.008>
- VASCONCELOS, L. G. (2018). Estudo das propriedades dielétricas em reações de hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar e seu uso na modelagem de reatores assistidos por micro-ondas. Universidade Federal de Mato Grosso - UFMT.
- VERNIER, L. J., NUNES, A. L. B., ALBARELLO, M., DE CASTILHOS, F. (2022). Continuous production of fatty acid methyl esters from soybean oil deodorized distillate and methyl acetate at supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, 186. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105603>
- VERRUCK, S., PRUDENCIO, E. S. (2018). *Ultrassom na indústria de alimentos: Aplicações no processamento e conservação*. (1st ed., Vol. 1). Editora Atena.

- VISIOLI, L. J., NUNES, A. L. B., WANCURA, J. H. C., ENZWEILER, H., VERNIER, L. J., DE CASTILHOS, F. (2023). Batch and continuous  $\gamma$ -alumina-catalyzed FAME production from soybean oil deodorizer distillate by interesterification. *Fuel*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128954>
- VREEKE, S., PEYTON, D. H., STRONGIN, R. M. (2018). Triacetin Enhances Levels of Acrolein, Formaldehyde Hemiacetals, and Acetaldehyde in Electronic Cigarette Aerosols. *ACS Omega*, 3(7), 7165–7170. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00842>
- WATTS, N., AMANN, M., ARNELL, N., AYEB-KARLSSON, S., BELESOVA, K., BERRY, H., BOULEY, T., BOYKOFF, M., BYASS, P., CAI, W., CAMPBELL-LENDRUM, D., CHAMBERS, J., DALY, M., DASANDI, N., DAVIES, M., DEPOUX, A., DOMINGUEZ-SALAS, P., DRUMMOND, P., EBI, K. L., COSTELLO, A. (2018). The 2018 report of the Lancet Countdown on health and climate change: shaping the health of nations for centuries to come. In *The Lancet* (Vol. 392, Issue 10163). [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(18\)32594-7](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(18)32594-7)
- WONG, W. Y., LIM, S., PANG, Y. L., SHUIT, S. H., LAM, M. K., TAN, I. S., & CHEN, W. H. (2023). A comprehensive review of the production methods and effect of parameters for glycerol-free biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113397>
- WU, H., JIN, Y., LI, Y., ZHENG, H., LAI, X., MA, J., OHL, C. D., YU, H., LI, D. (2024). Exploring viscosity influence mechanisms on coating removal: Insights from single cavitation bubble behaviours in low-frequency ultrasonic settings. *Ultrasonics Sonochemistry*, 104. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106810>
- XIE, X., ZHANG, J., WANG, Y., SHI, W., TANG, R., TANG, Q., SUN, S., WU, R., XU, S., WANG, M., LIANG, X., CUI, L. (2024). Nanomaterials augmented bioeffects of ultrasound in cancer immunotherapy. In *Materials Today Bio* (Vol. 24). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100926>
- YOON, S., LEE, H. W., BAK, J. YEONG J., MIN, S. C. (2024). Microbial decontamination of fresh-cut celery using simultaneous ultrasound and plasma-activated water treatment. *International Journal of Food Microbiology*. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2024.110912>
- YUAN, H. GUANG, ZHANG, R. JIAN, XU, Y. QIN, DANG, Z., HU, Y., WANG, Q. BIN, DONG, H. TAO, LIU, J. XIN, PU, S. JUAN, DU, Z. LI, LIU, Y. SHI, ZHANG, Z. JIA. (2023). Effects of multi-frequency ultrasound on inactivating *Chironomus kiiensis* eggs: Evidence from a case study in drinking water treatment plant. *Journal of Water Process Engineering*, 55. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104111>
- YUSOF, N. S. M., BABGI, B., ALGHAMDI, Y., AKSU, M., MADHAVAN, J., ASHOKKUMAR, M. (2016). Physical and chemical effects of acoustic cavitation in selected ultrasonic cleaning applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 568–576. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.013>
- ZARE, A., NABI, M. N., BODISCO, T. A., HOSSAIN, F. M., RAHMAN, M. M., RISTOVSKI, Z. D., BROWN, R. J. (2016). The effect of triacetin as a fuel additive to

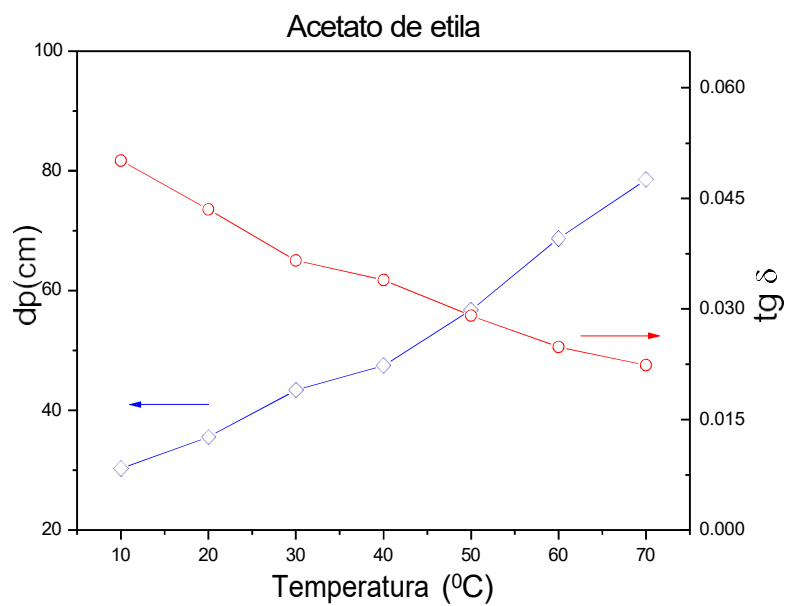
- waste cooking biodiesel on engine performance and exhaust emissions. *Fuel*, 182, 640–649. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.039>
- ZARSKA, M., BARTOSZEK, K., DZIDA, M. (2014). High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil. *Fuel*, 125, 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.104>
- ZHANG, H., ZHANG, Y., WANG, Y., WANG, X., ZHAO, F., JING, X., HAN, J. (2024). Sustainable ultrasound-assisted extraction of osthole from *Cnidum monnieri* (L.) Cuss based on natural deep eutectic solvents and switchable hydrophilicity solvents. *Industrial Crops and Products*, 222. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120140>
- ZHOU, S., CHEN, W., FAN, K. (2024). Recent advances in combined ultrasound and microwave treatment for improving food processing efficiency and quality: A review. In *Food Bioscience* (Vol. 58). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.103683>

## **APENDICE**

**Figura A1.** Profundidade de penetração ( $dp$ ) e tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) em 2,45 GHz para o acetato de metila em função da temperatura.

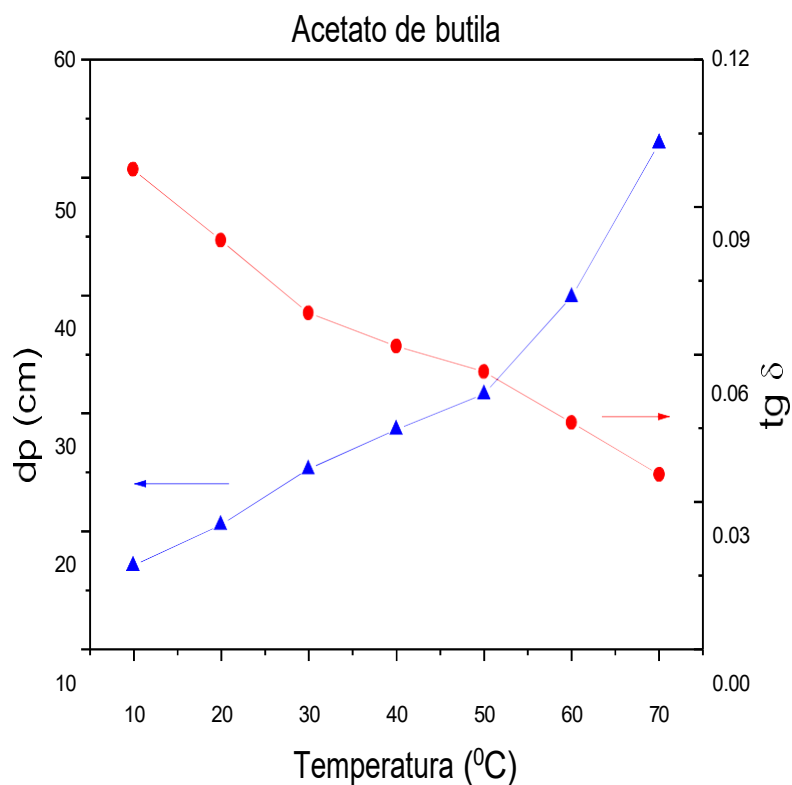


**Figura A2.** Profundidade de penetração ( $dp$ ) e tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) em 2,45 GHz para o acetato de etila em função da temperatura.



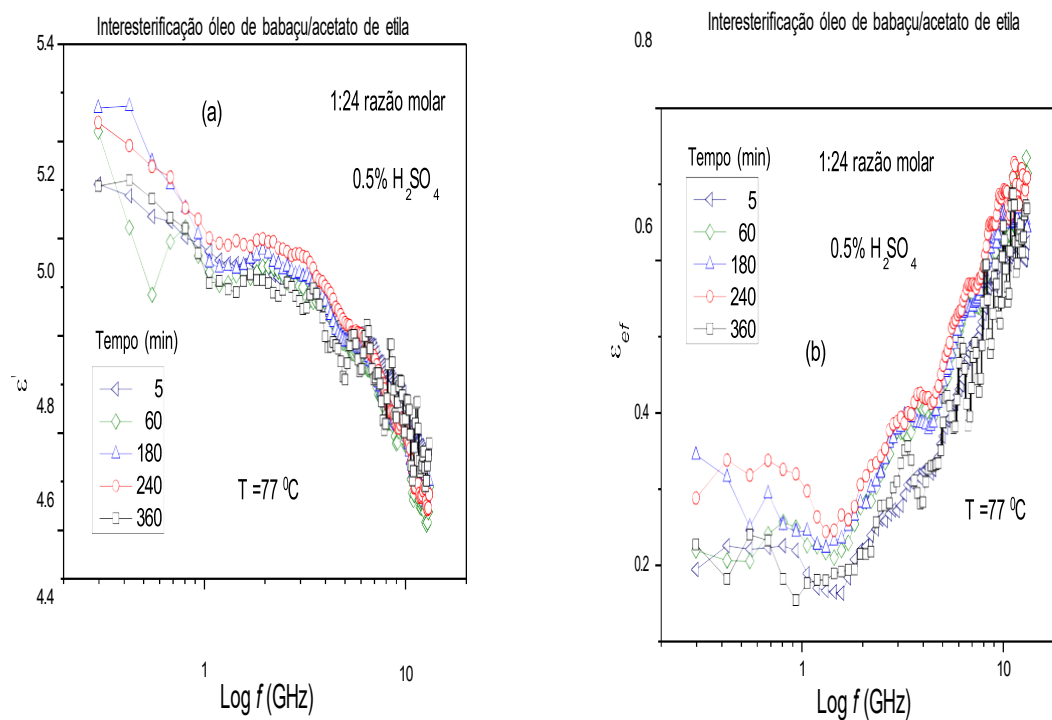


**Figura A3.** Profundidade de penetração (dp) e tangente de perda (tg  $\delta$ ) em 2,45 GHz para o acetato de butila em função da temperatura.

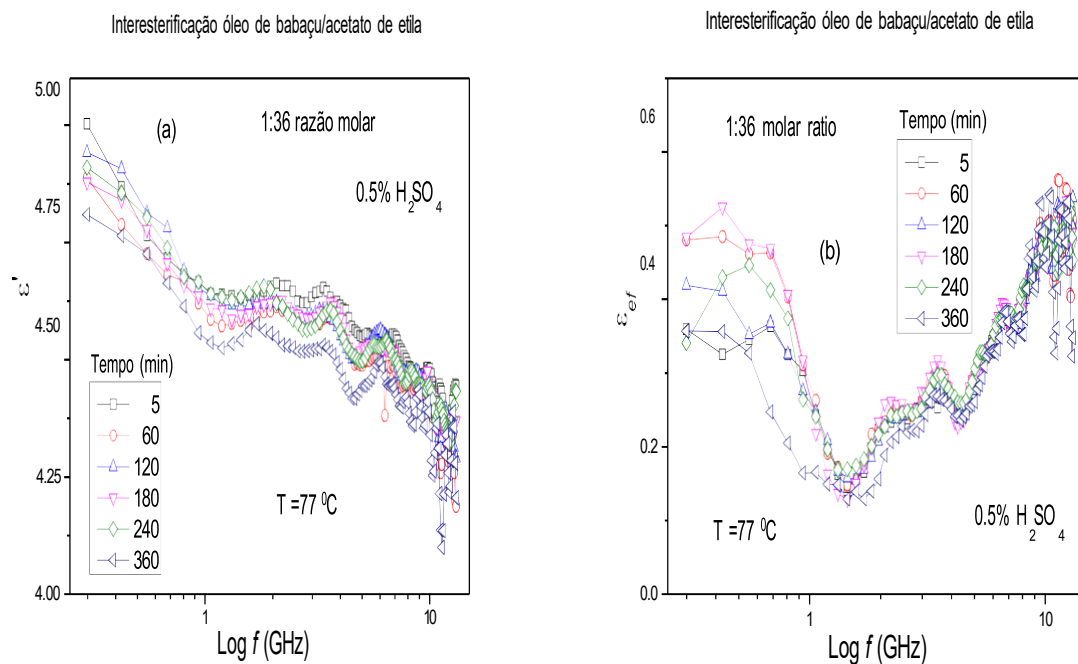


### - Reações com ácido sulfúrico

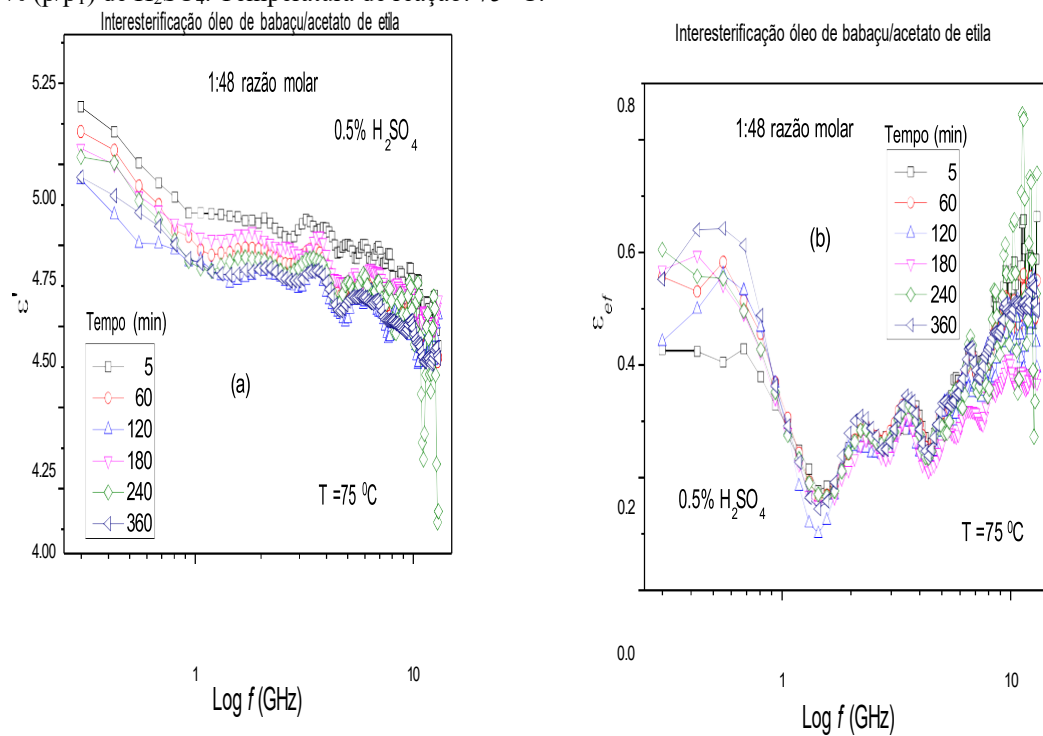
**Figura A4.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:24 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 77 °C.



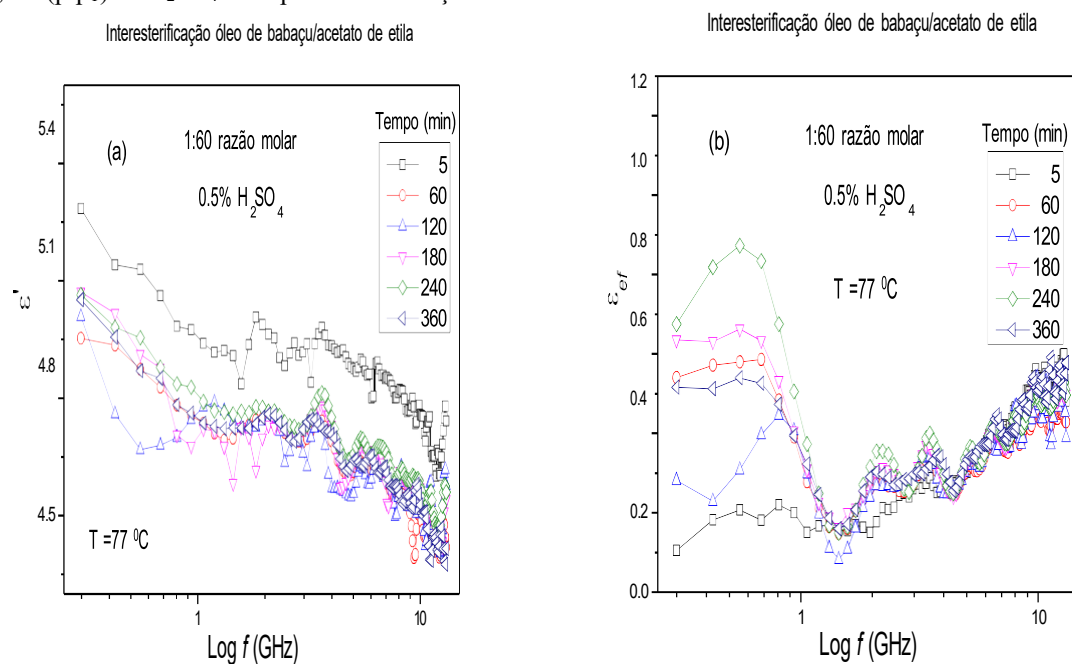
**Figura A5.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:36 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 77 °C.



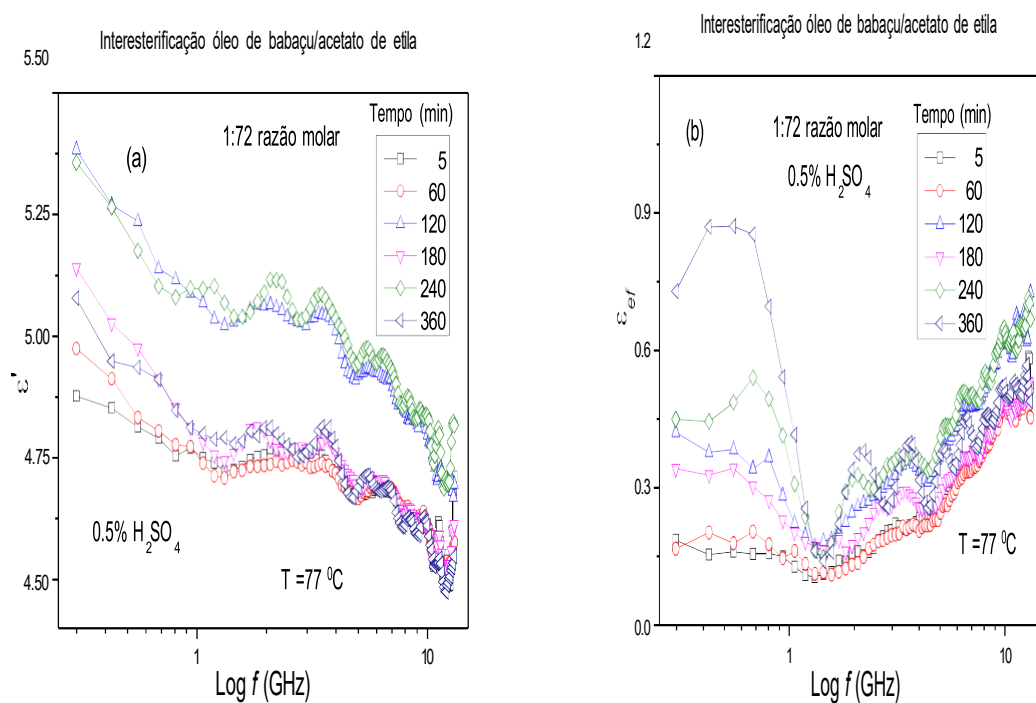
**Figura A6.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:48 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 75 °C.



**Figura A7.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:60 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 77 °C.

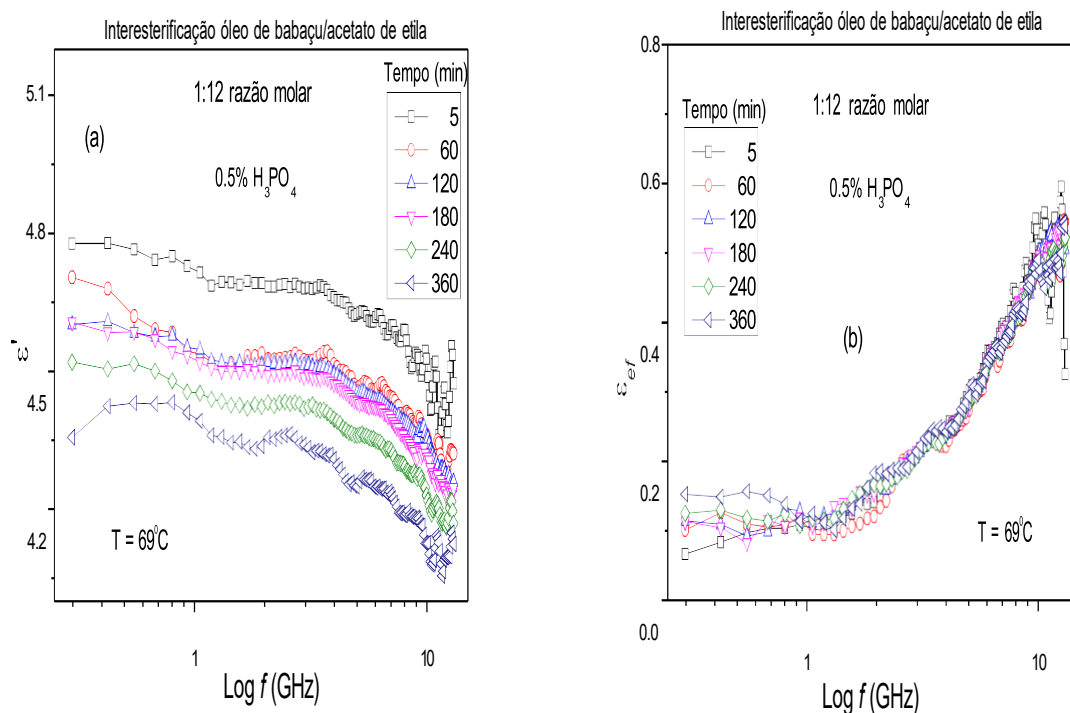


**Figura A8.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:72 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 77 °C.

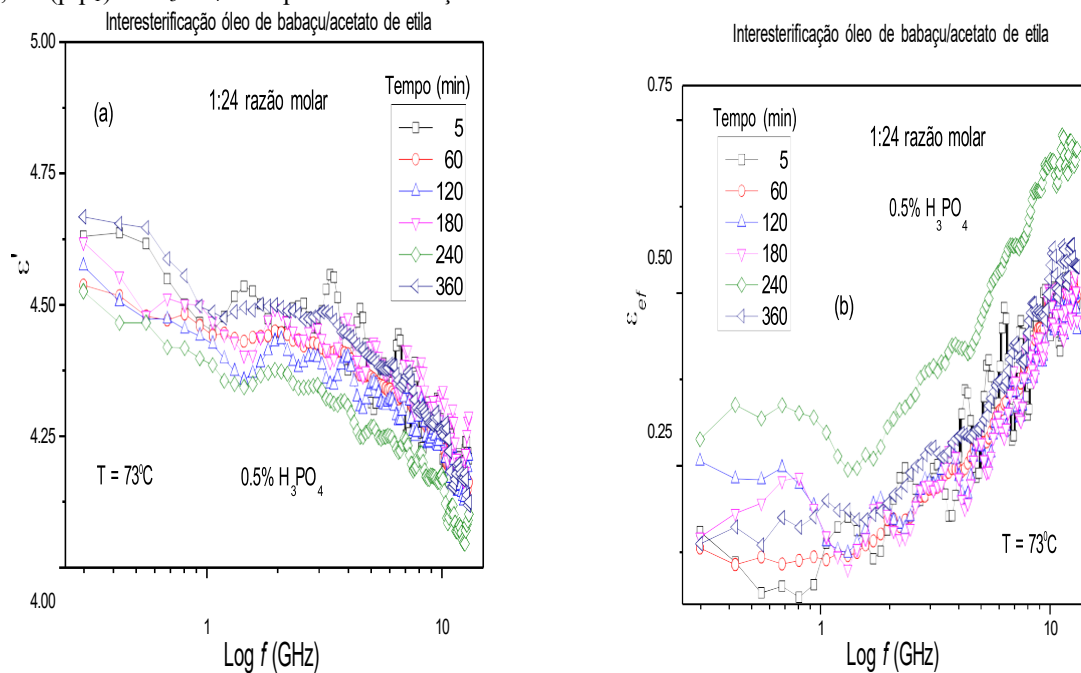


## - Reações com ácido fosfórico

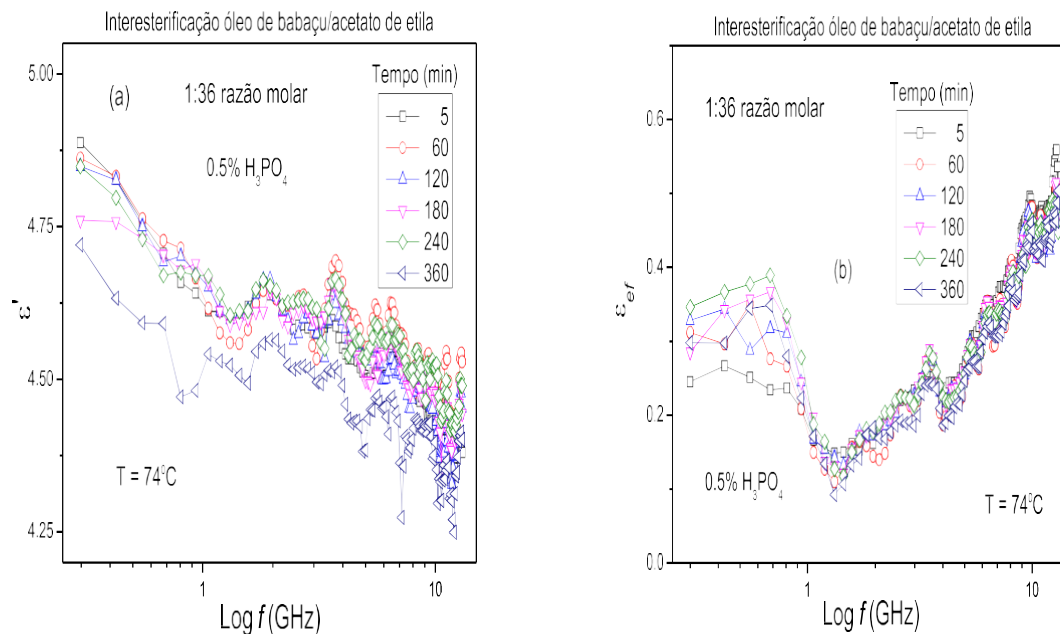
**Figura A9.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:12 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 69 °C.



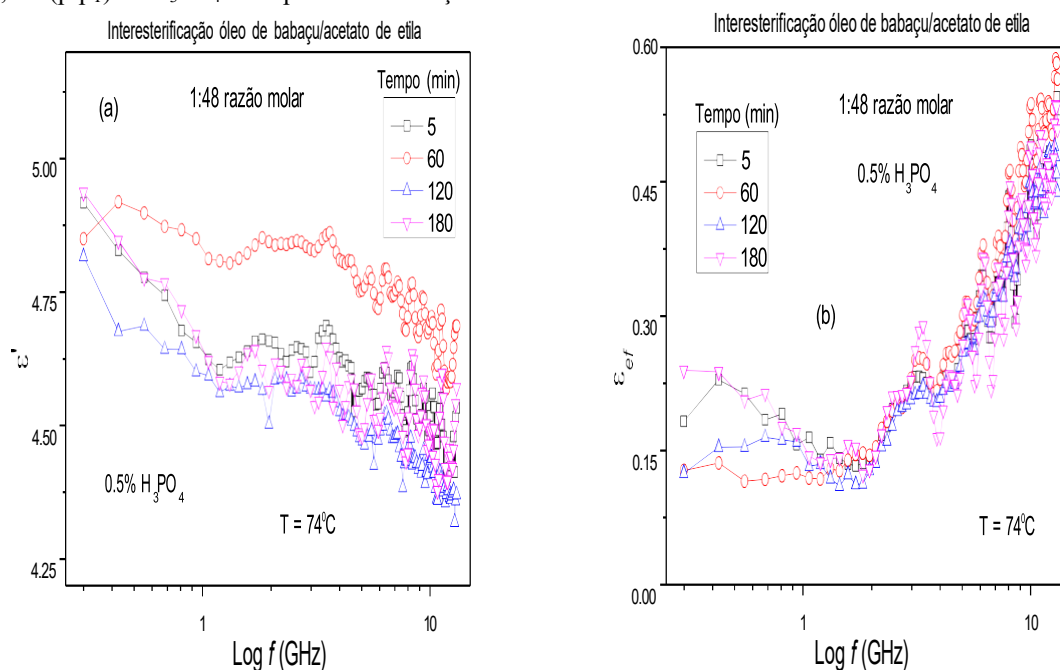
**Figura A10.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:24 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 73 °C.



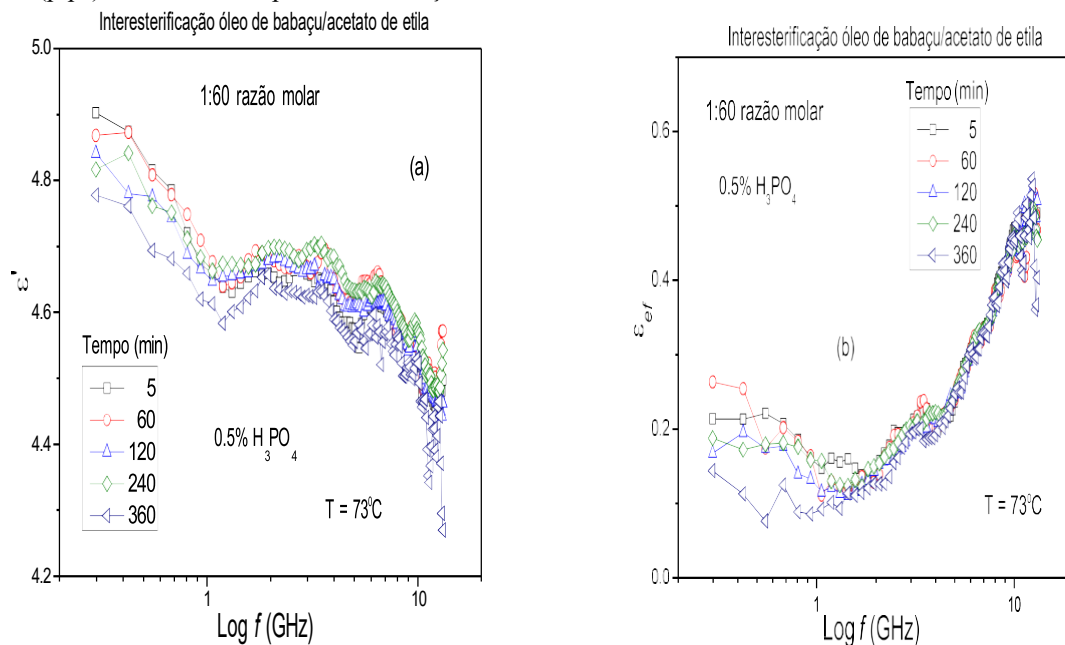
**Figura A11.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:36 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 74 °C.



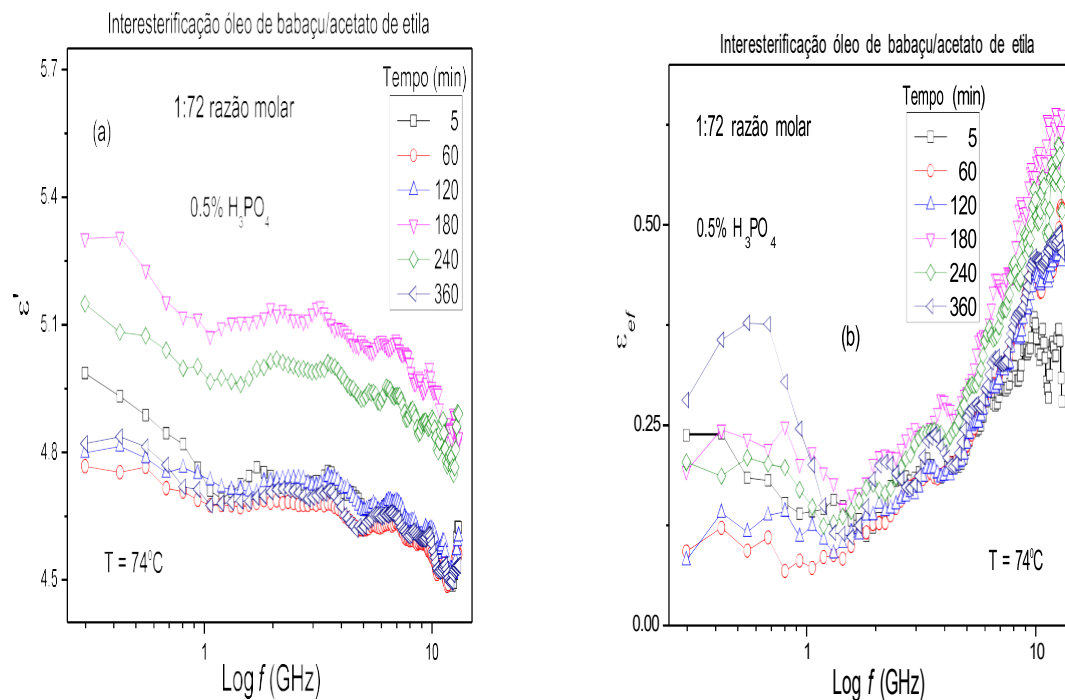
**Figura A12.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:48 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 74 °C.



**Figura A13.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:60 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 73 °C.

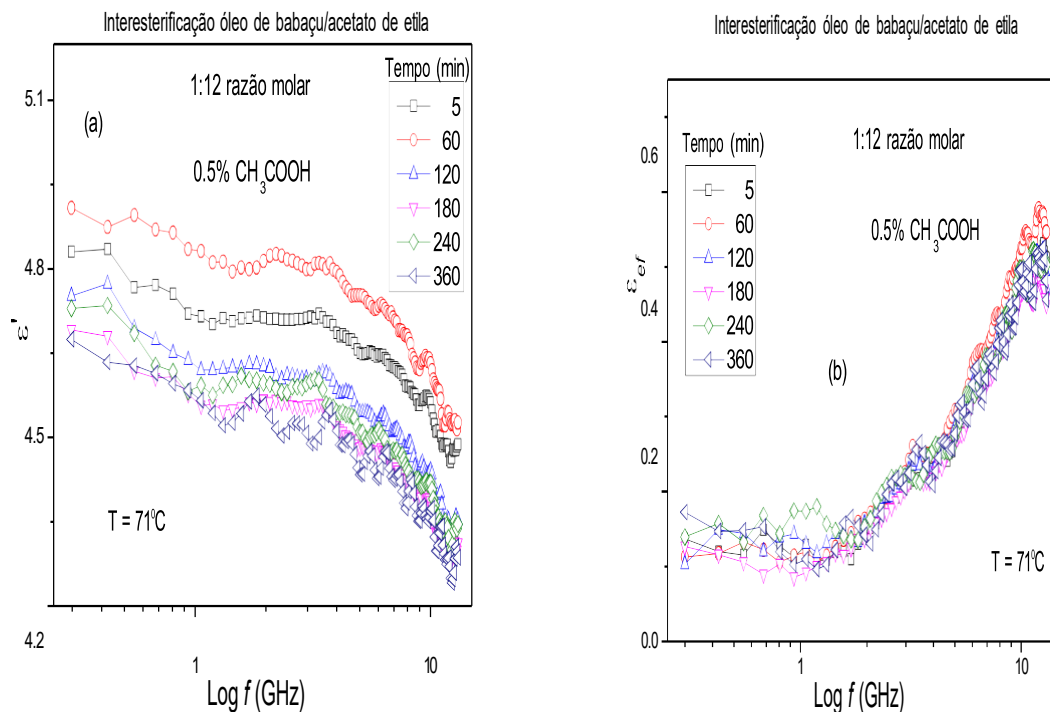


**Figura A14.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:72 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Temperatura de reação: 74 °C.

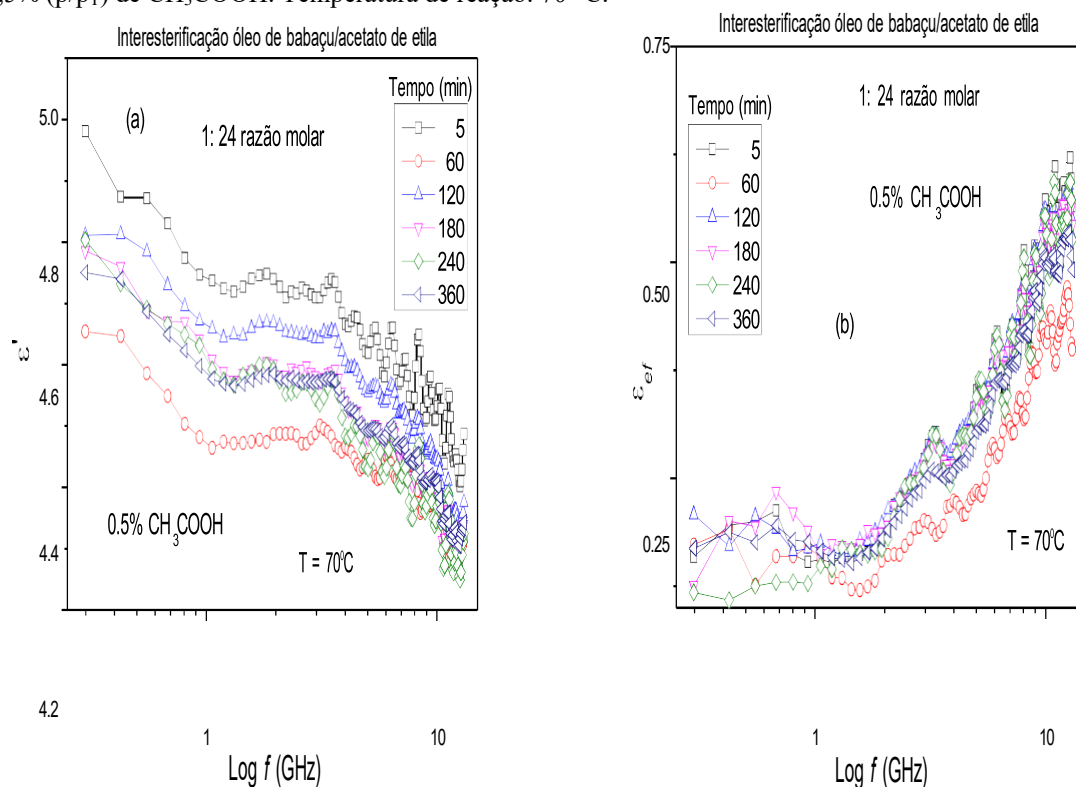


### - Reações com ácido acético

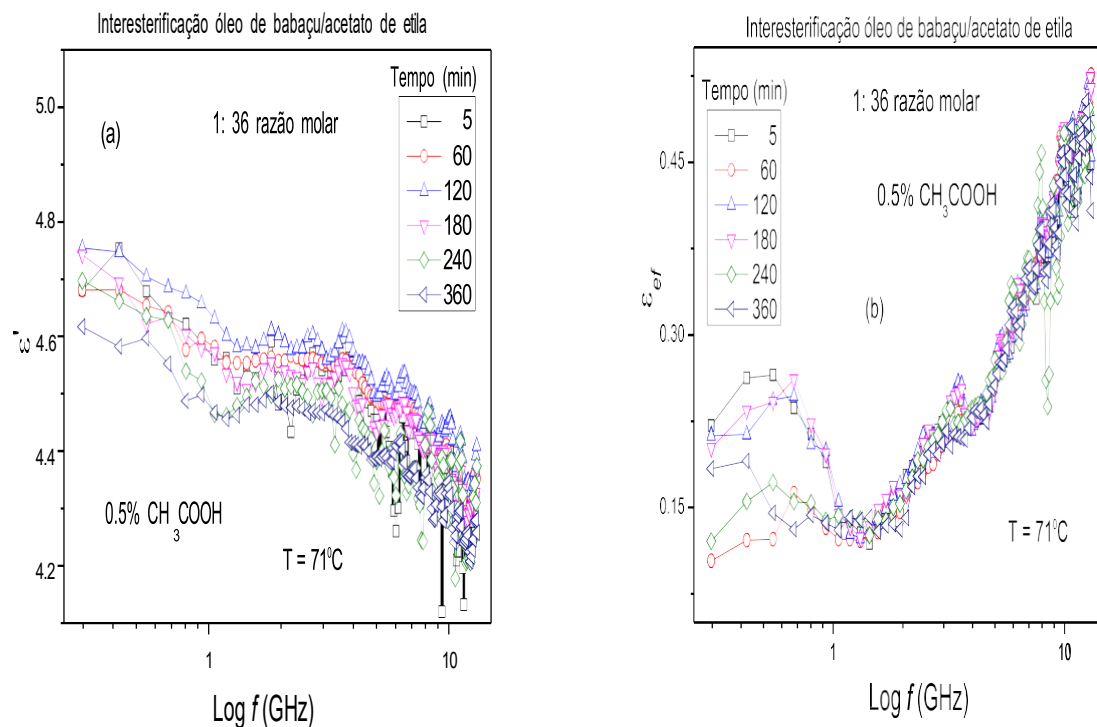
**Figura A15.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:12 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 71 °C.



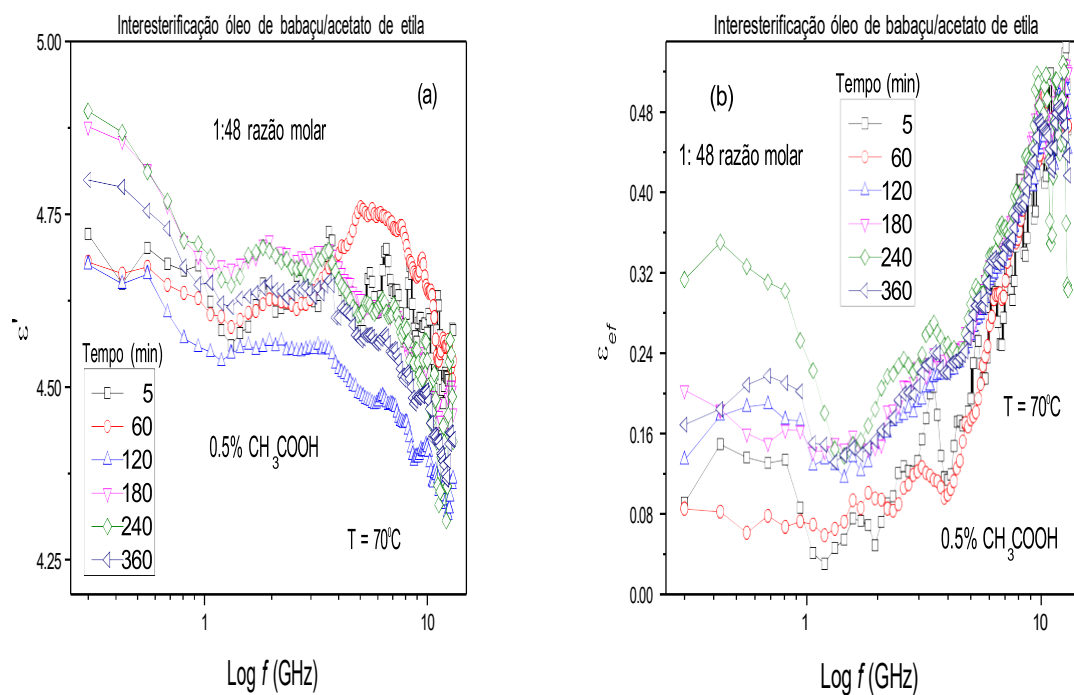
**Figura A16.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:24 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 70 °C.



**Figura A17.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:36 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 71 °C.

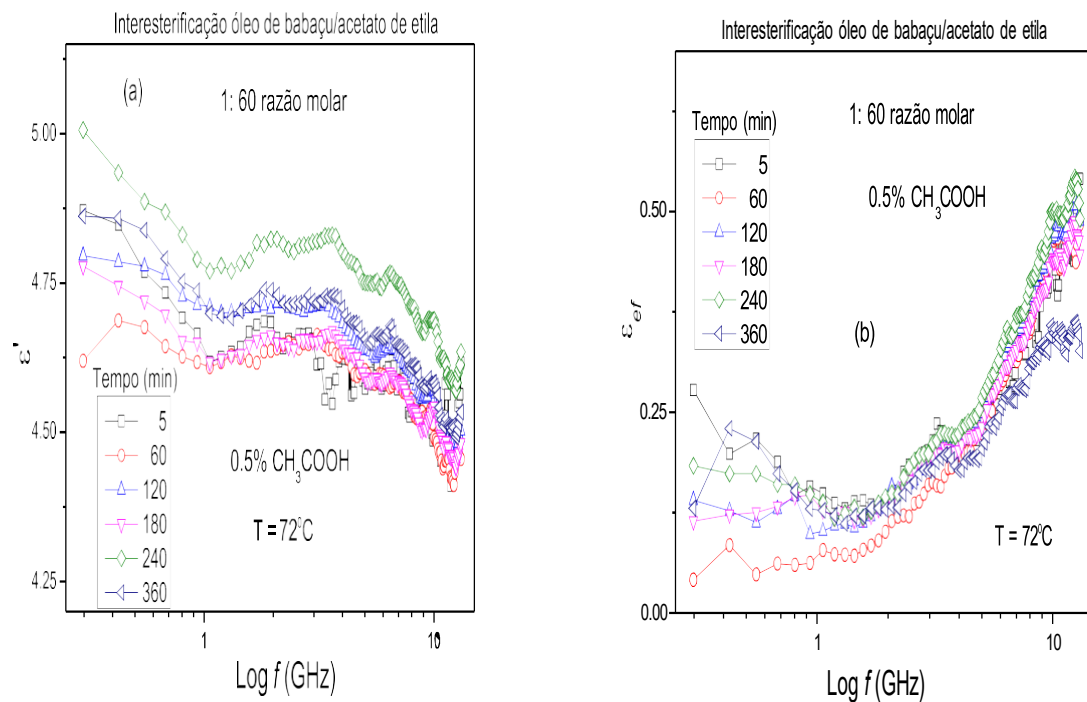


**Figura A18.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:48 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 70 °C.

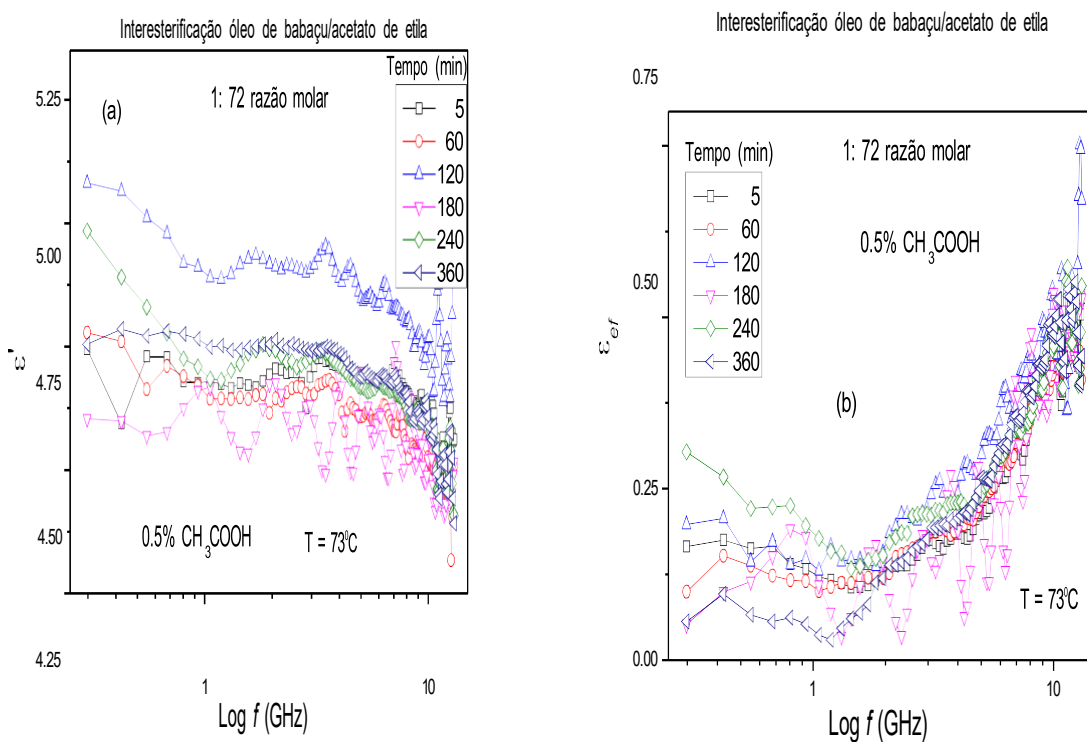




**Figura A19.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:60 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 72 °C.



**Figura A20.** (a) Constante dielétrica e (b) fator de perda, em função da frequência, durante a interesterificação do óleo de babaçu com acetato de etila utilizando razão molar óleo/acetato de 1:72 e 0,5% (p/p<sub>T</sub>) de CH<sub>3</sub>COOH. Temperatura de reação: 73 °C.



**Tabela A1.** Medidas de viscosidades (em cP) durante reações de interesterificação para o as diferentes razões molares entre óleo e acetato de etila. Tempo expresso em minutos. Condições reacionais: ácido sulfúrico a 0,5%, 20,0°C, potência US 320 W.

Razão molar						
<b>Tempo</b>	<b>1:12</b>	<b>1:24</b>	<b>1:36</b>	<b>1:48</b>	<b>1:60</b>	<b>1:72</b>
<b>0</b>	1.59	1.29	1.21	1.13	1.04	1.05
<b>90</b>	1.76	1.29	1.23	1.14	1.03	1.03
<b>180</b>	1.98	1.29	1.21	1.13	1.04	1.05

**Tabela A2.** Medidas de viscosidades (em cP) durante reações de interesterificação para diferentes concentrações de catalisador. Tempo expresso em minutos. Condições reacionais: razão molar de óleo para acetato de etila 1:60, 20 °C, potência US 320 W.

Concentração H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)						
<b>Tempo</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>	<b>2.0</b>	<b>2.5</b>	<b>3.0</b>
<b>0</b>	1.04	1.12	1.13	1.15	1.20	1.21
<b>90</b>	1.04	1.14	1.16	1.16	1.21	1.23
<b>180</b>	1.03	1.14	1.14	1.17	1.23	1.23

**Tabela A3.** Medidas de viscosidades (em cP) durante as reações de interesterificação para as diferentes temperaturas. Tempo expresso em minutos. Condições reacionais: proporção molar de óleo para acetato de etila 1:60, ácido sulfúrico a 2,5%, potência US 200 W.

Temperatura (°C)					
<b>Tempo</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>0</b>	1.18	1.12	1.02	0.97	1.02
<b>90</b>	1.19	1.10	1.05	1.03	1.05
<b>180</b>	1.21	1.10	1.07	1.01	1.07

**Tabela A4.** Viscosidades medidas (em cP) durante reações de interesterificação para os catalisadores empregados. Tempo expresso em minutos. Condições reacionais: proporção molar de óleo para acetato de etila 1:60, catalisador de 2,5%, 50 °C, potência US 200 W.

Catalisador					
<b>Tempo</b>	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	<b>CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
<b>0</b>	0.88	0.93	0.85	0.82	0.94
<b>90</b>	0.90	0.95	0.95	0.91	1.01
<b>180</b>	0.90	0.95	0.96	0.96	0.98

**Tabela A5.** Viscosidades medidas (em cP) durante reações de interesterificação empregando diferentes acetatos. Tempo em minutos. Condições reacionais: proporção molar de óleo para acetato de etila 1:60, 2,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50°C, potência US 200 W.

Acetatos			
<b>Tempo</b>	<b>Metil</b>	<b>Etil</b>	<b>Butil</b>
<b>0</b>	0.90	0.94	1.12
<b>90</b>	0.96	1.01	1.15
<b>180</b>	0.96	0.98	1.16

## ANEXO

<https://doi.org/10.1007/s43153-023-00418-8>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s43153-023-00418-8>

Brazilian Journal of Chemical Engineering  
<https://doi.org/10.1007/s43153-023-00418-8>

ORIGINAL PAPER



## The role of dielectric properties in the microwave glycerol acetylation and gaseous emissions of blended biodiesel

Jonas Miguel Priebe<sup>1,2</sup> · Eduardo G. R. Taques Filho<sup>1</sup> · Evandro L. Dall'Oglio<sup>1</sup> · Leonardo Gomes de Vasconcelos<sup>1</sup> · Letícia Barbosa Ceron<sup>1</sup> · Paulo T. de Sousa Jr.<sup>1</sup> · Flávio Telles<sup>3</sup> · Carlos Alberto Kuhnen<sup>4</sup>

Received: 16 July 2023 / Revised: 10 October 2023 / Accepted: 20 October 2023  
 © The Author(s) under exclusive licence to Associação Brasileira de Engenharia Química 2023

### Abstract

Microwave assisted glycerol acetylation reactions in a monomode pilot reactor were performed in order to obtain glycerol derivatives as potential biodiesel additives. The reactions were carried out with acetic acid and acetic anhydride using sulfuric acid, pyridine and triethylamine as catalysts. The acetylation reactions yielded a mixture of mono, di and triacetin respectively with short irradiation time and high selectivity to triacetin. Pyridine exhibits 100% of selectivity to triacetin in 30 min of microwave heating with 0.88% (w/w<sub>T</sub>) of catalyst concentration. Microwave-heating technology has been demonstrated as an alternative to reach a green chemistry and to this end becomes essential the knowledge of the dielectric properties of the materials involved in microwave heating in order to operate under optimal conditions. Dielectric properties of the pure reagents and during the glycerol acetylation under conventional heating were measured. High loss tangent were obtained for reactions mixtures employing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and triethylamine and dielectric heating is dominated by ionic conductivity whereas with pyridine the dielectric heating of the reaction mixture is governed by dielectric relaxation process. Physical–chemical analysis of blended biodiesel with triacetin show values for viscosity, flash point, water content, density and acid number in accordance with current international standards. Gaseous emissions analyses of blended biodiesel showed significant reduction of CO emission (50%), CO<sub>2</sub> (25%) and 30% reduction in unburned hydrocarbon (UBHC) and 50% of NO<sub>x</sub> emissions. The best values were observed in the samples containing 5 and 10% of triacetin.

✉ Evandro L. Dall'Oglio  
 dalloglio.evandro@gmail.com

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa s/n, Coxipó, Cuiabá, MT CEP 78090-600, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Ensino, IFMT/Campus Cuiabá-Bela Vista, Av. Vereador Juliano da Costa Marques, s/n, Bela Vista Cuiabá, MT CEP 78050-560, Brazil

<sup>3</sup> Laboratório de Motores–UNEMAT, Barra do Bugres, Brazil

<sup>4</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, Florianópolis, SC CEP 88040-970, Brazil

Published online: 27 November 2023

Springer ABEQ Associação Brasileira de Engenharia Química

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240057>

<https://jbcs.sbq.org.br/pdf/2023-0399AR>

## Article

Journal of  
the Brazilian  
Chemical  
Society

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240057>

J. Braz. Chem. Soc. 2024, 35, 9, e-20240057, 1-19  
©2024 Sociedade Brasileira de Química

### Dielectric Properties During Microwave-Induced Interesterification Reactions for Biodiesel and Triacetin Production

Jonas Miguel Priebe,<sup>a,b</sup> Evandro L. Dall'Oglio,<sup>a</sup> Leonardo G. de Vasconcelos,<sup>a</sup>  
Paulo T. de Sousa Jr.,<sup>a</sup> Andressa A. Ramos,<sup>a</sup> Emanuel D. Rodrigues<sup>a</sup> and Carlos Alberto Kuhn<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa s/n, Caxipó, 78090-600 Cuiabá-MT, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Ensino, Instituto Federal Mato Grosso (IFMT), Campus Cuiabá-Bela Vista, Av. Vereador Juliano da Costa Marques, s/n, Bela Vista, 78050-560 Cuiabá-MT, Brazil

<sup>c</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, 88040-970 Florianópolis-SC, Brazil

The microwave-assisted interesterification of babassu oil with methyl, ethyl and butyl acetates was carried out via acid catalysis, using sulfuric, phosphoric, methanesulfonic and acetic acids for the production of biodiesel with triacetin as an additive. Dielectric measurements in the range of 0.3 to 13 GHz of pure reactants and reactions media lead to a clear understanding of the interaction between the medium and microwave irradiation, allowing achieving optimal conditions in terms of microwave power, kind and catalyst concentration, reactant molar ratios, and temperatures. Using ethyl acetate, reactions were carried out at various oil to acetate molar ratio (1:12 to 1:72) using sulfuric acid (0.5% m/m<sub>T</sub>) as a catalyst. For 1:60 molar ratio, the experiments were carried out with 0.5 to 2% m/m<sub>T</sub> sulfuric acid. The kind of catalyst and the applied microwave power to mass ratio were investigated using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. The best catalytic activities were achieved with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. It was found that under microwave or conventional heating the reactivity follows the ethyl→methyl→butyl trend. The best results were achieved using ethyl acetate with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> which yields 91.1% biodiesel and 18.3% triacetin in 120 min under microwave heating while using CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H yields 80.1% biodiesel and 11.2% triacetin.

**Keywords:** interesterification, microwave heating, dielectric properties, triacetin, biodiesel

### Introduction

Nowadays, there is an urgent need to develop green technologies due to the growing climate impact caused by using fossil fuels; this way, renewable resources and their biorefinery concept are promising alternatives to achieve more environmentally friendly methodologies.

Many experimental studies that have been reported aimed at the increase and yield of biodiesel production together with the reduction of reaction time and the use of cheaper raw materials.<sup>1-6</sup> The interesterification process is one of the options to overcome characteristic drawbacks associated with the transesterification process for biodiesel production, such as high costs and generation of low-value products like glycerol.<sup>7,8</sup>

In recent years, some works involving the interesterification of vegetable oils with carboxylate esters have been reported to mainly employ alkaline or acid homogenous catalysis,<sup>9-22</sup> heterogeneous catalysis,<sup>23-29</sup> and supercritical conditions.<sup>30-32</sup> Several heterogeneous catalysts have been used in the interesterification of edible and waste cooking oils such as tin oxide,<sup>25</sup> mesoporous silica (SBA-15-phenyl-SO<sub>3</sub>H and SBA-15-propyl-SO<sub>3</sub>H),<sup>23</sup> ferric sulfate,<sup>24</sup> ion-exchange resin,<sup>26</sup> hydrotalcite<sup>27</sup> and γ-alumina<sup>28</sup> that showed good activity but required longer reaction times and higher temperatures. Alternatively, enzymes (lipases) have also been shown to be efficient and refractory to reaction contaminants, but the relatively expensive costs combined with slower kinetics make the use of enzymes less promising.<sup>33</sup>

The works above mentioned were carried out using conventional heating and therefore present the flaws inherent to such a procedure, for example, high temperatures

\*e-mail: [dalloglio.evandro@gmail.com](mailto:dalloglio.evandro@gmail.com)

Editor handled this article: Rodrigo A. A. Muñoz (Associate)



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.



<https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.110028>

[www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270124003660?via%3Dihub](http://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270124003660?via%3Dihub)

Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 205 (2024) 110028



Contents lists available at ScienceDirect

## Chemical Engineering and Processing - Process Intensification

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cep](http://www.elsevier.com/locate/cep)



### Ultrasound assisted interesterification of babassu oil with acetates using acid catalysts for biodiesel and triacetin production

Jonas Miguel Priebe<sup>a,b</sup>, Evandro L. Dall'Oglio<sup>a,\*</sup>, Leonardo Gomes de Vasconcelos<sup>a</sup>,  
Paulo T. de Sousa Jr.<sup>a</sup>, Andressa Alves Ramos<sup>a</sup>, Emily Cristina O. da Silva<sup>a</sup>,  
Carlos Alberto Kuhn<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química - Universidade Federal do Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa s/n, Coxipó, Cuiabá - MT, CEP/78090-600, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Ensino - IFMT/Campus Cuiabá-Bela Vista, Av. Vereador Juliano da Costa Marques, s/n, Bela Vista Cuiabá - MT, CEP 78050-560, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Física - Universidade Federal do Santa Catarina; Campus Universitário Trindade Florianópolis-SC, CEP 88040-970, Brazil

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Interesterification  
Ultrasound  
Triacetin  
Biodiesel

#### ABSTRACT

The ultrasound-assisted (US) interesterification of babassu oil with methyl, ethyl and butyl acetates was carried out via acid catalysis for biodiesel production with triacetin as an additive and therefore filling the gap in the field of US induced interesterification reactions. The scanning for the best catalyst was performed using sulfuric, methanesulfonic, p-toluenesulfonic, phosphoric and acetic acids. In order to achieve optimal conditions reactions varied in terms of reactant molar ratio, type and concentration of catalyst, temperature (20 to 50 °C) and ultrasonic energy (120 to 320 W). Using ethyl acetate, reactions were carried out at various molar ratios of oil to acetate (1:1.2 to 1:7.2) using sulfuric acid (0.5 % w/w<sub>T</sub>). The 1:60 experiments were carried out with sulfuric acid concentrations ranging from 0.5 % to 3 % (w/w<sub>T</sub>). The best catalytic activity was sought using the acids at a concentration of 2.5 %, with 200 W and 1:60. The best catalytic activities were achieved with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> followed by CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H and CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H and the reactivity follows the ethyl→methyl→butyl trend. The best results were achieved using ethyl acetate with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yielding 95.4 % biodiesel plus triacetin with a content of 17.6 % of triacetin in 180 min, which represents an intensification of 25.4 % compared to conventional heating.

#### 1. Introduction

Recently, the climate impact caused by the use of fossil fuels has become increasingly severe, leading serious adversities for populations in the most different regions of the world. In fact, petroleum based products creates substantial pollution problems all around the world and many different ways are being explored currently to find new synthetic routes for environmentally friendly alternatives fuels such a biodiesel [1,2]. In this regard, the total or partial replacement of fossil fuels by biofuels is essential in order to meet climate goals, since the reduction in emissions of noxious gaseous and harmful particulate emissions with the addition of additives to biodiesel has already been proven, therefore minimizing the adverse health effects of fossil fuels as well as reducing environmental degradation and global warming [1-3]. Furthermore, biodiesel represents a renewable energy source that enables non-toxic, biodegradable production with a high cetane number and low flash point, without requiring engine modifications [3]. Transesterification

reactions for biodiesel production also yield glycerol in quantities up of to 10 % (based on the oil mass) of biodiesel obtained. Consequently, the biodiesel industry generates a huge amount of low-value products like glycerol [2].

Therefore, it is vital for sustainability to find a meaningful purpose for the large quantities of glycerol produced [4]. As an effort to find new and economical ways to utilize crude glycerol, recent works report glycerol on acetylation and ketalization reactions to obtain biodiesel additives [5-9].

Another more promising alternative approach for biodiesel production is interesterification, where the alcohol (typically methanol) in transesterification is replaced by an ester (e.g., methyl acetate). Indeed, interesterification process is an approach that avoids characteristic drawbacks associated with the transesterification process for biodiesel production, such as costs and the formation of low-value by-products like glycerol. In recent years the interesterification of edible oils or waste cooking oils (WCO) has been studied as a promising alternative to the

\* Corresponding author.

E-mail address: [dalloglio.evandro@gmail.com](mailto:dalloglio.evandro@gmail.com) (E.L. Dall'Oglio).

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.110028>

Received 22 July 2024; Received in revised form 9 October 2024; Accepted 13 October 2024

Available online 15 October 2024

0255-2701/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.