

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE BIODIESEL EM REATOR MICRO-ONDAS
USANDO LÍQUIDO IÔNICO**

Autor: Márcio Antônio Zago

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Prof^a. Sílvia Maria da Silva Egues, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MAIO DE 2010

SÍNTESE DE BIODIESEL EM REATOR MICRO-ONDAS
USANDO LÍQUIDO IÔNICO

Márcio Antônio Zago

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Cláudio Dariva, D. Sc.

Sílvia Maria da Silva Egues, D. Sc.

Montserrat Fortuny Heredia, D. Sc.

Heiddy Marquez Alvarez, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL
MAIO DE 2010

Z18s Zago, Márcio Antônio.

Síntese de biodiesel em reator micro-ondas usando líquido iônico / Márcio Antônio Zago; Orientadores: Cláudio Dariva, Sílvia Maria da Silva Egues. – Aracaju, 2010.

88 p :il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) – Universidade Tiradentes, 2010.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Micro-ondas. 4. Líquido iônico. I Dariva, Cláudio (orient.). II. Egues, Sílvia (orient^a.) III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 662.756

A minha esposa Luciana e a minha filha Mariana

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu força e coragem para atingir este objetivo em minha vida.

A minha querida mãe Suzana pelas orações de longe para tudo dar certo.

A todos os meus doze irmãos, cunhados(as) e sobrinhos, pela torcida.

Em especial à minha esposa Luciana, que passou junto comigo alguns dos momentos mais difíceis das nossas vidas para a realização deste sonho, sempre incentivando a busca de mais conhecimentos e maiores possibilidades de crescer na vida, te amo e te agradecerei por isso até o fim da minha vida.

A minha linda filha Mariana, pelos sorrisos e abraços apertados nos dias em que chegava de Aracaju, cansado de tanto trabalho e empenho para que tudo desse certo na faculdade, Mari você é tudo na vida do papai, te amo.

A todos meus amigos e colegas do mestrado, em especial ao Eduardo e César, pelas longas conversas e ajudas nas horas mais difíceis, vocês são pessoas muito especiais.

Ao Guga e a tia Márcia que me acolheram como um filho dentro de sua casa, onde me deram total apoio aos meus estudos na fase final do meu trabalho, devo muitos agradecimentos a estas duas pessoas.

A dona Eunice, por toda a força também prestada e pela consideração de ser um segundo filho e um bom companheiro e conselheiro para o Dudu, fico muito orgulhoso disso.

Aos amigos dos Laboratórios de Petróleo e Termodinâmica que me deram uma grande ajuda, não vou citar nomes pra não ser injusto, caso esqueça alguém, vocês foram demais.

Aos meus orientadores, Dariva e Sílvia, que foram exemplos de orientação e sabedoria, sempre me ajudando nos momentos de dificuldades e compreendendo as minhas limitações quanto à logística de morar em outra cidade, sei que também já passaram muito aperto e por isso valorizo muito vocês, espero poder manter esta amizade por muito tempo.

Aos professores. Alexandre e a Montserrat, que estiveram sempre presentes durante todas as etapas da graduação, do mestrado e dos experimentos, eu tenho uma grande admiração por vocês, pessoal e profissionalmente.

A todos os professores do mestrado que, direta ou indiretamente, contribuíram com meu aprendizado e preparação para concluir o mestrado.

A todos os novos integrantes do NUESC, façam deste núcleo uma referência nacional e aproveitem todos esta estrutura fantástica para o crescimento profissional de todos vocês.

A CAPES, pela bolsa concedida, pois só assim tive a oportunidade de me manter em Aracaju e realizar mais este sonho.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração e conclusão deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE BIODIESEL VIA MICRO-ONDAS USANDO LÍQUIDO IÔNICO

Márcio Antônio Zago

A produção de biodiesel hoje no Brasil vem sendo realizada principalmente por meio da reação de transesterificação, método este incentivado inclusive pelo Governo Federal. Este método, tradicionalmente, emprega aquecimento convencional e catálise homogênea. No entanto, novas tecnologias vêm sendo estudadas no intuito de desenvolver processos mais compactos, eficientes e com menor impacto ambiental. O presente trabalho tem como objetivo investigar o emprego da irradiação micro-ondas e o uso de líquidos iônicos como catalisadores da reação de transesterificação de óleo de soja. Os experimentos foram realizados em unidades de síntese com aquecimento convencional e unidades de síntese assistida por micro-ondas do tipo multimodo (Synthos 3000 da Anton-Par) e monomodo (Discover da CEM). Foram investigadas a influência da temperatura (65 a 140°C), razão molar álcool/óleo (3, 6, 10 e 15), do tipo de álcool (etanol e metanol), concentração de líquido iônico de característica ácida (BMIM hidrogeno sulfato) e os de característica básica (BMIM acetato) e do tempo de reação (até 120 min) sobre a conversão da reação de transesterificação de óleo de soja, a qual era determinada por cromatografia gasosa. Como resultados, o trabalho apresenta as investigações dos equipamentos utilizados e testes essenciais para melhor entendimento do processo de agitação necessária nestes reatores. As melhores condições reacionais indicaram conversões de até cerca de 80% empregando BMIM Acetato, com temperatura de 120°C em 40 minutos de reação e com concentração de catalisador de 100%, em modo Dinâmico, e 67% em 30 minutos com apenas 10% de catalisador, em modo Potência Fixa sem controle de temperatura.

Palavras-chave: Biodiesel; Transesterificação; Micro-ondas; Líquido Iônico.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

BIODIESEL SYNTHESIS SAW MICROWAVES USING IONIC LIQUIDS

Márcio Antônio Zago

The production of biodiesel today in Brazil comes being carried through mainly by means of the transesterificação reaction, method this also stimulated for the Federal Government. This method, traditionally, uses conventional heating and homogeneous catalysis. However, new technologies come being studied in intention to develop more compact, efficient processes and with lesser ambient impact. The present work has as objective to investigate the job of the irradiation microwaves and the use of ionic liquids as catalytic of the reaction of transesterificação of soy oil. The experiments had been carried through in units of synthesis with conventional heating and units of synthesis attended for microwaves of the type multiway (Synthos 3000 of ANTON PAAR) and monoway (Discover of the CEM). The influence of the temperature (65 140°C), molar reason had been investigated alcohol/oil (3, 6, 10 and 15), of the type of alcohol (etanol and methanol), concentration of ionic liquid of acid characteristic (BMIM hydrogen sulfate) and of basic characteristic (BMIM acetate) and of the time of reaction (up to 120 min) on the conversion of the reaction of transesterificação of soy oil, which was definitive for gaseous chromatography. As results, the work presents the essential inquiries of the used equipment and tests for better agreement of the process of necessary agitation in these reactors. The best reaction conditions had indicated conversions of until about 80% having used BMIM Acetate, with temperature of 120°C in 40 minutes of reaction and with concentration of 100% catalyser, in Dynamic way, and 67% in 30 minutes with only 10% of catalyser, in way Fixed Power without temperature control.

Keywords: biodiesel; transesterification; microwave; ionic Liquids

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Biodiesel.....	6
2.2. Processos de Produção	13
2.3. Reator Micro-ondas.....	18
2.4. Líquidos Iônicos	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1. Materiais.....	33
3.2. Unidades Experimentais	34
3.2.1. Aquecimento Convencional	35
3.2.2. Reator Micro-ondas Multimodo	36
3.2.3. Reator Micro-ondas Monomodo.....	38
3.3. Preparo das Amostras.....	41
3.4. Análise da Conversão em Ésteres por Cromatografia Gasosa	42
4. RESULTADOS	44
4.1. Reações em Baixa Temperatura no Reator Convencional	44
4.2. Reator Micro-ondas Multimodo	47
4.2.2. Condições Mínimas de Agitação.....	50
4.2.3. Reações em Altas Temperaturas no Micro-ondas Multimodo.....	52
4.3. Utilização do Reator Micro-ondas Monomodo	53
4.3.1. Reações em Baixa Temperatura em Micro-ondas Monomodo	55
4.3.2. Reações em Alta Temperatura em Micro-ondas Monomodo.....	56
4.3.3. Efeitos da Variação da Concentração.....	57
4.3.4. Efeitos do Tempo de Reação.....	58
4.3.5. Efeitos dos Tipos de Álcool.....	59
4.3.6. Efeitos da Temperatura.....	60
4.3.7. Efeito dos Modos de Trabalho do Reator Monomodo.....	61
4. CONCLUSÕES	64
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Matriz Energética Brasileira – 2006/2007.....	6
Figura 2: Inserção dos biocombustíveis na matriz energética brasileira	8
Figura 3: Distribuição das plantas de biodiesel no Brasil	10
Figura 4: Capacidade Nominal autorizada e produção anual.....	11
Figura 5: Redução da emissão de gases de efeito estufa por biodiesel B100.	11
Figura 6: Produtos mais utilizados para a fabricação de biodiesel no cenário brasileiro de Janeiro de 2009 a Fevereiro de 2010.	12
Figura 7: Reação de transesterificação para produção do biodiesel.	14
Figura 8: Fluxograma do processo de produção do biodiesel através da rota de transesterificação com catálise básica homogênea.	14
Figura 9: Mecanismo da transesterificação catalisada por base	16
Figura 10: Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.	17
Figura 11: Representação esquemática do funcionamento das micro-ondas.....	19
Figura 12: A) Forno Monomodo; B) Forno Multimodo	20
Figura 13: Perfil da temperatura depois de 60 segundos irradiado por micro-ondas comparado com o aquecimento convencional. Temperatura em kelvin.....	21
Figura 14: Representação da polarização das moléculas	21
Figura 15: Curvas comparativas de aquecimento convencional e micro-ondas.....	23
Figura 16: Evolução do número de publicações e patentes sobre líquidos.....	26
Figura 17: Exemplos da funcionalidade dos cátions dos líquidos iônicos.	27
Figura 18: Exemplos de cátions formadores de líquidos iônicos.....	28
Figura 19: Exemplos de ânions formadores de líquidos iônicos.....	28
Figura 20: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados.....	34
Figura 21: Sistema utilizado nas reações com aquecimento convencional.....	35
Figura 22: Reator micro-ondas Synthos 3000 modificado.....	37
Figura 23: Adaptações realizadas na capsula de suporte e na capa externa do rotor para acompanhamento visual das reações.....	38
Figura 24: Micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo Discover com detalhes da cavidade única que recebe a emissão das ondas.	39
Figura 25: Cromatógrafo gasoso - Marca VARIAN modelo CP- 3800.....	42
Figura 26: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO ₄ com metanol e etanol a 65°C e 75°C, respectivamente.	45

Figura 27: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO ₄ com metanol a 70° C.	45
Figura 28: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando H ₂ SO ₄ na concentração de 3% com metanol a 70° C.	46
Figura 29: Aquecimento micro-ondas multimodo utilizando H ₂ SO ₄ (3%), [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO ₄ (1:1) com metanol a 70°C.	47
Figura 30: Cortes da capa externa do rotor e na cápsula de suporte do reator.	48
Figura 31: Detalhe do corte da cápsula de suporte e a evidência da falta homogeneização dos reagentes no meio reacional.	49
Figura 32: Ilustração dos pontos onde ocorre a ação do agitador magnético dentro da cavidade da unidade de síntese assistida por micro-ondas da Anton Paar.	49
Figura 33: Teste da separação de fases de misturas reacionais para diferentes tipos de misturas e tempos de repouso distintos.	51
Figura 34: Curvas de conversões para reações de esterificação utilizando H ₂ SO ₄ e [BMIM] HSO ₄ em concentrações de 5,1 μmol g ⁻¹	52
Figura 35: Conversões de reações de transesterificação utilizando H ₂ SO ₄ , [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO ₄ , com metanol a 120°C.	53
Figura 36: Habitáculo do frasco no reator monomodo com único ponto de agitação e sete pontos de emissão de ondas centralizados.	54
Figura 37: Frasco de 35 mL utilizado para as reações no micro-ondas monomodo.	55
Figura 38: Misturas reacionais ilustrando as diferenças das temperaturas e método de aquecimento do reator.	56
Figura 39: Diferentes concentrações de catalisador [BMIM] Acetato para 10 minutos de reações de transesterificação utilizando metanol a 120°C no modo Dinâmico.	58
Figura 40: Curva cinética para reator monomodo com alta temperatura (120°C), metanol e concentração de [BMIM] Acetato de 1:1.	59
Figura 41: Dados de conversão para diferentes razões molares (6:1, 10:1 e 15:1) para metanol e Etanol, em 30 minutos de reação a 120°C.	60
Figura 42: Imagem das amostras escurecidas (nº 29) como indicativo de degradação por excesso de catalisador em alta temperatura.	61
Figura 43: Dados indicativos de degradação com a utilização de catalisador em excesso (2:1) utilizando o mesmo álcool metanol com tempo de 10 minutos.	61

Figura 44: Ilustrações da variação de emissão de potência do reator monomodo para os diferentes modos de trabalho: Dinâmico, Potência Fixa e Potência Fixa sem controle de temperatura.62

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e de dissipação de algumas substâncias (25° C e 3GHz).	22
Tabela 2: Constantes dielétricas de tipos de óleos utilizados para a produção de biodiesel.	22
Tabela 3: Condições experimentais para reações de metanólise de óleos vegetais via catálise homogênea básica conduzidas com excesso de metanol com aquecimento micro-ondas (MO) e convencional (CN).	23
Tabela 4: Comparação entre algumas propriedades combustíveis do biodiesel de semente de algodão, produzido em reator convencional e micro-ondas.	24
Tabela 5: Constantes dielétricas de líquidos iônicos de base imidazólio (25°C).. . . .	29
Tabela 6: Propriedades dos líquidos iônicos fornecidas pelo fabricante.	34
Tabela 7: Descrição dos comportamentos da mistura reacional álcool:óleo (Razão molar 6:1) em função de distintas rotações em agitador magnético a temperatura ambiente.	50
Tabela 8: Experimentos realizados a baixa temperatura e excesso de catalisador. .	55
Tabela 9: Experimentos iniciais realizados em alta temperatura.	56
Tabela 10: Experimentos realizados com a variação dos tempos e de concentrações	57
Tabela 11: Experimentos realizados alta temperatura (120°C) com variação de tempo entre 3 e 60 minutos.	58
Tabela 12: Experimentos realizados com álcool metanol e etanol em razões molares de 6:1, 10:1 e 15:1, com tempo de 30 minutos e concentração de 1:1 (LI/óleo)	59
Tabela 13: Experimentos realizados em faixas diferentes de temperatura, entre 100 e 140°C, com duas concentrações de catalisador, 2:1 e 1:1 (LI/óleo)	60
Tabela 14: Comparação entre os diferentes métodos de funcionamento.	62

1. Introdução

Após a revolução industrial, o grande aumento da população e da migração do homem do campo para a cidade em busca de melhores condições de vida e de bem estar, fez com que se tornasse cada vez mais freqüente a criação de máquinas que substituíssem o trabalho humano e aumentassem a produção de forma expressiva, pois a manufatura dos produtos já não supria mais a demanda dos mercados. Paralelamente se inicia a nova era de desenvolvimento de combustíveis para funcionamento destas máquinas.

No início, o vapor era a tecnologia mais utilizada, pois apenas com o aquecimento da água com o fogo, processo já dominado pelo homem, era possível fazer a movimentação de pistões e com isso fazer girar engrenagens para movimentar as máquinas. A aplicação mais bem sucedida desta técnica eram as locomotivas, que passaram a ser o meio de transporte mais utilizado tanto para o transporte de passageiros como para o transporte de cargas.

O desenvolvimento do motor a combustão se dá em meados do século XIX com um modelo que usava óleo de amendoim como combustível. Porém, como o petróleo naquela época era abundante, estes motores passaram a ser movidos pelo petróleo filtrado e passavam a ter o nome de motor Diesel. Hoje quando observamos a matriz energética mundial o petróleo é a principal matéria-prima e, assim, todo o desenvolvimento gira em torno dele, tanto que na década de 70 com a crise do petróleo, a economia mundial foi afetada drasticamente. Paralelamente, no Brasil iniciou-se os incentivos ao programa de combustíveis alternativos, onde a evolução do PRO-ÁLCOOL foi notória, embora com o retorno da hegemonia do petróleo o programa tenha sido relevado a segundo plano.

Como o petróleo é um combustível de origem fóssil e formado lentamente pela natureza, levanta-se uma série de polêmicas em torno de sua escassez e da degradação gerada nos processos de exploração e produção, que são altamente impactantes (MELO JÚNIOR, 2008). Com relação à escassez podemos citar o Pico de Hubbert, que estima que a produção de petróleo segue uma distribuição normal e que, mantendo o atual ritmo de produção, em 40 anos ainda teremos petróleo

suficiente para nosso consumo. Neste ponto será atingido o ápice da curva e iniciado o declínio da produção, obrigando a utilização de combustíveis alternativos (ROSA e GOMES, 2004).

Contudo, se levarmos em consideração o crescimento da economia mundial e o crescimento da população, este período pode ser ainda menor. O problema é que ainda não temos nenhuma tecnologia já desenvolvida e estabelecida no mercado para suprir esta necessidade. A preocupação levantada por estes estudos exige investimentos para o desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis, colocando os Biocombustíveis no centro das atenções novamente. Além do álcool produzido da cana-de-açúcar, que já está estabelecido na matriz de combustíveis do Brasil, a produção do Biodiesel vem se destacando pela sua diversidade de matérias-primas e facilidade de produção.

Dentre as várias espécies vegetais do Brasil, das quais se pode produzir biodiesel, destacam-se a mamona, o dendê (palma), o girassol, o babaçu, o amendoim, o pinhão manso e a soja. Estas espécies podem ser aproveitadas de acordo com a regionalização da produção de cada uma, facilitando ainda mais os processos de produção. É importante salientar que os biocombustíveis no Brasil podem contribuir com questões sociais, agregando a agricultura familiar como fornecedora de matéria-prima. Outra fonte de matéria potencial para produção de Biocombustíveis no país consiste nos óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial (VILAS, 2005).

Segundo Meher *et al.* (2006), “biodiesel é um éster mono-álquil éster de cadeia longa derivado de ácidos graxos oriundos de fontes renováveis, provenientes de óleos vegetais ou gordura animal, utilizado em motores de ignição por compressão”. Pode ser obtido por diferentes processos, tais como craqueamento, esterificação ou transesterificação. A reação pode ocorrer na presença ou não de um catalisador, seja ele homogêneo ou heterogêneo.

O processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com álcool de baixo peso molecular, catalisada por catalisadores homogêneos básicos. Este processo apresenta diversos atrativos, tais como o baixo custo da etapa de reação, as condições reacionais brandas e a simplicidade dos equipamentos (MA e HANNA, 1999). Porém, uma série de

inconvenientes acompanha este processo, como a necessidade de especificação da matéria-prima, possibilidade de saponificação e dificuldades na separação da mistura reacional após a reação (VAN GERPEN, 2005). Neste contexto, existe a real necessidade do desenvolvimento de processos mais eficazes e de menor impacto ambiental.

Um processo alternativo para produção de biodiesel, foco de estudos recentes, baseia-se no uso de irradiação micro-ondas. A literatura indica algumas vantagens, tais como facilidade de operação, economia de energia, tempos de processamento reduzidos, aquecimento extremamente rápido e menor relação álcool/óleo (LEADBEATER e STENCEL, 2006).

Alguns trabalhos já têm tratado da transesterificação em micro-ondas com excelentes rendimentos (>90%) e impressionantes níveis de pureza (>99%), sem precisar atingir temperaturas tão altas e com tempos de reação muito reduzidos (HERNANDO *et al.*, 2007; AZCAN e DANISMAN, 2007). Outros autores já utilizam catalisadores suportados aumentando ainda mais a reatividade do sistema, alguns utilizam suportes sólidos (PERIN *et al.*, 2008) ou suportes líquidos como é o caso dos líquidos iônicos (XIAO *et al.*, 2007), ou até mesmo combinados (ARFAN e BAZUREAU, 2005)

Os líquidos iônicos são uma classe de fluidos inovadores na química, com um grande e ainda pouco explorado potencial em processos de síntese e de separação. Basicamente, os líquidos iônicos são sais com um ponto de fusão baixo o suficiente para serem líquidos a temperatura ambiente, com pressões de vapor extremamente baixas e uma estrutura química altamente assimétrica, contendo em sua estrutura ânions e cátions orgânicos e/ou inorgânicos. Estes compostos são líquidos porque seus íons, embora se atraiam, são relativamente grandes e com cargas deslocalizadas (BRENNECKE e MAGINN, 2001).

Os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial de serem “solventes projetados”, ou seja, com uma manipulação eficiente de ânions e cátions podem ser sintetizados líquidos iônicos com diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (HUDDLESTON *et al.*, 2001; BLANCHARD e BRENNECKE, 2001). Os líquidos iônicos têm elevada estabilidade térmica e química, o que permite a reciclagem dos mesmos.

Poucos trabalhos foram realizados ainda utilizando os líquidos iônicos como catalisadores, para a produção de biodiesel, Lapis *et al.* (2008) promoveram a reação de transesterificação do óleo de soja com aquecimento convencional em um sistema catalítico ácido e básico suportado em líquidos iônicos. Além de altas conversões (99%) eles também identificaram que é possível recuperar o álcool solvente por 3 ou 6 vezes. DaSilveira Neto *et al.* (2007) também utilizaram um complexo catalítico imobilizado em líquido iônico (BMI.InCl₄), em suas conclusões, sugerem ainda mais estudos sobre o desenvolvimento de novas condições catalíticas utilizando os líquidos iônicos nos processos de produção de biodiesel.

Ruzich e Bassi (2010) produziram biodiesel utilizando lipase, como catalisador, em reator de vidro com jaqueta cônica e o líquido iônico ([BMIM] PF₆) foi utilizado neste caso como co-solvente e ajudou a impedir a desativação e melhorar a atividade e a estabilidade do catalisador lipase. Leung *et al.* (2010) fizeram um dos últimos trabalhos de revisão da literatura para reações de transesterificação para a produção de biodiesel, que entre outras informações relatam muitos trabalhos com os mais variados tipos de catalisadores, mas ainda não havia nada relacionado com o uso de líquidos iônicos como catalisadores.

Como a utilização dos líquidos iônicos tem sido bem expressivas, nas mais diversas áreas de aplicação, mas não ainda como catalisadores em reações de transesterificação, pretende-se neste trabalho investigar, de “forma inédita”, a utilização de líquidos iônicos como catalisadores ácidos ou básicos combinado com a irradiação micro-ondas para a produção de biodiesel.

Então esta dissertação tem como objetivo principal investigar a reação de transesterificação de óleo de soja em reator micro-ondas, empregando os líquidos iônicos como catalisadores ácidos e básicos. Para alcançar esta meta geral, os seguintes objetivos específicos foram traçados para o trabalho:

- Desenvolvimento de um procedimento experimental adequado para conduzir reações de transesterificação de óleo de soja, empregando irradiação micro-ondas;
- Avaliar o efeito da catálise homogênea (ácida ou básica) sobre a conversão da reação de transesterificação;

- Avaliar o efeito dos líquidos iônicos como catalisadores e solventes na conversão da reação de transesterificação de óleo de soja;
- Investigar o efeito de variáveis do processo tais como a temperatura, razão molar álcool:óleo, tempo de aplicação e potência da irradiação sobre a conversão da reação de transesterificação utilizando os líquidos iônicos como catalisadores.

O presente trabalho está dividido nas seguintes seções: o capítulo 2 apresenta a revisão da literatura no tocante a aspectos históricos, ambientais e sociais, além da composição, características físico-químicas, tipos de reações e as matérias-primas para a produção de biodiesel. A seguir este mesmo capítulo aborda aspectos dos processos de produção de biodiesel, reações com aquecimento por micro-ondas e, por fim, líquidos iônicos, contemplando os conceitos e principais características que os fazem particularmente interessantes para sínteses em micro-ondas. O capítulo de revisão bibliográfica é encerrado com uma visão crítica acerca da literatura nos temas relativos à presente dissertação. A metodologia que será empregada para a execução dos experimentos, juntamente com o procedimento experimental e especificação dos materiais e reagentes empregados, são foco do capítulo 3. O encerramento do trabalho se dá com a apresentação dos resultados obtidos e a sua discussão frente a literatura (Capítulo 4) e uma conclusão final abordando os aspectos levantados no trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Biodiesel

Em 1900, Rudolph Diesel apresentava em uma exposição internacional em Paris um motor que destacava um novo sistema de funcionamento, chamado ciclo diesel. Inicialmente, o motor funcionava com óleo de amendoim, mas logo nas primeiras décadas do século foram introduzidos óleos de outras espécies vegetais. Porém, o alto custo de produção destas matérias primas começava a inviabilizar o emprego de tais biocombustíveis. Como o petróleo estava se tornando abundante naquela época e tinha baixo custo de refino, a utilização de óleos vegetais como fonte de energia foi substituída pelo óleo refinado de petróleo, chamado de “óleo diesel”. Desde então, os óleos vegetais foram utilizados apenas em casos de emergência de falta de diesel (MA e HANNA, 1999)

Além da grande quantidade disponível, o alto poder energético fez com que este produto passasse a ser o combustível mais utilizado em diversos setores, da indústria, transporte e agricultura. Hoje, a matriz energética mundial é composta de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo o petróleo responsável por quase 40%. No Brasil, esta distribuição é um pouco mais equilibrada conforme a Figura 1, que também segundo o Ministério de Minas e Energia, mais da metade da nossa matriz energética é de origem fóssil (37,8% de petróleo) em função da grande utilização das fontes renováveis, que somam 45%.

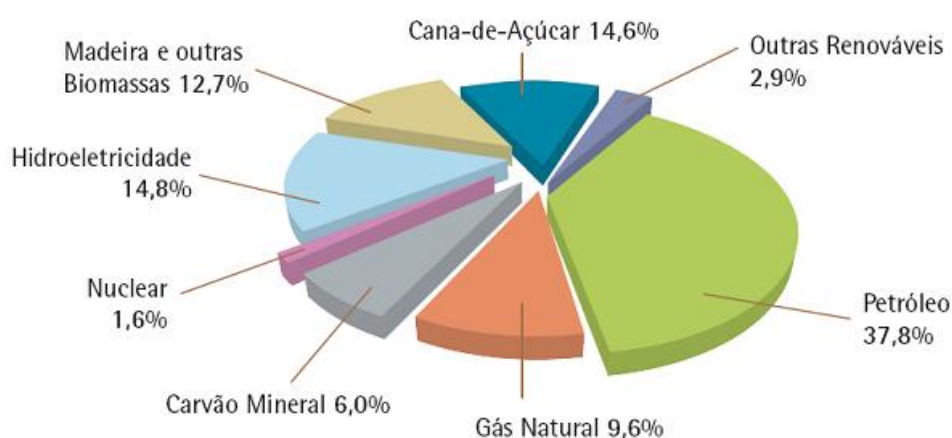


Figura 1: Matriz Energética Brasileira – 2006/2007.

Fonte: PETROBRAS, Cartilha Biodiesel (2008).

Porém, ressalta-se que os combustíveis fósseis são os maiores vilões da poluição do meio ambiente. Por exemplo, no caso do petróleo, os riscos ambientais surgem desde o início do processo de investigação para a descoberta de novos poços com a utilização de métodos de prospecção, passando pela extração e produção e suas contaminações nas áreas e/ou vizinhanças, o transporte sujeitos aos grandes derramamentos e por fim a sua utilização, ou seja, a queima do combustível. À estas etapas finais são atribuídas grande parte dos problemas de efeito estufa, poluição do ar, contaminação de corpos d'água e contaminação do solo.

Com um consumo elevado que, na maioria das vezes, sempre excedia a produção (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2005), bem como os problemas de importação pertinentes aos entraves comerciais, o Brasil na década de 70 lança o programa Pró-Álcool, que incentivava a produção de álcool combustível e a utilização deste pela frota nacional, inclusive com descontos de preço e subsídios para automóveis movidos a álcool. O programa obteve o seu sucesso na década de 80, quando 90% dos carros produzidos no país eram movidos por este combustível (BRASIL, 2005).

Com vários problemas de regulação de preços, a sazonalidade da produção, pois dependia também do mercado do açúcar, e à ineficiência dos motores, o Pró-Álcool entra em decadência no final da década. Este cenário traz a tona novamente o consumo do petróleo e, com a escalada dos preços e do consumo aliado ao elevado impacto ambiental, surgiu novamente a necessidade de disponibilizar combustíveis alternativos para reduzir o consumo do petróleo (BRASIL, 2005; GREENE *et al.*, 2006).

Os programas de mistura dos biocombustíveis com os combustíveis de petróleo surgem através da pioneira mistura de 5% álcool na gasolina na década de 1930, se consolidando hoje com o percentual de 25%, e recentemente com o Programa de Biodiesel, incentivado pelo Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevê a produção através de fontes renováveis e a adição ao diesel de petróleo. A Figura 2 apresenta datas e ações importantes na incorporação do biodiesel na matriz energética nacional, períodos que a cada ano vem sendo superados em função da própria capacidade de produção nacional.

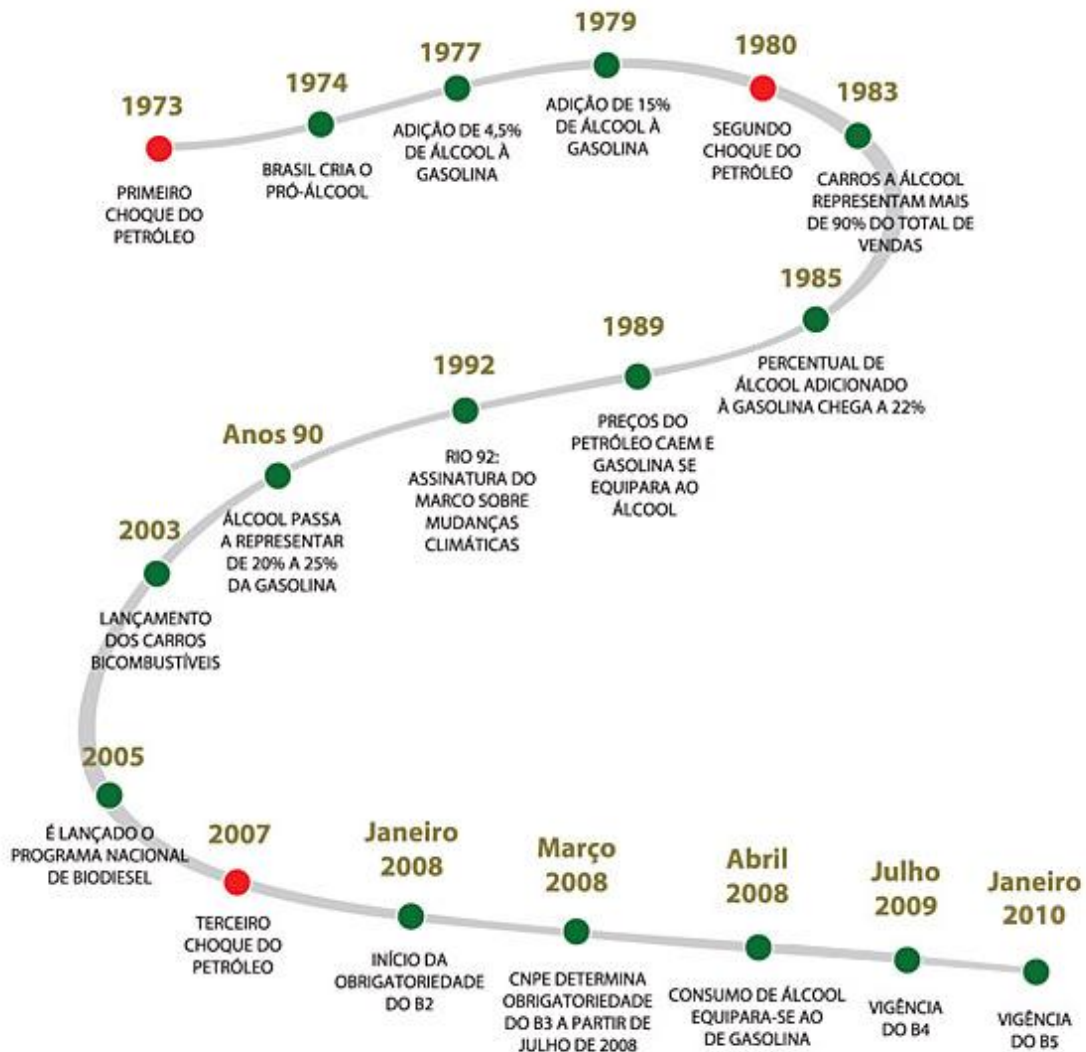


Figura 2: Inserção dos biocombustíveis na matriz energética brasileira
 Fonte: Adaptado ANP, 2010.

O consumo interno de óleo diesel no Brasil é da ordem de 40 bilhões de litros por ano, sendo 80,3% utilizados em transportes, 16,3% consumidos pela agricultura e 3,4% usados pela indústria e outros setores. A mistura de biodiesel na proporção de 2% (B2) requer a oferta anual de 800 milhões de litros para abastecer o mercado interno. A produção necessária à mistura B5 é da ordem de 2,1 bilhões de litros/ano (BRASIL, 2005). Para o atendimento da demanda nacional, o Brasil importou cerca de 9% do diesel em 2007 para consumo interno, mas devido ao aumento recorde de mais de 8% no consumo total de combustíveis, em 2008 este volume importado chegou a 12,7% (ANP, 2009).

A partir de 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil já deve conter, obrigatoriamente, 5% de biodiesel na mistura ao óleo diesel, antecipando em 3 anos a meta do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (ANP, 2010). A adição de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo não exige alteração nos motores e os veículos que utilizam o B5 têm garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA). A ANP avalia que a mistura B5 ajudará a reduzir em 3% a emissão de CO₂ da queima de combustíveis no Brasil e já estuda um acréscimo de 1% anual, baseada na capacidade de produção, com perspectivas de já alcançar a marca de 20% até 2015 nas regiões metropolitanas.

Estes valores são expressivos, no que diz respeito à produção e comercialização, e vão impulsionar as pesquisas para novas técnicas de produção e projetos de instalações de novas usinas de biodiesel em todo país. No início de 2010, já são 64 usinas para fabricação de biodiesel que operam no país e, somente nos últimos 6 meses, ocorreu um acréscimo de 10 usinas autorizadas, o que representou um aumento de mais de 15% na no número destas usinas, indicando a expansão deste mercado (ANP, 2010).

No aspecto mercadológico, conforme apresentado na Figura 3, pode-se destacar a distribuição destas unidades pelo território brasileiro, pois grande parte está localizada nas regiões Sudeste, o que facilita a logística para comercialização final do produto, e na região Centro-Oeste, que é onde se concentra a maior parte da produção da matéria-prima mais utilizada no Brasil que é a soja. Com os investimentos e estudos em outros tipos de oleaginosas encontradas em todo território nacional, a tendência é a implantação de mais plantas nas regiões Norte e Nordeste, inclusive para a promoção da agricultura familiar.

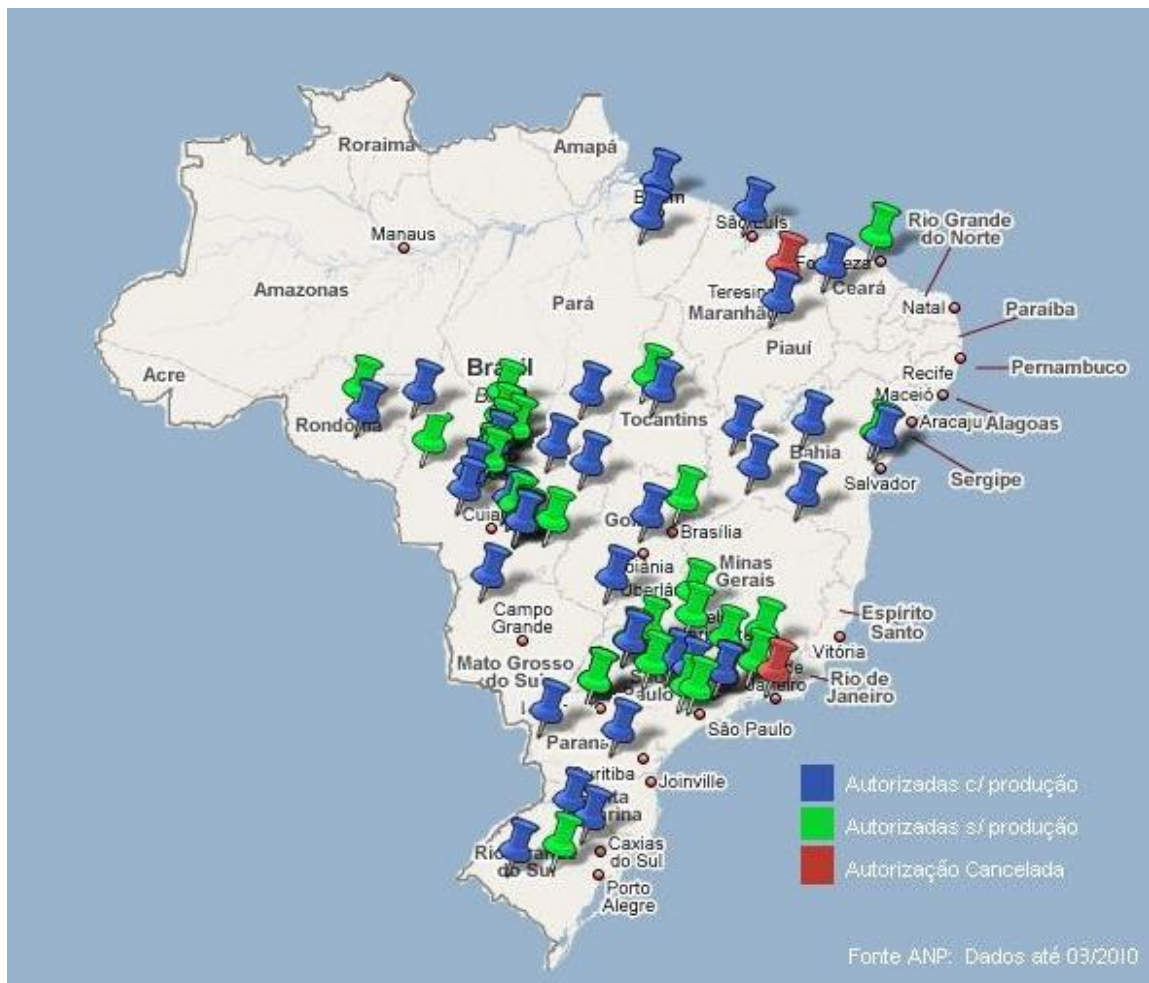


Figura 3: Distribuição das plantas de biodiesel no Brasil
 Fonte: Adaptado da ANP, 2008. Dados até 03/2010.

Deste total de usinas autorizadas para a operação, 48 usinas também têm autorização para a comercialização do B100 e mais 16 plantas já estão em processo de autorização, somando uma capacidade total autorizada de mais 13.200 m³/dia, o que significa uma produção nominal estimada em mais 4.000.000 m³ só no ano de 2009. Porém, em uma média geral, as usinas operam com apenas um terço da sua capacidade nominal, conforme mostra a Figura 4 (ANP, 2010).

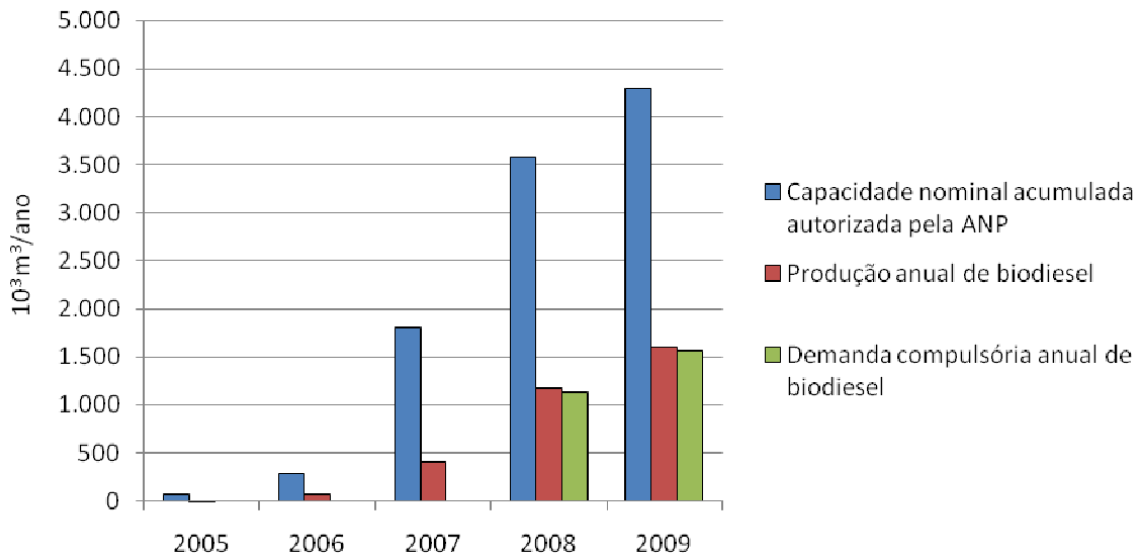


Figura 4: Capacidade Nominal autorizada e produção anual
 Fonte: Boletim mensal ANP, Março/2010.

Um aspecto que merece destaque na cadeia deste combustível, além das questões mercadológicas, são as questões ambientais e sociais. Além de ter um processo produtivo muito mais simples do que o diesel de petróleo, a maior parte de seus resíduos é aproveitada, como a torta, que pode ser incorporada em ração animal, e a glicerina, que refinada pode ser comercializada. Ele também é um combustível produzido por fontes renováveis e a sua queima nos automóveis reduz a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, comparado com a queima dos combustíveis fósseis, em alguns casos com reduções de até 100% (Figura 5).

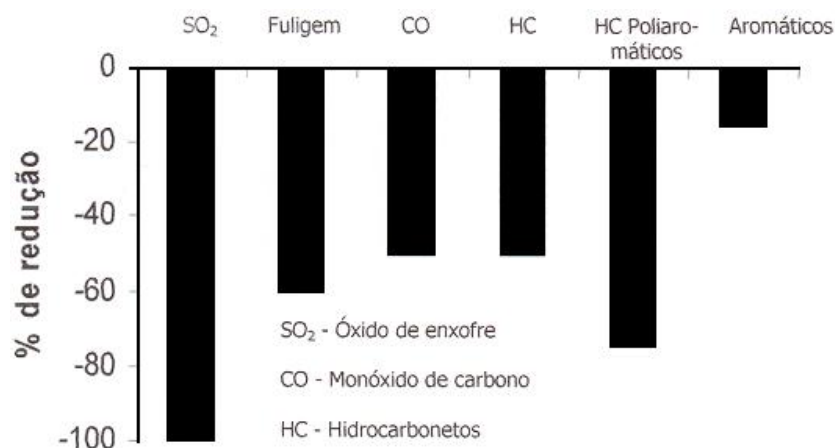


Figura 5: Redução da emissão de gases de efeito estufa por biodiesel B100.
 Fonte: BARNWAL e SHARMA, 2005.

Para se ter uma idéia da contribuição social, com o aumento de apenas 1% de biodiesel na mistura com o óleo diesel de petróleo, o Ministério do

Desenvolvimento Agrário calcula que mais de 100.000 empregos são gerados direta ou indiretamente na cadeia produtiva do biodiesel, seja no campo ou nas cidades vizinhas a estes empreendimentos. Isso gera uma melhoria relevante nas questões sociais, transformando-a assim em um pilar de incentivo para a produção deste combustível.

Embora o biodiesel possa ser produzido de várias oleaginosas e tipos de gordura animal, desde que atenda à especificação estabelecida pela Resolução ANP n° 07/2008, a maior produção brasileira ainda fica por conta do óleo de soja (Figura 6) com uma pequena, mas expressiva, colaboração do sebo. Este cenário se deve ao fato da soja já ser uma cultura consolidada em grande escala no cenário nacional e aos aspectos logísticos que também contribuem para a massificação do seu uso. Por outro lado, a cultura da soja apresenta baixo rendimento na produção de óleo.

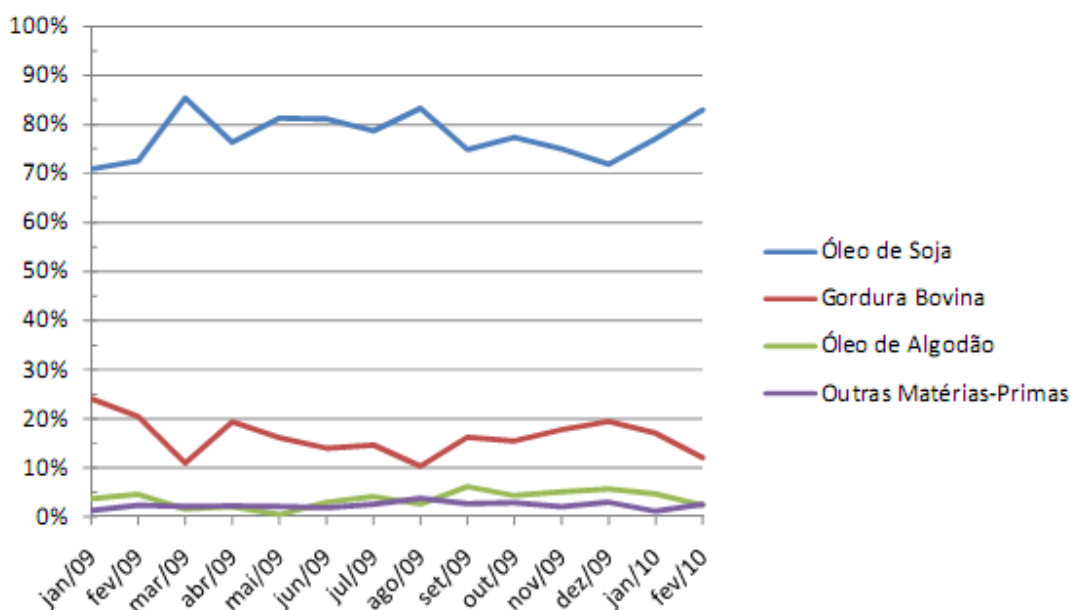


Figura 6: Produtos mais utilizados para a fabricação de biodiesel no cenário brasileiro de Janeiro de 2009 a Fevereiro de 2010.

Fonte: ANP, 2010.

A dimensão do mercado no Brasil e no mundo assegura grande oportunidade para o setor agrícola. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras serão beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e da comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. A

produção de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho no campo nos últimos 5 anos, de acordo com dados do Ministério do Desenvolvimento Agrário (ANP 2009).

Para estimular ainda mais esse processo, o Governo Federal lançou o Selo Combustível Social, um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social da agricultura, nessa importante cadeia produtiva, conforme Instrução Normativa no. 01, de 05 de julho de 2005. Em 30 de Setembro de 2005, o MDA publicou a Instrução Normativa nº02 para projetos de biodiesel com perspectivas de consolidarem-se como empreendimentos aptos ao selo combustível social. O enquadramento social de projetos ou empresas produtoras de biodiesel permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras, além de dar direito de concorrência em leilões de compra de biodiesel, bem como contar com isenção de alguns impostos (MDA, 2008)

Os agricultores ainda podem usufruir de benefícios financeiros junto aos bancos, um exemplo são as linhas de crédito do PRONAF – Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar, que libera aporte técnico e financeiro para os trabalhadores rurais. Estas quantias variam de acordo com cada projeto encaminhado ao Banco do Nordeste, avaliado por profissionais qualificados na área de investimento ou até mesmo pelos próprios técnicos do Ministério do Desenvolvimento Agrário. Tudo isso para incentivar a produção deste biocombustível em todo Brasil.

2.2. Processos de Produção

O biodiesel pode ser produzido por diferentes processos, como o craqueamento, a esterificação e a transesterificação. O método que o governo brasileiro incentiva é o da transesterificação de um óleo com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador homogêneo, formando alquil ésteres (biodiesel) e glicerol conforme a rota descrita na Figura 7.

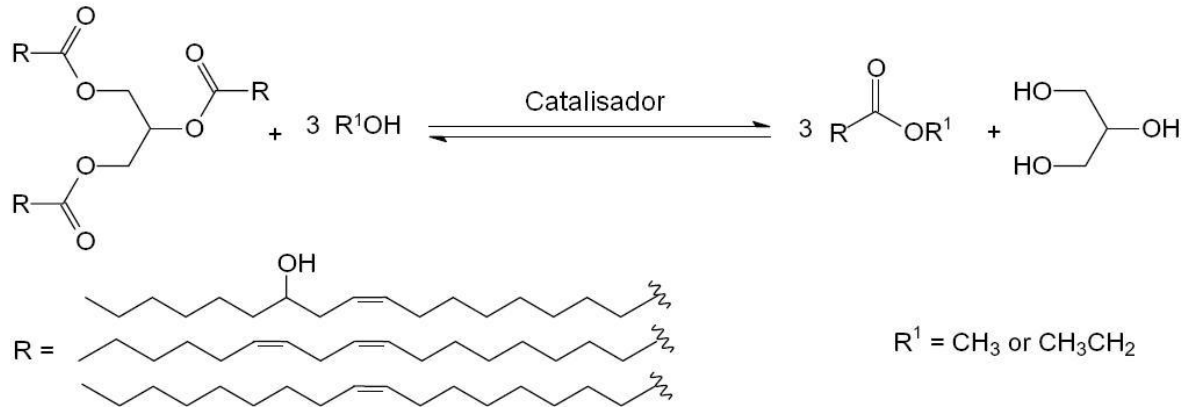


Figura 7: Reação de transesterificação para produção do biodiesel.
 Fonte: Adaptado de Perin *et al.* 2008.

O processo tradicional de fabricação do biodiesel é relativamente simples (Figura 8). As maiores complicações estão na qualidade na matéria-prima utilizada, por causa dos ácidos graxos livres e a quantidade de água encontrada em sua composição, e a fase de purificação do éster, que envolve a remoção do catalisador homogêneo e o álcool que não reagiu.

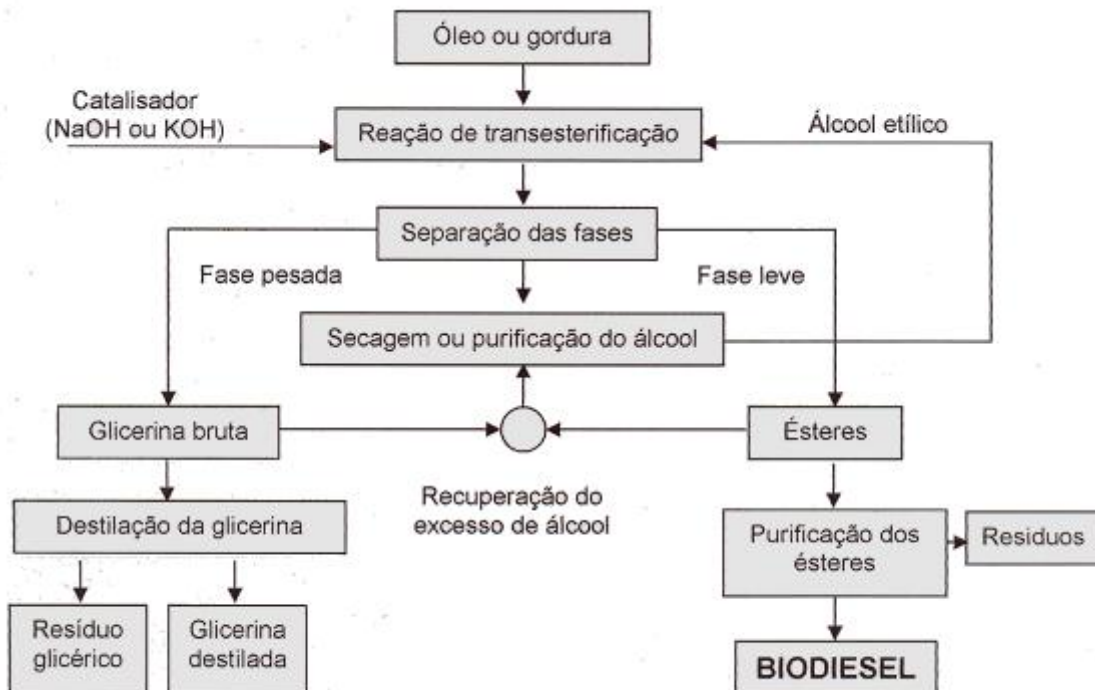


Figura 8: Fluxograma do processo de produção do biodiesel através da rota de transesterificação com catálise básica homogênea.
 Fonte: Adaptado de BRASIL, 2005.

Os catalisadores homogêneos são de difícil separação após a reação, tornando o processo mais complicado e, conseqüentemente, mais caro. Salienta-se também que para a especificação do biodiesel por este processo, uma quantidade considerável de água é empregada para purificação do biocombustível - 3 vezes o volume de biodiesel produzido (GOLDANI *et al.*, 2008) - aumentando o impacto ambiental de sua produção. Algumas alternativas para solucionar esta questão é o uso de catalisadores que possam ser facilmente separados após o processo.

Segundo Lotero *et al.* (2005), a transesterificação de triglicerídeos, catalisada por ácidos ou bases, consiste de 3 etapas consecutivas, conforme mostra a Figura 9, a conversão de triglicerídeo em diglicerídeos, que por sua vez se converte em monoglicerídeos e finalmente deste em glicerol, sendo liberada uma molécula de éster (biodiesel) em cada etapa. A reação catalisada por base seria mais rápida porque ocorre a formação direta de uma espécie nucleofílica forte (o íon alcóxido) mais reativa, enquanto na catálise ácida há formação de uma espécie eletrofílica (o carbocátion).

Para Meher *et al.* (2004), as reações por etapas são reversíveis e um excesso pequeno de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para a formação de ésteres. Na presença de álcool em excesso, a reação é de primeira ordem e a reação reversa é de segunda ordem. Igualmente observou-se que a transesterificação é mais rápida quando a catalise é alcalina (Figura 9). A primeira etapa envolve o ataque do íon alcóxido ao carbonílico da molécula do triglicerídeo, que conduz à formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com um álcool produz o íon do alcóxido na segunda etapa. Na última etapa, o rearranjo do intermediário tetraédrico produz um éster e um diglicerídeo.

O mecanismo de transesterificação pode ser catalisado por ácidos de Brownsted, preferivelmente por ácidos sulfônicos e sulfúricos. Estes catalisadores propiciam rendimentos elevados em ésteres, mas estas reações são lentas, exigindo tipicamente temperaturas acima de 100°C e mais de 3 horas para completar a conversão. O mecanismo da transesterificação de óleo vegetal com catalise ácida é mostrado na Figura 10. A protonação do grupo carbonila do éster conduz a um carbocátion, que após um ataque nucleofílico do álcool produz um intermediário

tetraedrico. Este intermediário elimina o glicerol para dar forma a um éster novo e para regenerar o catalisador (MEHER *et al.*, 2004).

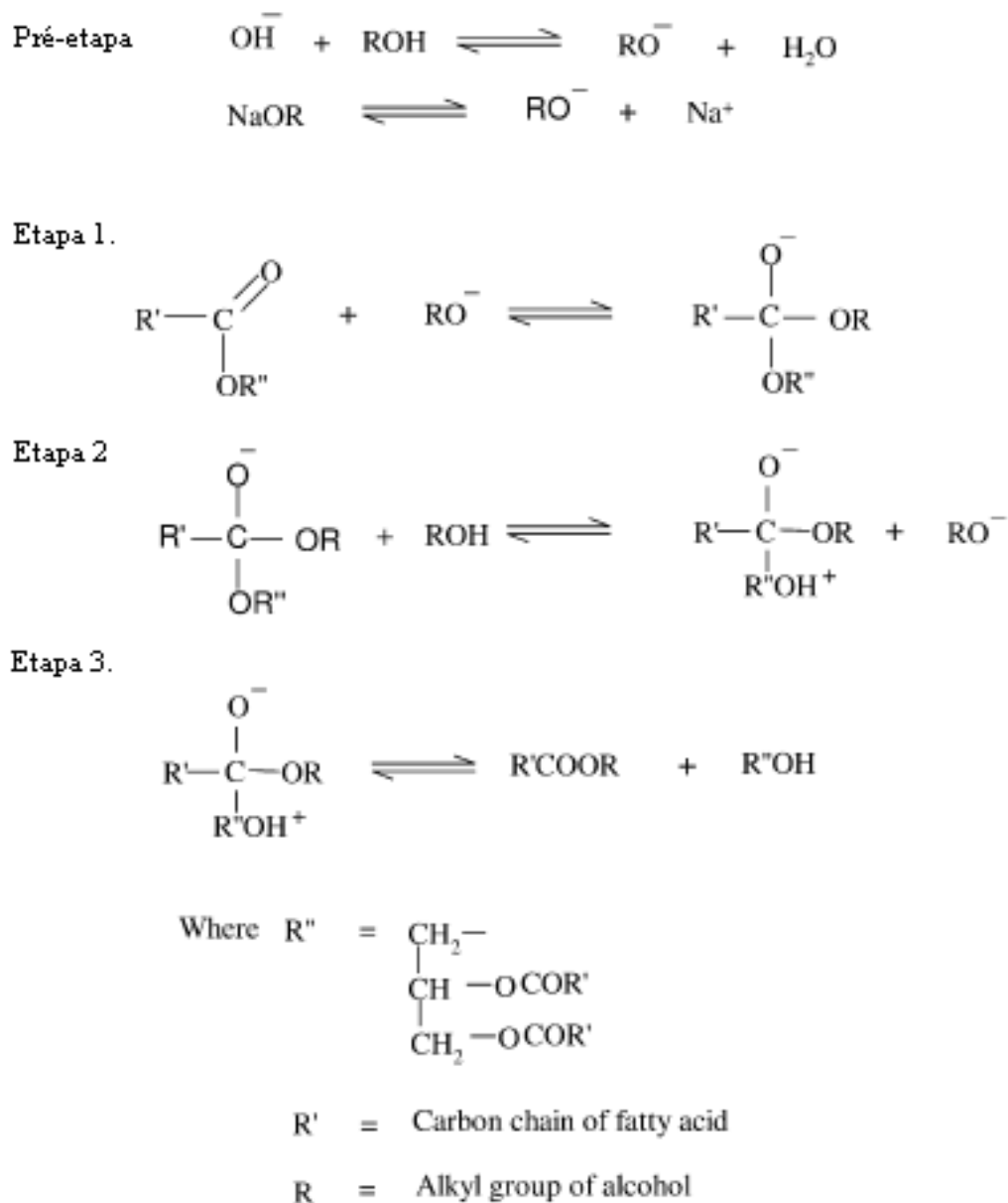


Figura 9: Mecanismo da transesterificação catalisada por base
Fonte: MEHER *et al.*, 2004

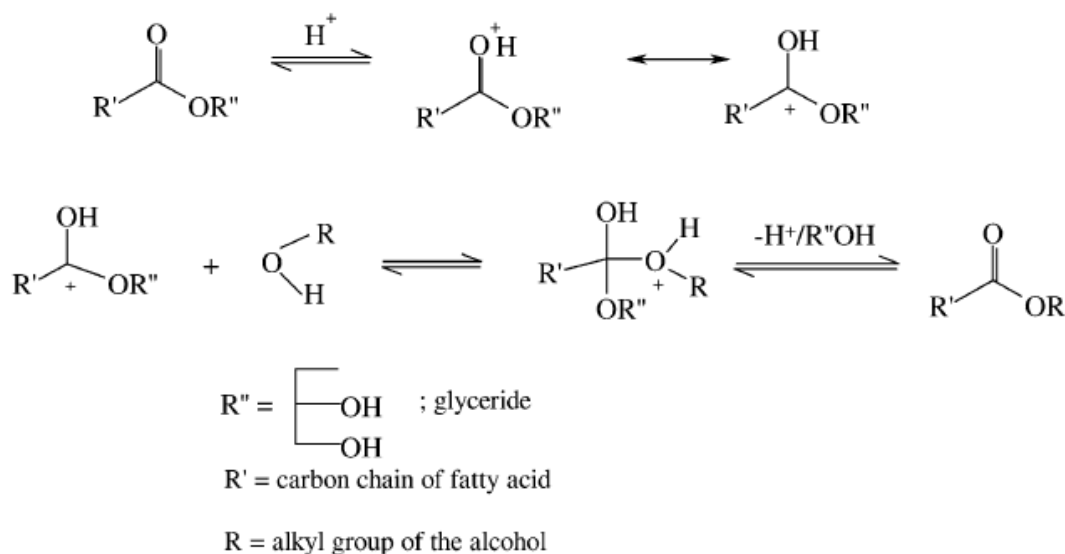


Figura 10: Mecanismo da transesterificação catalisada por ácido.
 Fonte: MEHER *et al.*, 2004

Vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o uso de zeólitas, trocadas ou não, óxidos de magnésio e de nióbio (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006), alumina dopada com metais alcalinos (XIE *et al.*, 2006; EBIURA *et al.*, 2005), zircônia (JITPUTTI *et al.*, 2006), hidróxidos de sais insolúveis (MIERTUS *et al.*, 2009) e os heteropoliácidos (MOTA *et al.*, 2009).

Dentre tais catalisadores, as hidrotalcitas (argilas aniônicas com estrutura lamelar formada por hidróxidos de magnésio e alumínio) apresentam-se atraentes para utilização como catalisadores heterogêneos, pois possuem alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis, além de adequada estabilidade térmica. O desenvolvimento de catalisadores preparados a partir de precursores tipo hidrotalcita permite aumentar a atividade e o tempo de vida útil do catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa (XIE *et al.*, 2005; DI SERIO *et al.*, 2006; DI SERIO *et al.*, 2007; MELO JÚNIOR, 2008).

Marciniuk *et al.* (2007) transesterificaram óleo de soja através da rota metílica utilizando como catalisador heterogêneo difosfato ácido de lantânio, alcançando conversão de 95% em 120 min para as seguintes condições reacionais: 175 °C, razão molar óleo de soja:metanol 1:12, 5 % (m/m) de catalisador. Afirmando ainda que este catalisador possa catalisar reações com etanol hidratado sem perder

a sua eficiência, já que os sólidos não perdem suas atividades frente a pequenas quantidades de água. No entanto, após três reutilizações, este catalisador apresentou perdas em seu rendimento, tempo relativamente curto quando se pretende utilizá-lo para produção em meio contínuo (MELO JÚNIOR, 2008).

MIERTUS *et al.* (2009) destacam a importância de se estudar os efeitos dos catalisadores nas reações de transesterificação, inclusive destacando o aspecto inovador destes produtos para a produção de biodiesel, e fazem um artigo de revisão dos estudos mais recentes para a aplicação neste tipo de reações. LEUNG *et al.* (2010) também fizeram uma revisão com uma abrangência muito maior e estudaram razão molar, tipo de óleo, variações de temperatura e tipos de catalisadores.

2.3. Reator Micro-ondas

O forno de micro-ondas surgiu por um mero acaso. Em 1946, nos Estados Unidos, o engenheiro eletrônico Percy Spencer teve a idéia de utilizar as micro-ondas na cozinha para facilitar o preparo dos alimentos. Enquanto ele trabalhava num aparelho de radar ativo percebeu que a barra que estava no bolso da sua calça havia derretido. Spencer sabia que as micro-ondas geravam calor, assim supôs que essas ondas tinham o chocolate. Intrigado com o fato o engenheiro resolveu fazer um experimento com pipocas, depois com um ovo e com outros alimentos mais tarde, então ele começa a desenvolver o forno micro-ondas. O forno que Spencer inventou funcionava à base de ondas não radioativas, tecnicamente chamadas de não ionizante, do mesmo grupo das ondas de rádio e da própria luz, com um tamanho bem menor.

Segundo Barboza *et al.* (2001), a principal peça do forno é uma válvula que gera a radiação chamada *magnetron*. Essa peça é que converte a energia elétrica em micro-ondas e através de uma diferença de potencial constante que é aplicada entre o ânodo, que é um cilindro circular oco, e o cátodo acelera os elétrons do cátodo para o ânodo, mas a presença de um forte campo magnético gerado por um eletro-ímã colocado entre os dois pólos faz com que os elétrons descrevam uma trajetória curva e sigam um caminho em espiral, produzindo radiofrequência (RF).

Posteriormente, por um mecanismo mais complexo, ocorre a emissão de ondas eletromagnéticas por uma antena colocada diretamente sobre o ânodo. As ondas produzidas são guiadas por um guia de onda até a cavidade (monomodo ou multimodo) contendo o material a ser aquecido. As paredes metálicas do forno absorvem muito pouco da energia. A maior parte é refletida e dissipada em um dispositivo, que evita que as micro-ondas danifiquem a válvula (Figura 11).

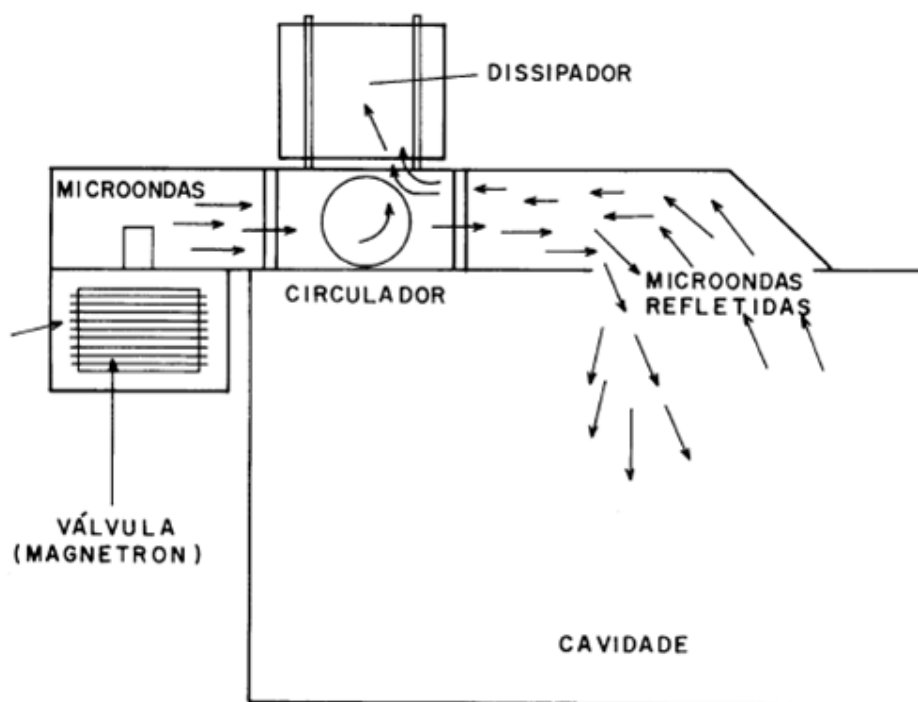


Figura 11: Representação esquemática do funcionamento das micro-ondas.
Fonte: Adaptado de Barboza *et al.*, 2001.

As cavidades monomodo (padrão de ondas único, onde o campo elétrico que gera o magneto está dirigido ou guiado para a amostra) permitem controlar a intensidade do campo elétrico gerado, como também que esse campo seja homogêneo sobre a amostra (Figura 12A). Já as cavidades multimodos (fornos com 800–1000W de potência) caracterizam-se por uma distribuição não-homogênea da radiação devido às reflexões nas paredes metálicas do forno (Figura 12B). Nesse tipo de forno, a potência não pode ser mudada, já que ele opera seqüencialmente, desde zero até a potência máxima, e não há possibilidade de controle da temperatura.

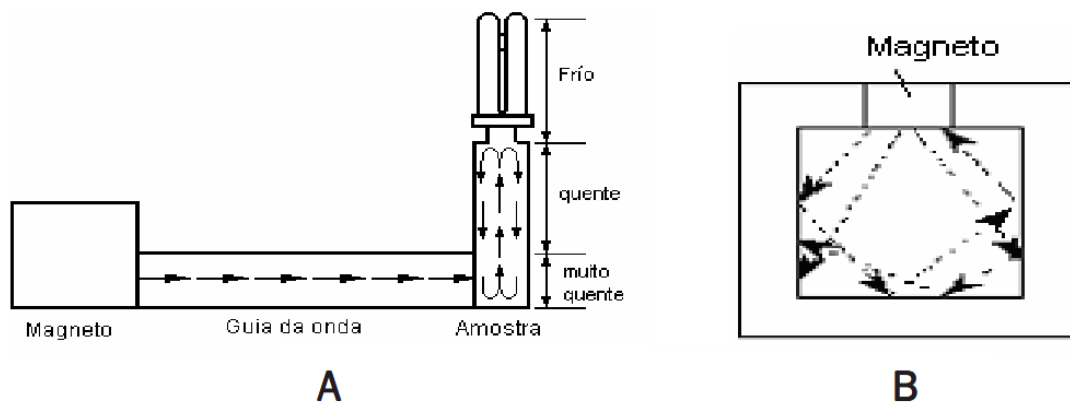


Figura 12: A) Forno Monomodo; B) Forno Multimodo
 Fonte: Adaptado de Alvarez *et al.*, 2008.

Micro-ondas (MO) são radiações eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda da ordem de 1 a 30 cm e com freqüência no intervalo amplo de 300 MHz a 300 GHz. Nos fornos de micro-ondas domésticos e nos equipamentos para abertura de amostras, em geral é utilizada a freqüência de 2,45 MHz e comprimento de onda de cerca de 12 cm.

No forno ou no reator de micro-ondas, o aquecimento é seletivo em função de determinadas propriedades dielétricas do material a ser processado (AL-MAYMAN e AL-ZAHRANI, 2003; DALL'OGGIO *et al.*, 2006; MELO JÚNIOR, 2008). Diferentemente do aquecimento convencional, que é realizado por condução, irradiação e convecção. O aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico.

O mecanismo de aquecimento induzido pela irradiação das micro-ondas ocorre no interior até a superfície da matéria. Isso possibilita um aquecimento volumétrico do material e provoca a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos quando comparado ao aquecimento convencional como pode ser mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**¹³ (BARBOZA *et al.*, 2001; MENEZES *et al.*, 2007).

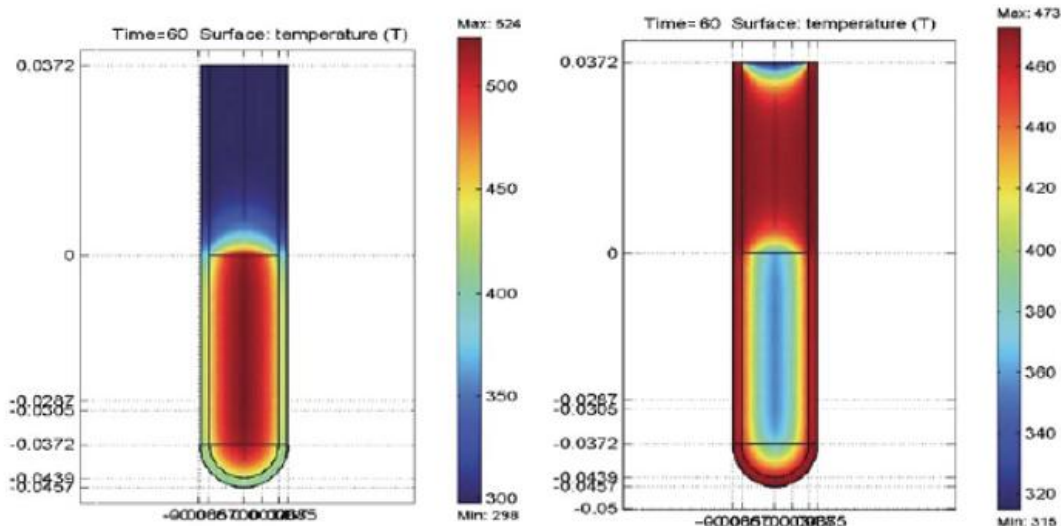


Figura 13: Perfil da temperatura depois de 60 segundos irradiado por micro-ondas comparado com o aquecimento convencional. Temperatura em kelvin.
 Fonte: HOZ *et al.*, 2004.

Existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que têm dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia que foi absorvida para esta orientação é dissipada na forma de calor (Figura 14). O aquecimento por rotação dipolo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação) (SANSEVERINO, 2002; BARBOZA *et al.*, 2001; STUERGA, 2002; MELO JÚNIOR, 2008).



Figura 14: Representação da polarização das moléculas da água com a ação do campo elétrico.
 Fonte: Adaptado de Barboza *et al.*, 2001.

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. O fator de perda dielétrica (ϵ'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ϵ') da substância é uma medida que indica a sua polaridade (Tabela 1). Já a razão ϵ''/ϵ' , é numericamente igual à tangente δ , sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor, onde quanto maior este valor, mais a substância é aquecida pelas micro-ondas (SANSEVERINO, 2002; HAYES, 2002; MELO JÚNIOR, 2008).

Tabela 1. Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e de dissipação de algumas substâncias (25° C e 3GHz). Fonte: Adaptado de BARBOZA et al. 2001.

<i>Material</i>	ϵ'	ϵ''	$Tan \delta \times 10^4$
Metanol	32,6	21,483	6590
Etanol	24,3	22,866	9410
Gelo	3,2	0,00288	9
Água (25°C)	76,7	12,0419	1570
NaCl aq. 0,1M	75,5	18,12	2400
NaCl aq. 0,5M	67	41,875	6250
PrOH	3,7	2,479	6700
Etilenoglicol	12	12	10000
Heptano	1,9	0,00019	1
CCl ₄	2,2	0,00088	4

Para a utilização específica na produção de biodiesel em micro-ondas, também podemos relacionar alguns valores de constantes dielétricas (Tabela 2) de substâncias como o óleo de soja, glicerina e outras, para fins de comparação.

Tabela 2: Constantes dielétricas de tipos de óleos utilizados para a produção de biodiesel. Fonte: Adaptado de BARBOZA et al. 2001.

<i>Material</i>	ϵ'
Gasolina	2,2
Glicerina	47
Óleo de Soja	2,9–3,5
Petróleo	2,0–2,2
Sal	6,0
Soluções Aquosas	50–80

A tabela 3 abaixo apresenta algumas condições experimentais eficientes para os aquecimentos tanto convencionais (CN) como em micro-ondas (MO) encontrados na literatura, para reações de metanólise de óleos vegetais.

Tabela 3: Condições experimentais para reações de metanólise de óleos vegetais via catálise homogênea básica conduzidas com excesso de metanol com aquecimento micro-ondas (MO) e convencional (CN). Fonte: MELO JÚNIOR, 2008.

Tipo de aquecimento	Óleo	Catalisador	Temp. (°C)	Tempo reacional (min.)	Rendimento (%)	Referência
CN	Canola	KOH	65	120	95-96	RASHID e ANWAR, 2008
CN	Soja	NaOH	70	90	Aprox.90	NOUREDDINI e ZHU, 1997
CN	Fritura usado	NaOH	70	15	87,5	LEUNG e GUO, 2006
CN	<i>Pongamia pinnata</i>	KOH	65	10 180	86,4 96	MEHER <i>et al.</i> , 2006 ^a
MO	Canola	NaOH	60	1	97	HERNANDO <i>et al.</i> , 2007
MO	Canola	KOH	50	5	93,7	AZCAN e DANISMAN, 2008
MO	Triolina	KOH	50	1	98,0	LEADBEATER e STENCEL, 2006

Para exemplificar a velocidade na conversão das reações de transesterificação, a Figura 15 compara os aquecimentos convencionais e micro-ondas de acordo com Yuan *et al.* (2008), que observaram que o aquecimento dielétrico promove mais de 80% de conversão em éster nos tempos iniciais, ao passo que com o aquecimento convencional pouco mais de 30% foi obtido. Outro aspecto que também deve ser evidenciado nesta figura é a maior conversão obtida no aquecimento via micro-ondas (cerca 94% em 60 minutos de reação).

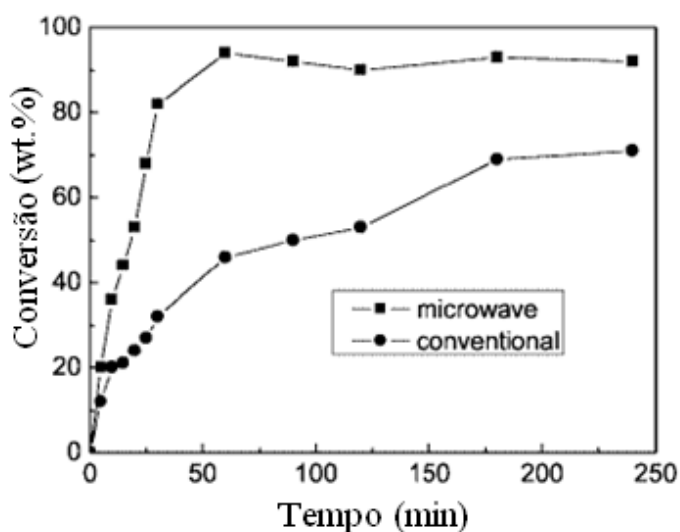


Figura 15: Curvas comparativas de aquecimento convencional e micro-ondas. Fonte: Yuan *et al.*, 2008

Já Hernado *et al.* (2007) utilizaram catalisador básico NaOH para a síntese de biodiesel utilizando um forno micro-ondas, marca CEM, modelo Explorer para reações em batelada e modelo Voyager para reações contínuas, e compararam o resultado com o aquecimento convencional. Para as conversões de 95 e 97% os tempos de reação não ultrapassaram 1 minuto, tanto para sistema em batelada como para o contínuo, enquanto que no aquecimento convencional o máximo obtido foi de 84% com 5 minutos.

Com a utilização de catalisador básico (KOH e NaOH) com baixas concentrações (0,5 - 1,0%), Azcan e Danisman (2007) mostraram que tanto no aquecimento convencional como em micro-ondas monomodo (Marca Milestone), as propriedades do biodiesel produzido não se alteram (Tabela 4), mas que os tempos da reação de transesterificação foram bem diferentes: enquanto em aquecimento convencional foram gastos 30 minutos, em micro-ondas foram apenas 7 minutos.

Tabela 4: Comparação entre algumas propriedades combustíveis do biodiesel de semente de algodão, produzido em reator convencional e micro-ondas. Fonte: Adaptado de Azcan e Danisman, 2007.

Propriedades	Micro-ondas	Convencional	Referências Demirbas, 2003 Pinto <i>et al.</i> , 2005
Densidade Relativa, 298K	0,88	0,88	0,86 – 0,90
Viscosidade, 313K (mm ² /s)	4,5	4,5	3,4 – 5,0
Ponto de fulgor (K)	432	435	393 (mínimo)
Quantidade de Ester (%)	78,9 – 99,8	99,8 – 99,9	96,5 (mínimo)

Perin *et al.* (2008) também avaliaram as condições de reação de transesterificação de óleo de rícino com álcool metanol e etanol (1:6), através de dois tipos de aquecimento (convencional e micro-ondas doméstico) e catalisadores ácidos e básicos suportados em sílica gel e alumina. Segundo os autores, a SiO₂ é o melhor suporte para a catálise ácida e o Al₂O₃ para a catálise básica, e que as melhores proporções suporte/catalisador foram SiO₂/50%-H₂SO₄ e Al₂O₃/50%-KOH utilizando o aquecimento micro-ondas, alcançando conversões maiores que 95% em tempos de reação inferiores a 30 minutos, favorecidos pela grande interação do meio com os catalisadores suportados, embora questionem a falta de controle de temperatura do próprio equipamento.

Para a produção do biodiesel um dos parâmetros importantes analisados, além da conversão é a pureza. Esta análise usualmente é conduzida por cromatografia gasosa, que determina a presença de mono, di, triglicerídeos e metil-éster, sendo que mono e diglicerídios são considerados impurezas e o teor de metil-éster se relacionam à pureza. Azcan e Danisman (2007) reportaram 99,4% de pureza para o biodiesel de óleo de canola com aquecimento em micro-ondas, ao passo que a literatura reporta que para o aquecimento convencional esta pureza não ultrapassa 96% (RASHID e ANWAR, 2008)

Yuan *et al.* (2009) realizaram experimentos com catalisadores ácidos homogêneos ancorados em carvão ativado na reação de transesterificação em micro-ondas. As melhores condições alcançadas foram com metanol na razão molar 12:1 (álcool:óleo), com rendimentos de 94% em pouco mais de 60 minutos, com temperaturas de 65°C e 70°C. Para a maior eficiência dos processos de produção de biodiesel, o desperdício de matéria-prima que não reagiu não pode ser um fator negativo para a síntese deste combustível.

Ferrari *et al.*, (2005), entre avaliações das taxas de conversão, caracterização físico-química e consumo em um gerador específico, fazem uma avaliação do balanço de massa da reação e constatam a importância de diminuição das perdas durante o processo, que neste caso ultrapassam os 10%, esta redução pode tornar os custos de produção mais atrativos e a fabricação mais rentável.

Estes estudos convergem para a aplicação de processos combinados para obter maiores conversões e pureza na fabricação do biodiesel, a produção utilizando micro-ondas mostrou-se muito eficiente na diminuição dos tempos de reação e a diminuição das perdas é inevitável, com isso um dos grandes aliados destes processos pode ser a aplicação dos líquidos iônicos nas reações de transesterificação em micro-ondas como catalisadores (LIANG *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2009; DHARMAN *et al.*, 2009), pois a recuperação é muito eficaz, diminuindo os custos com estes produtos e aumentando os ciclos de reutilização, tanto dos solventes como dos catalisadores.

2.4. Líquidos Iônicos

Os solventes são de fundamental importância para os processos químicos, mas na maioria dos casos são extremamente caros e poluentes. Muitas alternativas vêm sendo estudadas para a substituição dos solventes convencionalmente utilizados a fim de diminuir custos e auxiliar na preservação da natureza. Os líquidos iônicos têm conseguido desempenhar este papel, em função da sua maior estabilidade química e térmica, podendo ser reciclado ao final do processo (NGO *et al.*, 2000; KOSMULSKI *et al.*, 2004).

Estas características têm tornado os líquidos iônicos alvo de muitas pesquisas, não só no sentido de substituição de solventes, mas também com outras finalidades bem específicas. As publicações acerca deste assunto têm aumentado exponencialmente nos últimos anos, conforme apresenta a Figura 16 (EL SEOUD *et al.*, 2007).

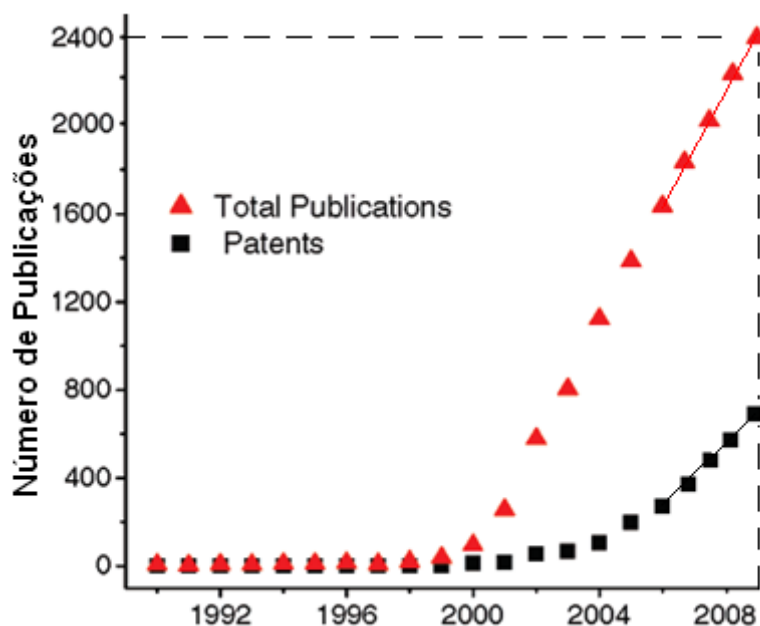


Figura 16: Evolução do número de publicações e patentes sobre líquidos iônicos no período de 1990-2006, projeção 2009
Fonte: El Seoud *et al.*, 2007.

Basicamente, os líquidos iônicos são sais fundidos em temperatura ambiente. A capacidade de solvatar uma ampla variedade de materiais orgânicos, inorgânicos, organometálicos e biomassa; a elevada estabilidade térmica e eletroquímica e o risco reduzido de incêndio ou explosão devido à baixíssima pressão de vapor, faz com que os líquidos iônicos possam ser aplicados nos

diversos campos da biotecnologia e das indústrias química e farmacêutica. (MERCK, 2009)

Os líquidos iônicos englobam um número praticamente infinito de composições químicas, através da combinação de distintos cátions e ânions. As propriedades físico químicas dos líquidos iônicos são então moldadas pela seleção destes cátions e ânions. Neste sentido, a princípio é possível projetar um solvente com características e propriedades desejadas para um processo específico e, assim, os líquidos iônicos são frequentemente chamados de “solventes projetados” (MERCK, 2009). A Figura 17 apresenta alguns exemplos de cátions de líquidos iônicos empregados em distintas aplicações.

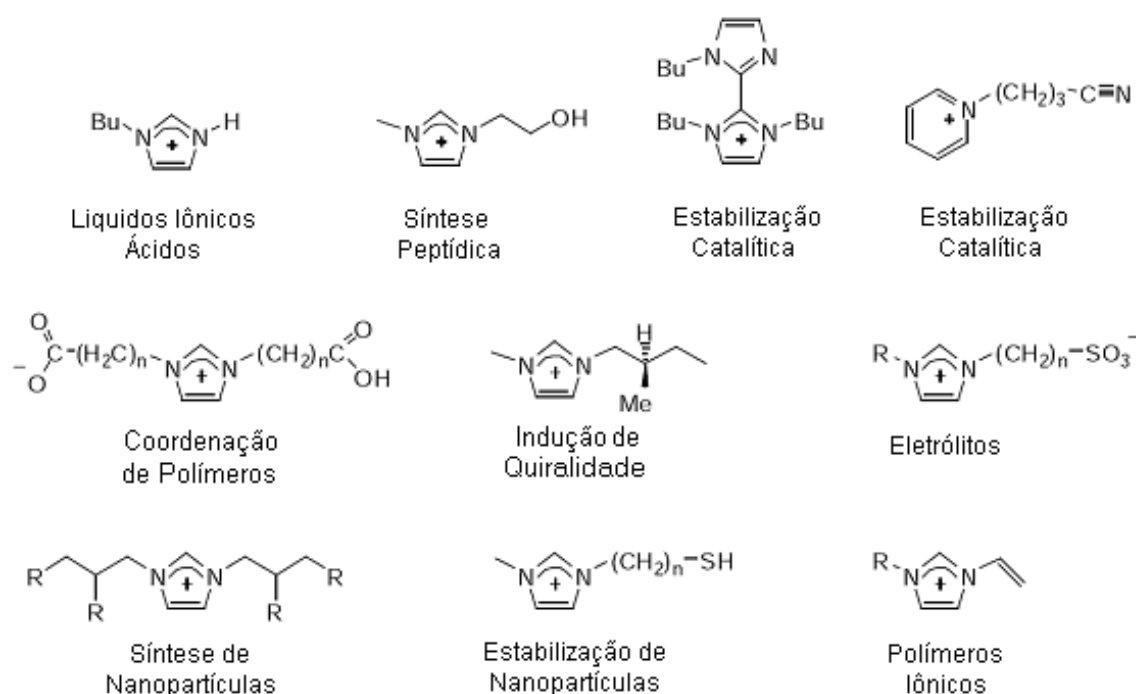


Figura 17: Exemplos da funcionalidade dos cátions dos líquidos iônicos.
Fonte: Dyson e Geldbach, 2007.

SEDDON (1999) avaliou que 10^8 sais orgânicos podem produzir líquidos iônicos, com combinações de ânions inorgânicos ou orgânicos com dois tipos de cátions como o imidazólio ou piridínio. As Figuras 18 e 19 dão alguns exemplos de cátions e ânions formadores de líquidos iônicos, respectivamente.

Os líquidos iônicos podem ser classificados quanto aos ânions em mono e polinucleares. Os ânions mononucleares possuem apenas um átomo central, como por exemplos: BF_4^- , AlCl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , SbF_6^- , CF_3CO_2^- , e os polinucleares

possuem dois ou mais átomos centrais: Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (SANTOS, 2004; LEMOS, 2009).

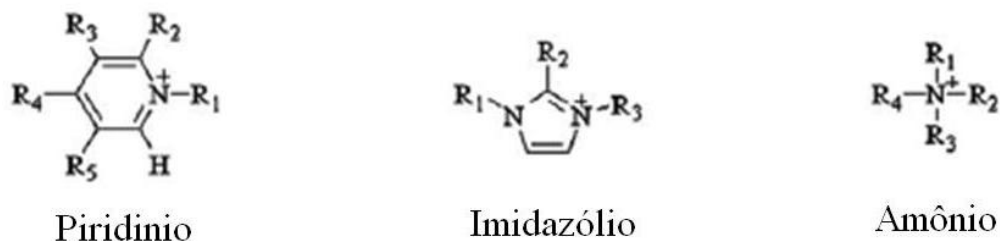


Figura 18: Exemplos de cátions formadores de líquidos iônicos.
Fonte: Crosthwaite, 2005.

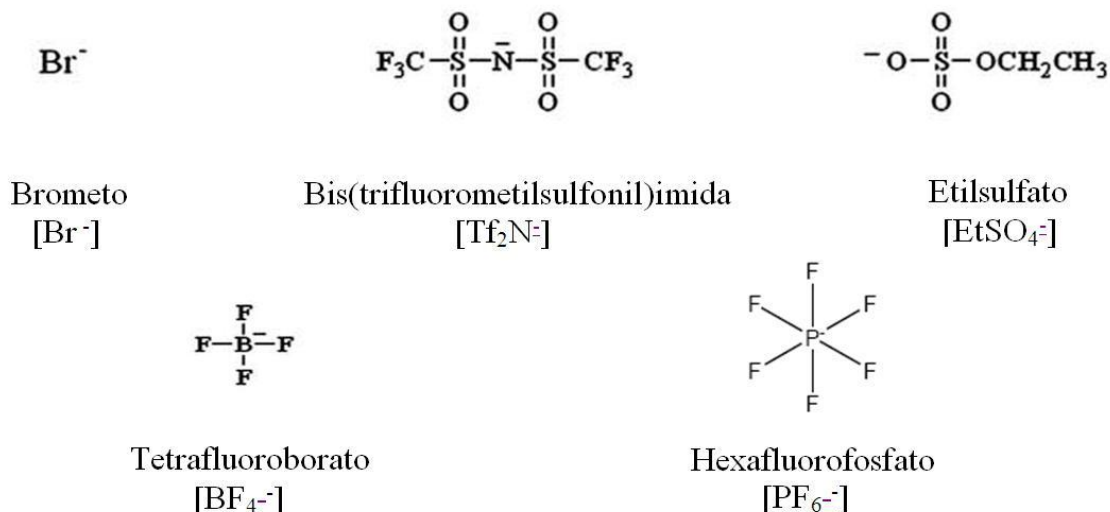


Figura 19: Exemplos de ânions formadores de líquidos iônicos.
Fonte: Crosthwaite, 2005.

Os líquidos iônicos mais empregados atualmente em diversas aplicações são os sais baseados no cátion imidazólio, mas podem ser encontrados estudos na literatura baseados na utilização de sais de amônio quaternário (ABBOTT *et al.*, 2001), pirrolidínio (MACFARLANE *et al.*, 1999) e piridínio (HEINTZ *et al.*, 2003).

O tipo do ânion determina mais fortemente a estabilidade térmica e sua miscibilidade em água. Como exemplo desta última propriedade pode ser citado os ânions hidrofílicos (como cloreto e iodeto), os quais conferem miscibilidade ao líquido iônico em qualquer proporção com água (HUDDLESTON *et al.*, 2001), ao passo que o ânion PF_6 limita a solubilidade dos LIs em água. Por sua parte, o cátion

influencia principalmente propriedades como viscosidade, ponto de fusão e densidade, entre outras (LEMOS, 2008).

Uma propriedade que é bem relevante para a realização deste trabalho é a constante dielétrica (ϵ), que vai estabelecer a interação do líquido iônico com as micro-ondas. A constante dielétrica dos líquidos iônicos quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Logo, as substâncias com constantes dielétricas altas tendem a absorver bem as irradiações micro-ondas (FORTUNY *et al.*, 2008). Wakai *et al.* (2005) determinaram as constantes dielétricas de alguns líquidos iônicos com base no cátion imidazólio para que estes dados pudessem se utilizados para a síntese específica de solventes que poderão ser utilizados em reações de micro-ondas (Tabela 5).

Tabela 5: Constantes dielétricas de líquidos iônicos de base imidazólio (25°C).
Fonte: Adaptado de Wakai *et al.*, 2005.

Líquido Iônico	ϵ'
[EtMelm] Tf	15,2 ± 0,3
[EtMelm] BF ₄	12,8 ± 0,6
[BuMelm] BF ₄	11,7 ± 0,6
[BuMelm] PF ₆	11,4 ± 0,6
[hEXMelm] PF ₆	8,9 ± 0,9

As propriedades físico-químicas de interesse para aplicação de líquidos iônicos neste trabalho são:

- a. Alta estabilidade térmica para ser usado em reações em micro-ondas.
- b. Caráter anfifílico, ou seja, possuir duas regiões estruturais, uma hidrofílica (ou polar) e outra hidrofóbica (ou apolar) presentes na mesma molécula, promovendo maior interação entre o óleo e o álcool na reação de transesterificação.
- c. Alta condutividade e propriedade dielétrica adequadas para promoverem maior interação com a radiação micro-ondas.
- d. Micibilidade do líquido iônico em água, pois pode auxiliar na extração da água existente no óleo como impureza, tornando o éster produzido ainda mais puro.

Desde a primeira síntese assistida com micro-ondas em 1986, a técnica tem sido bastante aceita como método para reduzir o tempo de reação e para aumento de rendimento dos produtos comparado com métodos convencionais (GEDYE *et al.*, 1986). A aplicação do líquido iônico como alternativa de meio reacional em processos envolvendo aquecimento por micro-ondas tem sido relatada na literatura nos últimos anos (LEMOS, 2009).

Devido à comprovação desta interação, autores também passaram a estudar os processos de síntese destes líquidos iônicos em micro-ondas, Leadbeater e Torenius (2002) relata o sucesso nestes processos de síntese, podendo destacar a diminuição drástica dos tempos de reação. Esta diminuição de tempo também é relatada por Horikoshi *et al.* (2008) que avaliou a síntese em frequências diferentes, onde os melhores resultados alcançados ocorreram em frequência de 5.8 Ghz e em tempos que não ultrapassaram 30 minutos, muito menor que os tempos dos métodos tradicionais que podem levar até mais de 2 dias. Com isso os líquidos iônicos passaram a ser uma constante em trabalhos que envolvem micro-ondas.

Asikkala (2008) estudou o emprego de líquidos iônicos e radiação micro-ondas em reações orgânicas e descreveu a eficiência da reutilização de catalisadores ancorados no líquido iônico, principalmente para a recuperação de catalisadores de alto valor comercial. Segundo o autor, dissolver catalisadores em líquido iônico é uma possibilidade para conseguir catalisadores estáveis, eficazes e recicláveis.

Alguns trabalhos isolados demonstram a aplicação dos líquidos iônicos em reações de síntese de biodiesel. Lapis *et al.* (2008) promoveram a reação de transesterificação, utilizando óleo de soja, com um sistema catalítico ácido e básico suportado em líquidos iônicos. Os resultados indicaram que é possível recuperar o solvente etanol por 3 ou 6 vezes. Os autores indicaram que essa quantidade de ciclos pode tornar o processo muito mais viável. Embora os autores tenham utilizado aquecimento convencional os resultados foram bem satisfatórios, com conversões acima de 99% em tempos pouco superiores a 30 minutos.

DaSilveira Neto *et al.* (2007) utilizaram um complexo catalítico imobilizado em líquido iônico (BMI.InCl₄), na transesterificação de óleo de soja. Neste caso, o

aquecimento foi do tipo convencional, mas também com bons resultados. Em suas conclusões, sugerem ainda mais estudos sobre o desenvolvimento de novas condições catalíticas utilizando os líquidos iônicos nos processos de produção de biodiesel.

Como catalisadores nas reações, os líquidos iônicos também tem mostrado resultados expressivos, seja para a produção de biodiesel ou outros fins. Através do aquecimento convencional Liang *et al.* (2009) conseguiram uma conversão de 98,5% nas reações de transesterificação a 70°C para produção de biodiesel, utilizando um líquido iônico de cloro-aluminato trietilamônio ($[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$) em altas proporções (1:1 de LI/Óleo). Eles utilizaram o álcool metanol e óleo de soja, mas o tempo de reação ainda é muito alto (9 horas) comparado com o aquecimento em micro-ondas.

Ainda com aquecimento convencional, Han *et al.* (2009) chegaram a 93,5% de conversão em biodiesel em reações de transesterificação, já agora a 170°C, com tempos de 4 horas de reação, só que neste caso utilizando líquidos iônicos de Ácidos de Bronsted e em concentrações de 6%. Os autores também destacaram a importância e facilidade do reuso dos catalisadores para a produção de biodiesel.

Já em aquecimento em micro-ondas, Dharman *et al.* (2009) relataram a influência significativa do aquecimento dielétrico nos processos, eles realizaram reações de transesterificação do etileno carbonato utilizando sete tipos de líquidos iônicos como catalisadores, além disso testaram a melhor faixa de potência (300W) no reator multimodo (KMIC 2000) e a melhor faixa de temperatura (120°C). Com estas condições as conversões do etileno carbonato (EC) em dimetil carbonato (DMC) e etileno glicol (EG) foram de 85,6% e 81,7% respectivamente, em tempos menores que 15 minutos.

Uma das únicas referências encontradas na literatura que mais se aproximam das condições utilizadas neste trabalho é o dos autores Majewski *et al.* (2009), que estudaram a transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel e utilizaram um sais de di-fenil-amônio como catalisador e aquecimento por micro-ondas da marca CEM. Dos óleos utilizados no trabalho (Milho e Soja), o de

milho é o que alcançou os maiores valores de conversões, 100% com tempos de 20 minutos e 20% de catalisador, isso a uma temperatura de 150°C.

Face ao exposto anteriormente, os métodos de produção do biodiesel precisam ser aprimorados no sentido de obter maiores conversões com menores perdas nos processos. Pode-se também observar que a aplicação de métodos combinados pode ser uma alternativa na melhoria dos processos produtivos. Os líquidos iônicos vêm sendo muito utilizados como solventes em diversas reações, além desta aplicação pode-se destacar também a ancoragem de catalisadores nos líquidos iônicos para melhorar as conversões, até mesmo na produção de biodiesel.

Por outro lado, ainda não se tem um estudo na literatura que aborde a utilização de líquidos iônicos como catalisadores para a produção de biodiesel. Além disto, apesar dos mesmos apresentarem-se bastante atraentes para o emprego sob irradiação micro-ondas, os estudos neste campo são ainda bastante escassos. Com isso pode-se dizer que existe uma lacuna a ser estudado acerca deste comportamento catalítico dos líquidos iônicos na produção do biodiesel, principalmente o seu emprego acoplado ao aquecimento micro-ondas.

3. Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados no Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes (UNIT). Alguns testes de contraprova dos procedimentos de medida das conversões foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis e Energia (LABEN) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). O Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais possui equipamentos destinados a análise de dispersões e emulsões, processos pressurizados de extração e unidades para produção de biodiesel, neste último caso o laboratório conta com 3 micro-ondas multimodo da marca ANTON PAAR e 1 monomodo da marca CEM, além de uma unidade experimental para a produção contínua de biodiesel supercrítico, entre outros equipamentos que subsidiam estudos e análises nestas áreas.

3.1. Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados no decorrer do trabalho: óleo de soja comercial (Soya); álcool etílico (C_2H_5OH) 99,5% PA, anidro (MERCK); álcool metílico (CH_3OH) 99,5% PA, anidro (MERCK); ácido sulfúrico 99,8% (VETEC), como catalisador ácido homogêneo; hidróxido de sódio 99,8% (VETEC), como catalisador básico homogêneo. Para o procedimento de lavagem utilizou-se hexano (C_6H_{14}) mistura de isômeros (Fmaia), sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) PA (NUCLEAR) e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) PA (Synth).

Os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram adquiridos da Sigma-Aldrich, sendo um com característica ácida e outro com característica básica. A formulação química destes líquidos possui o mesmo cátion, um anel imidazólio ligado a um metil e um butil e em sua parte menor; ao passo que o ânion difere nos LIs, conferindo a característica básica e ácida. A Figura 20 apresenta a estrutura química dos LIs empregados neste trabalho. A Tabela 6 evidencia algumas propriedades de tais LIs.

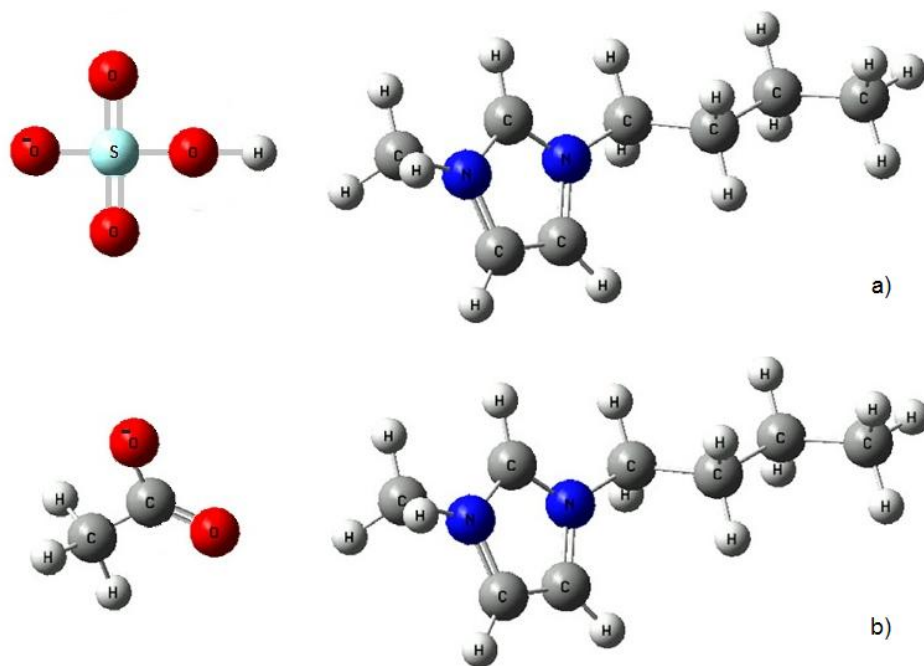


Figura 20: Estrutura dos líquidos iônicos utilizados.
a) BMIM HSO₄ b) BMIM Acetato

Tabela 6: Propriedades dos líquidos iônicos fornecidas pelo fabricante.
Fonte: BASF – The Chemical Company

Propriedades	[BMIM] Acetato	[BMIM] HSO ₄
Massa Molar	198.27	236.79
Temp. de Fusão (°C)	< - 20	< 28
Temp. de Ebulição (°C)	153	249
Viscosidade RT (mPas)	398.3	4320
Viscosidade a 80°C (mPas)	22.4	164.3
Densidade RT (mPas)	1.0550	1.2770
Densidade a 80°C (mPas)	1.0192	1.2431
Potencial Eletroquímico (V)	- 2,3 / + 0,8	-
Condutividade Elétrica (μS/cm)	1100	-
Ponto de Inflamação (°C)	435	440
Solubilidade em Água	∞	∞

3.2. Unidades Experimentais

Os experimentos para produção de biodiesel na presença de líquidos iônicos foram conduzidos todos em batelada empregando aquecimento convencional, para fins de comparação, e em dois reatores micro-ondas, um do tipo multimodo (ANTON PAAR) e outro monomodo (CEM).

3.2.1. Aquecimento Convencional

O sistema foi montado com um balão de fundo redondo com duas bocas esmerilhadas, uma conectada a um condensador para refluxo do solvente, resfriado com fluxo constante de água, e outra para a colocação do termopar e coleta das amostras. O aquecimento foi realizado em banho com fluido térmico em recipiente aberto, sobre uma placa aquecedora com controle de agitação e temperatura digitais. A temperatura interna do meio era controlada por termopar da própria placa. A agitação era mantida o mais alta possível para garantir a homogeneidade do meio, visando maior interação do catalisador. A Figura 21 apresenta uma vista do sistema experimental para produção de biodiesel empregando aquecimento convencional.



Figura 21: Sistema utilizado nas reações com aquecimento convencional.

Procedimento Experimental para Reator Convencional

Nesta etapa do estudo, os LIs ([BMIM] HSO₄ e [BMIM] ACETATO) foram empregados em concentrações e de 10% molar e com proporções álcool/óleo de 1:6 e com catalisador na proporção de 10% molar. Os materiais eram pesados diretamente no balão, totalizando em torno de 100mL da mistura, e posteriormente levado ao aparato experimental para o início da reação. Neste instante o fluido

térmico já estava aquecido na temperatura adequada para o metanol (60°C) ou etanol (75°C).

Ao decorrer do procedimento foram retiradas amostras a cada hora nas primeiras 8 horas e uma amostra ao final de 22 horas, seguindo as faixas de trabalho de síntese de biodiesel com líquido iônico apresentadas por Liang *et al.* (2009). Cada amostra coletada passou pelo procedimento de lavagem para retirada do glicerol e depois para a secagem para eliminação do álcool para posteriormente ser cromatografada para determinar a conversão da reação em ésteres, de acordo com o procedimento apresentado nos itens 3.3 e 3.4.

3.2.2. Reator Micro-ondas Multimodo

Os ensaios no reator multimodo foram conduzidas num reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton-Paar composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo, com volume máximo de 80 ml cada. O equipamento possui dois magnetrons gerando radiações a uma frequência de 2,45 GHz, com uma potência máxima de irradiação de 1400 W. Cada frasco possui um agitador magnético, o qual pode promover velocidades de agitação em três níveis diferentes.

O reator é dotado de um soprador de ar para resfriamento das amostras, que pode assumir 3 vazões distintas. Tal sistema possibilita a investigação de distintas potências totais adicionadas ao meio reacional, uma vez que ao aumentar a vazão do soprador, a transferência de calor aumenta, diminuindo a temperatura da solução e conseqüentemente forçando que o reator aumente a potência irradiada para manter a temperatura do sistema na condição desejada.

A unidade possui sensores de pressão e temperatura e permite estabelecer distintos programas de aquecimento, nos quais podem ser estabelecidos perfis com potência ou temperatura controlada. A temperatura é medida no fundo de cada tubo por um dispositivo infravermelho, ao passo que o tubo 1 possui um sensor de temperatura a gás no seio do fluido.. O equipamento pode realizar reações em temperaturas de até 300°C e em pressões de até 80 bar. A Figura 22 apresenta uma vista do reator Synthos 3000 da Anton Paar.

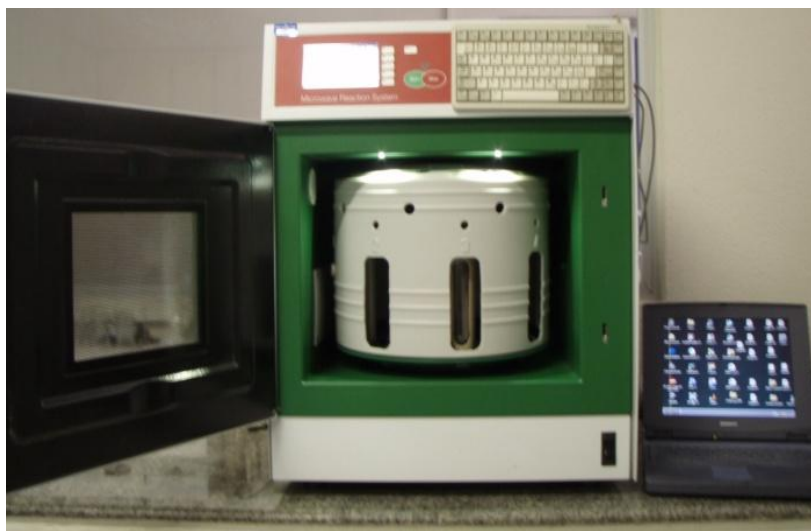


Figura 22: Reator micro-ondas Synthos 3000 modificado.

Procedimento Experimental para Reator Multimodo

As proporções de reagentes e catalisadores eram pesadas no próprio frasco reacional que era levado ao equipamento onde se fazia o encaixe do frasco na cápsula de suporte e depois eram acopladas as cápsulas no rotor principal. O rotor era colocado dentro do reator, onde se fazia a programação das condições reacionais e se dava início ao aquecimento.

Nas reações realizadas no reator Anton Paar empregou-se 4 frascos de quartzo no rotor com capacidade máxima de 80mL cada, sendo apenas 1 recipiente com o meio reacional e os demais apenas com óleo e álcool em igual volume (em torno de 25 mL), investigando tempos reacionais de até 120 minutos. As misturas de álcool/óleo de soja foram investigadas nas razões molares 10/1 e 20/1, com catalisador homogêneo ácido (H_2SO_4) na proporção de 1% e 3%. Esta etapa foi conduzida empregando metanol como solvente, nas temperaturas de 70°C, 100°C; 120°C e 140°C.

Ao final de cada reação os produtos também seguiam para procedimento de preparo das amostras para retirada do glicerol; secagem para eliminação do álcool e análise em cromatografia gasosa para determinação da conversão em ésteres (itens 3.3 e 3.4).

Com estes testes foi identificado que as conversões encontradas eram baixas, o que levou a investigação do equipamento para maior entendimento do que ocorria durante o seu funcionamento. Ficou constatado através de adaptações e acompanhamento visual das reações que a agitação do meio reacional era precária, o que poderia ser o motivo das baixas conversões. A Figura 23 apresenta algumas modificações realizadas a fim de monitorar as reações dentro do tubo, através de cortes no suporte do frasco de quartzo para permitir a visualização do processo com o reator em funcionamento.



Figura 23: Adaptações realizadas na capsula de suporte e na capa externa do rotor para acompanhamento visual das reações.

3.2.3. Reator Micro-ondas Monomodo

Outro equipamento utilizado neste trabalho foi o reator micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo Discover. Este equipamento possui uma única cavidade com sete pontos diferentes de emissão das micro-ondas, potência máxima de 300 W e recipiente de vidro, tipo tubo, com volumes de 10 mL e 35 mL. Também possui acessórios para a utilização de balões de vidro com fundo redondo com até 100 mL, podendo operar em sistema aberto utilizando um condensador, conforme apresentado na Figura 24.



Figura 24: Micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo Discover com detalhes da cavidade única que recebe a emissão das ondas.

No equipamento Discover (CEM) tem uma agitação mais favorecida pelo modelo de frasco e único ponto de agitação central, mantendo ainda mais a estabilidade da mistura no meio reacional óleo/álcool/catalisador. O software operacional do equipamento faz o controle instantâneo de tempo, pressão, temperatura e potência, parâmetros que podem inclusive ser alterados no decorrer da reação.

O reator permite também modos de trabalhos distintos que variam a forma de emissão das micro-ondas no sistema reacional. No modo dinâmico as ondas são emitidas apenas para manter constante a temperatura estabelecida pelo operador, onde a radiação é emitida de forma muito intensa inicialmente e depois apenas o mínimo necessário para manter a temperatura. Para o modo Potência Fixa o equipamento emite picos instantâneos de ondas durante todo o tempo de reação, sempre que a temperatura começa e diminuir é emitido novo pico, entretanto quando é utilizado o modo Potência Fixa com a função “sem controle de temperatura”, as ondas são emitidas em potência máxima, estabelecida pelo operador, durante todo o tempo da reação.

Procedimento Experimental para Reator Monomodo

Os reagentes eram pesados juntamente com o catalisador diretamente nos frascos que depois eram tampados e colocados no reator. No computador eram estabelecidas as condições reacionais e modo de trabalho e em seguida dado o

comando de início do processo. Com isso o equipamento fazia o fechamento do frasco através de um braço automático que lacrava o recipiente para poder suportar as variações de pressão. O procedimento experimental realizado no micro-ondas monomodo foi conduzido em duas condições:

- a) Sistema aberto com balões de fundo redondo 100 mL e condensador com fluxo de água ascendente para refluxo do álcool. Com razão molar de álcool/óleo de 10:1 e concentração de 10% molar de líquido iônico e volume reacionais de 20 e 50mL, durante 30 minutos. As temperaturas foram 60°C (metanol) e 75°C (etanol) e os modos de trabalho do equipamento foram Dinâmico e Potência fixa.
- b) Sistema fechado com tubos de 35 mL de volume total, utilizando volumes de 5 e 20mL. Inicialmente as concentrações eram semelhantes às anteriores (1:10, 10% LI e temperaturas foram 60°C-metanol e 75°C-etanol). Numa etapa posterior estas condições foram ampliadas, investigado tempos de reação entre 3 e 120 minutos, e com concentrações dos LIs de 5% a 200%. As razões álcool: óleo foram investigadas em 6:1, 10:1 e 15:1.

Com a reação em andamento era possível observar no monitor o seu comportamento, inclusive podendo fazer alterações nos parâmetros sem ter que parar a sua execução. Por outro lado não havia possibilidade de acompanhamento visual do comportamento das fases durante a reação, pois o equipamento ainda não possuía o sistema de câmera instalado.

Concluído o tempo de reação o equipamento fazia o resfriamento da amostra até a temperatura programada anteriormente (50°C) para evitar problemas com o alívio de pressão. Ao final das reações os frascos eram acondicionados em uma estante para fazer o acompanhamento visual do meio e comparação de tonalidades de escurecimento, possível indicativo de degradação, e depois também seguiam para a determinação da conversão das reações.

3.3. Preparo das Amostras

Após o tempo de síntese decorrido o meio reacional era neutralizado com uma solução ácida ou básica a 10%, a depender do catalisador utilizado na reação. Após agitação do sistema, o conteúdo do reator era transferido para um funil de separação, lavando-se o recipiente do reator com água a 80° C, até tirar todo o excesso. Ao funil de separação adicionava-se mais água e agitava-se. Após ocorrer a separação das fases, retirava-se a fase inferior que arrasta o glicerol e o LI, repetia-se o procedimento de lavagem até que a fase inferior estivesse limpa e, em seguida, removia-se esta fase novamente.

À fase superior, que estava homogênea, adicionava-se 5 ml de solução saturada de NaCl, aguardava-se a decantação e eliminava-se a fase inferior. Adicionava-se 5 ml de heptano, agitava-se e novamente eliminava-se a fase inferior. No caso de ainda haver precipitados na solução, adicionava-se mais heptano para repetir o processo de separação.

Finalmente era adicionada 1 espátula de sulfato de sódio, com aproximadamente 3g, que após agitação e decantação, servia como um filtro para a fase superior. Colocava-se um funil com papel de filtro abaixo para receber o conteúdo do funil, que era filtrado lentamente. Este filtrado (heptano + ésteres) era levado a uma estufa a vácuo para evaporar o solvente da mistura, até peso constante. Após este período de secagem, parte da amostra era preparada para a injeção em cromatógrafo conforme metodologia descrita no item a seguir.

O procedimento de lavagem que foi utilizado é padrão para todas as amostras coletadas nos três tipos de aquecimento. A única diferença era em relação à neutralização dos catalisadores. As lavagens das amostras das reações que utilizam os líquidos iônicos visavam também eliminar o catalisador, não havendo a necessidade de fazer outro tipo de extração, isso ocorre devido à sua grande interação com a água o que também favorece a sua recuperação.

3.4. Análise da Conversão em Ésteres por Cromatografia Gasosa

O cromatógrafo gasoso que foi utilizado é da marca VARIAN, modelo CP-3800 (Figura 25), equipado com detector de ionização de chama (FID). Para a separação dos compostos foi usado uma coluna DB-waxetr (Ca, EUA) de 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme, com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL/min.



Figura 25: Cromatógrafo gasoso - Marca VARIAN modelo CP- 3800.

Procedimento experimental para análise de conversão

Para a medida de conversão da reação havia a necessidade do preparo da amostra antes da injeção. 100mg de amostra do biodiesel produzido eram adicionados um balão volumétrico, completando o volume com heptano. Em seguida 100 μL dessa solução eram transferidos para um balão volumétrico de 1mL, contendo 100 μL da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 2500mg/L) e completado o volume com heptano. Em seguida 1 μL da amostra era injetado no sistema cromatográfico. Após a injeção, a conversão era analisada a partir da integração dos picos dos cromatogramas gerados, que indicam a quantidade de éster na amostra através equação 1:

$$PE = \frac{SOMA (AT - API) \times C \times 100}{(API) \times M \left(\frac{mg}{ml}\right)} \quad (1)$$

Onde PE é o percentual de ésteres na amostra, AT é a área total obtida com a integração do pico, API é a área do padrão interno e M a massa da amostra (mg/mL). A determinação de conversão realizada na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) foi realizada utilizando o mesmo tipo de equipamento para testes de contraprova de metodologia e do próprio equipamento.

4. Resultados

A apresentação dos resultados passa pelas seguintes etapas: primeiramente a realização dos experimentos com aquecimento convencional em baixas temperaturas, depois os testes que avaliaram as condições de trabalho dos equipamentos quanto a agitação e as possíveis modificações que poderiam ser feitas; depois um estudo sobre as condições mínimas de agitação necessárias para que as fases permanecessem homogêneas durante a reação dentro do equipamento. Na sequência, são apresentados os resultados alcançados com os testes com os reatores microondas e a influência das variáveis operacionais e modos de trabalho dos equipamentos.

4.1. Reações em Baixa Temperatura no Reator Convencional

Foram realizadas algumas reações em baixas temperaturas, ou seja, valores próximos dos pontos de ebulição de cada álcool, com etanol a 75°C e metanol a 60°C, em aquecimento convencional. As condições para este caso foram razão molar de 10:1 (álcool / óleo de soja) e 1:10 (líquido iônico / óleo) para ambos líquidos iônicos: básico ([BMIM] ACETATO) e ácido ([BMIM] HSO₄). Nas primeiras 8 horas foram retiradas alíquotas a cada 1 hora e, ao final de 22 horas avaliou-se novamente a conversão da reação. Os valores da conversão foram baixos para todas as condições, não ultrapassando 5% de conversão, mesmo depois de 22 horas, conforme apresenta a Figura 26.

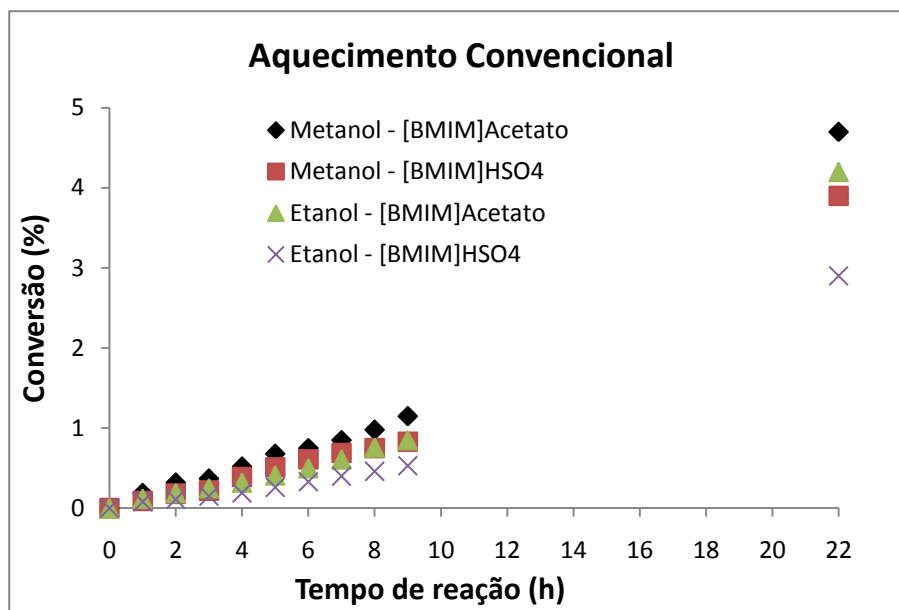


Figura 26: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO₄ com metanol e etanol a 65°C e 75°C, respectivamente.

Posteriormente, mais dois testes foram realizados com aquecimento convencional (Figura 27), a porem com concentração dos LIs aumentadas para 1:1 de líquido iônico em relação ao óleo, em 70°C de temperatura, utilizando apenas metanol como álcool na mesma razão molar 10:1.

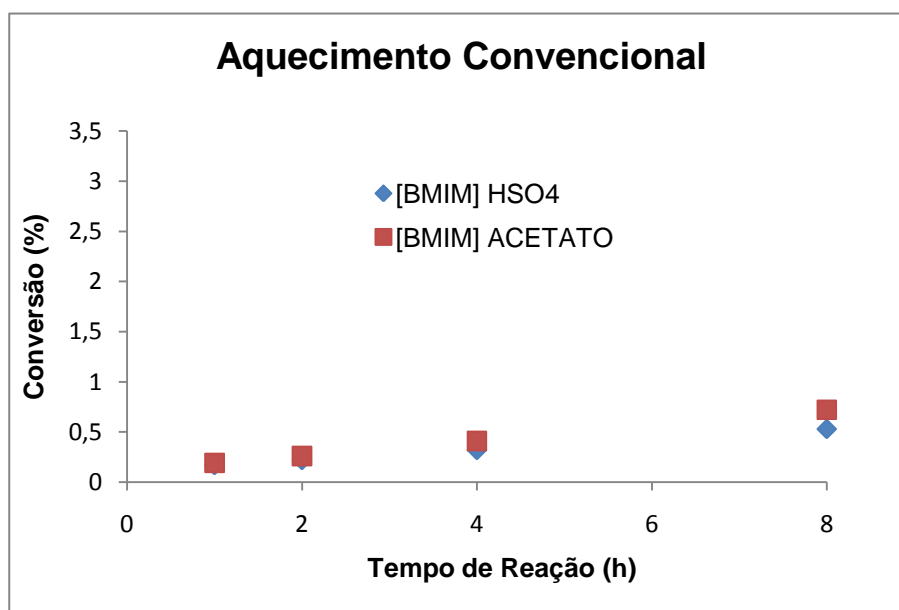


Figura 27: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO₄ com metanol a 70° C.

Pode ser observado nestes experimentos que as conversões continuaram baixas, não ultrapassando 1% de conversão, mesmo depois de 8 horas de reação, podendo ser um indicativo de pouca eficiência dos líquidos iônicos em reações de baixas temperaturas com aquecimento convencional.

Os resultados alcançados não estimularam maiores estudos sobre o aquecimento convencional em baixas temperaturas, pois mesmo utilizando uma concentração elevada de 1:1 (LI / óleo de soja) e tempos reacionais relativamente longos, as conversões foram baixas. Alguns resultados da literatura corroboram esta tendência, como por exemplo, o estudo de Han *et al.* (2009) onde foram obtidas conversões de no máximo 30% nas reações de transesterificação com temperaturas acima de 80°C para o metanol, quando utilizaram líquido iônico de ácido de Bronsted. Liang *et al.* (2009), alcançaram em torno de 15% de conversão nas reações de transesterificação com proporções de 1:1 de catalisador e óleo de soja, e atribuíram este resultado a baixa acidez do líquido iônico empregado que era a base de cloro-aluminato.

Um teste adicional foi realizado para verificar o comportamento do catalisador homogêneo ácido (H_2SO_4) com concentração 3%, com as mesmas condições utilizadas nos testes anteriores, para fins de comparação (Figura 28)

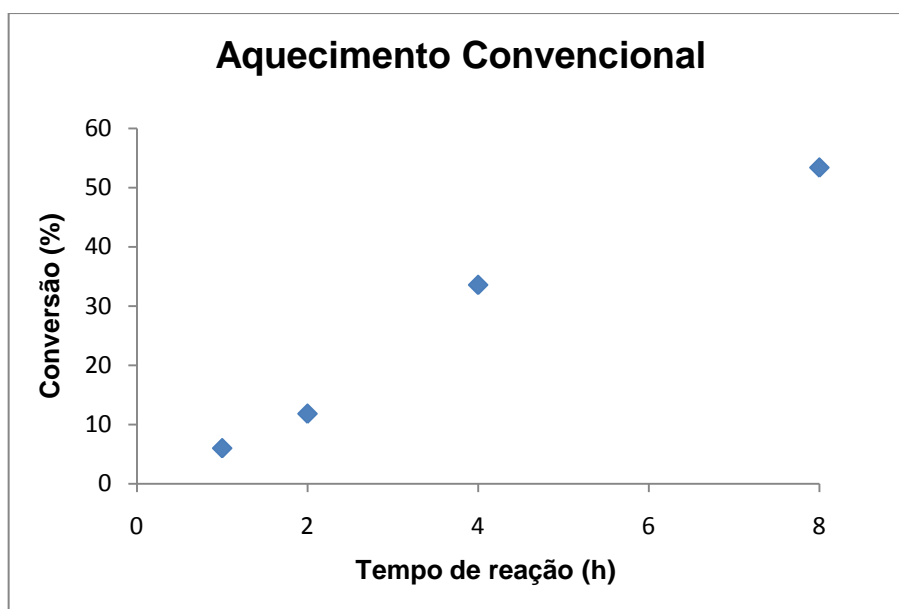


Figura 28: Curvas de conversões para aquecimento convencional utilizando H_2SO_4 na concentração de 3% com metanol a 70° C.

Os resultados apresentados concordam com valores encontrados na literatura. Neste sentido pode-se afirmar que o sistema de aquecimento convencional utilizado era adequado e a baixa conversão obtida nas condições operacionais deve-se a pouca atividade catalítica dos LIS para este sistema nas condições de baixas temperaturas com aquecimento convencional.

4.2. Reator Micro-ondas Multimodo

4.2.1. Reações em Baixas Temperaturas no Micro-ondas multimodo

Os primeiros testes deste trabalho identificaram baixa eficiência nas conversões de reações de transesterificação (Figura 29), para produção de biodiesel, quando se utilizava baixa temperatura (70°C), mesmo com altas concentrações dos líquidos iônicos (1:1 – LI/óleo) e com longos tempos de reação (60 e 120 minutos).

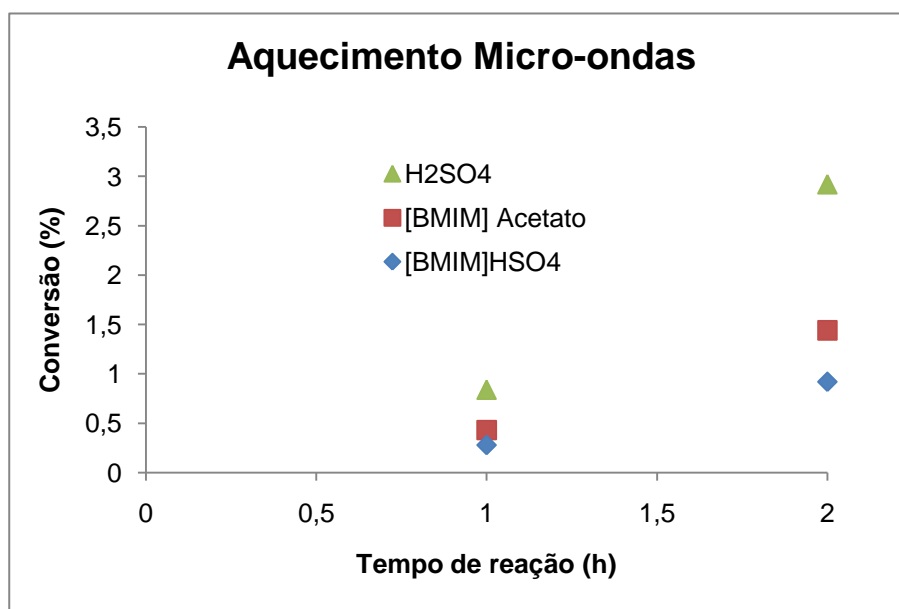


Figura 29: Aquecimento micro-ondas multimodo utilizando H₂SO₄ (3%), [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO₄ (1:1) com metanol a 70°C.

Devido as baixas conversões encontradas (inferiores a 3%), buscou-se avaliar o nível de agitação do sistema reacional. Para melhor entendimento do funcionamento e visualização interna do reator foram realizados cortes tanto na capa externa de proteção do rotor, como na cápsula interna de suporte do reator de quartzo (Figura 30). Estes cortes foram realizados de forma alinhada para que através do vidro de observação da porta, pudesse ser visualizado o comportamento da mistura reacional, mesmo com o processo em andamento.



Figura 30: Cortes da capa externa do rotor e na cápsula de suporte do reator.

Com as modificações realizadas no micro-ondas da Anton Paar foi possível observar, em um frasco retirado instantaneamente do reator (Figura 31), que a agitação do meio era pouco efetiva para manter a homogeneidade da mistura reacional. Uma vez que a fase mais densa e mais viscosa (óleo majoritariamente) fica na fase inferior, a ação do agitador magnético é insuficiente para misturar as fases, mesmo quando a razão molar do álcool é aumentada em relação ao óleo.



Figura 31: Detalhe do corte da cápsula de suporte e a evidência da falta de homogeneização dos reagentes no meio reacional.

Verificou-se também que o equipamento possui apenas três pontos de agitação em sua base (Figura 32). Estes pontos são formados por campos magnéticos que promovem o movimento de rotação das barras magnéticas que estão dentro do frasco. Porém, isso só ocorre quando cada frasco passa por um determinado campo, ao ultrapassar esta região a influência é mínima e a agitação é praticamente nula em mais da metade do percurso do rotor.

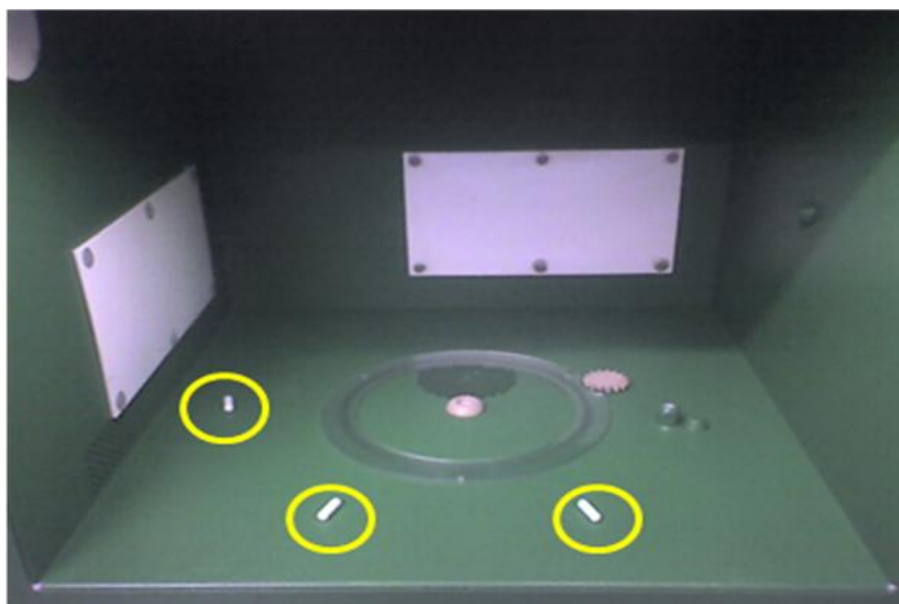


Figura 32: Ilustração dos pontos onde ocorre a ação do agitador magnético dentro da cavidade da unidade de síntese assistida por micro-ondas da Anton Paar.

Estas constatações levaram a um questionamento sobre qual teria que ser a agitação mínima para que houvesse uma mistura adequada afim de que a conversão pudesse ser aumentada neste tipo de reator.

4.2.2. Condições Mínimas de Agitação

Testes de agitação mecânica foram realizados para obter uma estimativa de agitação mínima para a mistura do meio reacional. Em uma placa de agitação magnética foram inseridas misturas empregando o mesmo frasco do reator micro-ondas, aumentando-se gradativamente a rotação de 500 rpm a 1200 rpm. O comportamento qualitativo observado é indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Descrição dos comportamentos da mistura reacional álcool:óleo (Razão molar 6:1) em função de distintas rotações em agitador magnético a temperatura ambiente.

Rotação	Descrição
500 rpm	Praticamente só ocorre agitação no óleo
800 rpm	Mínima mistura – gotículas
1000 rpm	Troca pequena, porém ocorre já a homogeneização parcial da mistura
1200 rpm	Maior homogeneização, mas ainda resta uma pequena camada de álcool que não se mistura

Os resultados destes testes indicaram que mesmo em maiores rotações do agitador magnético, o tempo em que a mistura permanecia misturada não ultrapassava 5 minutos. Desta forma, misturas de álcool metanol/óleo(a), álcool metanol/óleo/catalisador H_2SO_4 (b) e álcool metanol/óleo/líquido iônico (c,d,e) foram então agitadas durante 5 minutos em equipamento Ultra Turrax, com velocidade de 9.500 rpm, 17.500 rpm e 22.000 rpm, para que fosse avaliado o grau de mistura do meio reacional. A Figura 33 indica diferentes comportamentos das emulsões que ficaram em repouso após a agitação em 22.000 rpm, pois em rotações mais baixas, ocorria também a separação rápida das fases. As misturas e seus tempos de repouso são: **a)** Óleo+álcool (60 min. de repouso); **b)** Óleo+álcool+ H_2SO_4 (30 min. de repouso); **c)** Óleo+álcool+LI (15 min. de repouso); **d)** Óleo+álcool+LI (30 min. de

repouso); **e)** Óleo+álcool+LI (60 min. de repouso). O teste foi sempre conduzido em condições ambientes de temperatura.

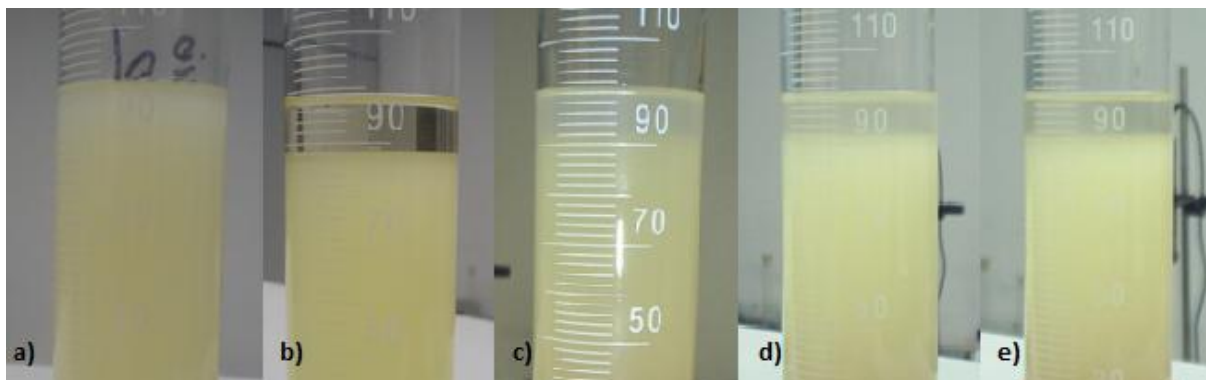


Figura 33: Teste da separação de fases de misturas reacionais para diferentes tipos de misturas e tempos de repouso distintos.

Estas misturas foram feitas com volume total de 100 mL, sendo que 20,35 mL de álcool e 79,65 mL de óleo, correspondendo à razão molar de 6:1 molar. Pode-se observar uma emulsão mais estável quando se mistura apenas óleo e álcool. Por outro lado, quando é adicionado H_2SO_4 (normalmente empregado como catalisador em reações de esterificação) a separação era muito rápida e bastante nítida(b). Já no caso das misturas com líquidos iônicos houve uma mistura parcial.

Com isso pode constatar que a agitação externa é eficiente e que a fase que se separa da mistura álcool/óleo é apenas o álcool que está em excesso, com isso passa a ter uma maior possibilidade de conversão vista a melhor homogeneidade da mistura, isso também pode ser um indicativo da necessidade da realização da agitação, sempre antes que a mistura seja levada ao reator para que auxilie no aumento da conversão.

Rinaldi *et al.* (2007) avaliaram o efeito da quantidade de catalisador (KOH) na estabilidade da emulsão, afim de recuperar ao final do processo o máximo de álcool e catalisador. Com concentrações que variavam entre 0,5% e 5% observaram que o aumento da concentração proporciona a separação. Nouredini and Zhu (1997) num estudo de cinética de transesterificação de óleo de soja com metanol, identificaram a grande influência da agitação na homogeneidade das fases e por conseqüência melhores conversões, principalmente em baixas temperaturas. Os autores afirmam que a partir de 70°C a influência passa a ser da temperatura e não mais da agitação de 600 rpm, utilizada no estudo.

4.2.3. Reações em Altas Temperaturas no Micro-ondas Multimodo

Com base nas observações de que em temperaturas baixas a agitação era deficiente, os testes passaram a ser conduzidos em faixas de temperatura mais elevadas para minimizar o efeito de falta de mistura entre as fases álcool e óleo. Estes indicativos corroboram com o estudo de Nouredini and Zhu (1997) que apontou que a partir de 70°C a influência passa a ser da temperatura e não mais da agitação utilizada no estudo (600 rpm). Com o aumento da temperatura a viscosidade do óleo diminui e facilita a ação dos agitadores, promovendo uma mistura melhor das fases.

Meneses e Fortuny (2010) realizaram experimentos com reações de esterificação, utilizando reator micro-ondas do mesmo modelo, fazendo o comparativo entre o catalisador homogêneo (H_2SO_4) e líquido iônico ($[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$) em concentrações de $5,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ e com tempos de 1 a 3 horas (Figura 34).

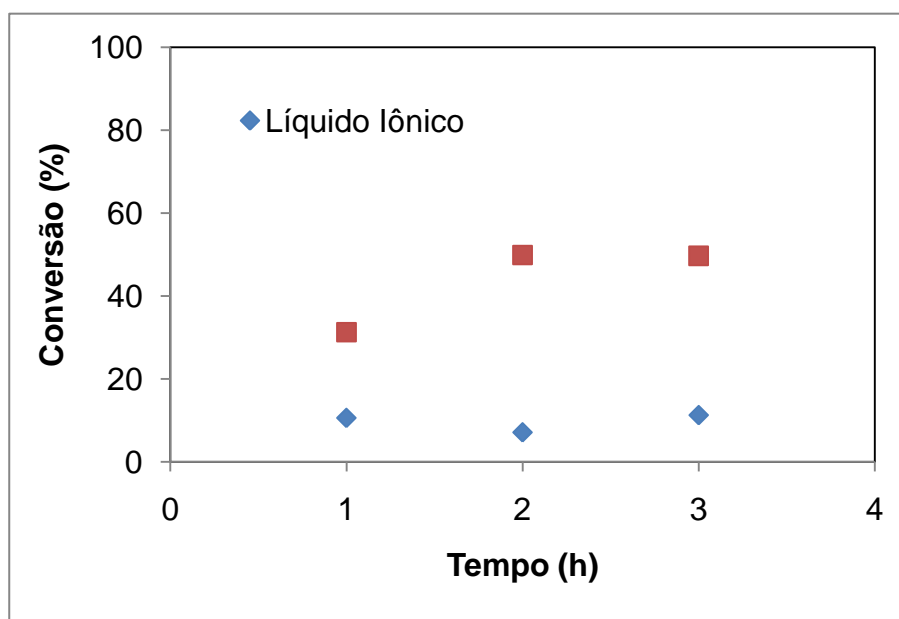


Figura 34: Curvas de conversões para reações de esterificação utilizando H_2SO_4 e $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ em concentrações de $5,1 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Fonte: Meneses e Fortuny, 2010

Observa-se que, mesmo com longos tempos de reação, as conversões ainda são muito baixas, em se tratando de reator micro-ondas, e que o líquido iônico ainda tem um rendimento muito menor que o ácido sulfúrico. Yuan *et al.* (2009) conseguiram, em um reator micro-ondas com agitação mecânica e sistema aberto

composto de condensador e refluxo de água para resfriamento, conversões acima de 80% em pouco mais de 50 minutos, para o catalisador H_2SO_4 e H_2SO_4 suportado em carvão ativo.

No presente estudo com o reator multimodo, foram realizados experimentos (Figura 35) onde a temperatura foi fixada em $120^\circ C$, com razão molar de 10:1 (álcool/óleo) e catalisadores tanto homogêneo (H_2SO_4), como os líquidos iônicos [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO_4 e tempos de reação de 60 e 120 minutos.

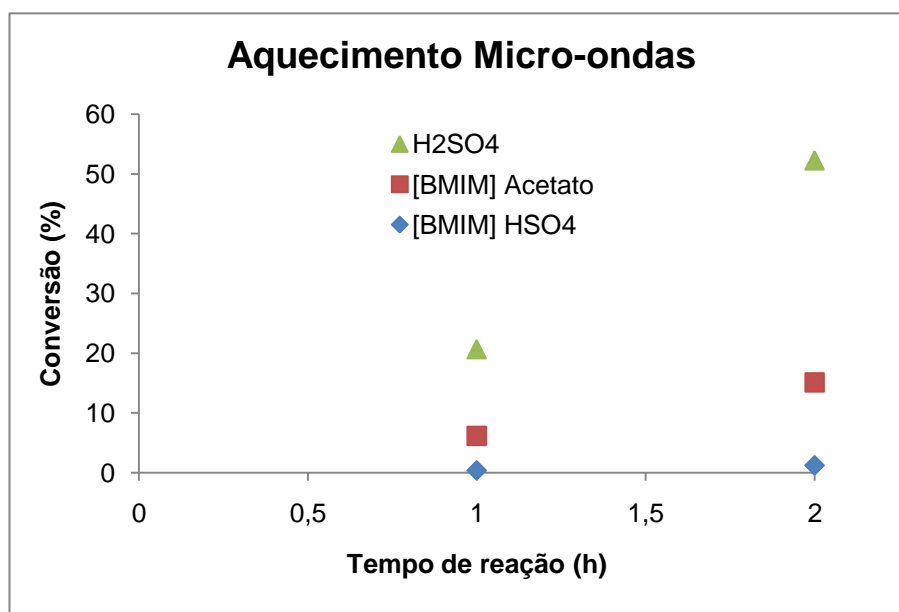


Figura 35: Conversões de reações de transesterificação utilizando H_2SO_4 , [BMIM] Acetato e [BMIM] HSO_4 , com metanol a $120^\circ C$.

Os resultados destes testes indicaram conversões de até 15% para o [BMIM] Acetato, depois de 120 minutos, sendo que o catalisador homogêneo ultrapassava os 52%. Face ao exposto, uma nova alternativa para as reações com líquidos iônicos foi avaliada, empregando outro reator que tivesse uma agitação mais severa e com isso promover melhores conversões para as reações de transesterificação.

4.3. Utilização do Reator Micro-ondas Monomodo

Nesta fase do trabalho utilizou-se um reator de micro-ondas da marca CEM, modelo Discover. O equipamento possui com sistema de agitação central e com vários pontos de emissão das micro-ondas em um único habitáculo (Figura 36),

também central. Isso favorece a agitação e a influência das micro-ondas na reação, fazendo com que ocorram maiores conversões mesmo com uma potência máxima limitada em 300 W.



Figura 36: Habitáculo do frasco no reator monomodo com único ponto de agitação e sete pontos de emissão de ondas centralizados.

Foram realizados testes de agitação no reator mono-modo, este já apresentando uma facilidade maior na observação visto que existe a possibilidade de realizar reações em sistema aberto.

Estes testes também mostraram uma baixa eficiência na homogeneização das misturas, pois o reator também tem formato alongado (Figura 37) e quando a mistura é de óleo e álcool tem-se o mesmo problema de agitação de reator anterior, dividido a diferença de volume das fases. Entretanto ficou definido que seriam feitas misturas com volumes menores de forma a favorecer a interação entre as fases, o que seria inviável para utilização no reator anterior, que dependia de no mínimo 25 mL para o funcionamento adequado.



Figura 37: Frasco de 35 mL utilizado para as reações no micro-ondas monomodo.

Com os resultados comparativos de estabilidade de pequenas misturas, resolveu-se pela utilização do reator CEM com volumes máximo 5 mL e empregando uma maior concentração do líquido iônico para favorecer a estabilidade da emulsão, pois neste caso apenas com uma breve agitação mecânica já era obtido uma mistura homogênea e estável, por no mínimo 15 minutos, o que já era considerado suficiente para dar início a reação.

4.3.1. Reações em Baixa Temperatura em Micro-ondas Monomodo

Com razão molar de 6:1 (álcool/óleo) de metanol para sistema fechado, os líquidos iônicos utilizados como catalisadores foram em proporção de 1:1 em relação ao óleo com tempos de 60 e 120 minutos. Nestes experimentos foram avaliados os modos de trabalho do micro-ondas, variando entre método de potência fixa e método dinâmico, onde o que muda é a forma de emissão das micro-ondas para aquecimento do sistema. A partir dos resultados apresentados na Tabela 8, percebe-se que novamente baixas conversões em ésteres foram obtidas.

Tabela 8: Experimentos realizados a baixa temperatura e excesso de catalisador.

Nº	Tipo LI	Temp. (°C)	Tempo (min)	Concentração (LI/óleo)	% Ester
1	Ácido	70	120	2:1	0,1
2	Ácido	70	120	2:1	0,1
3	Básico	70	60	2:1	0,3

Condições: Álcool: Metanol / Método: Dinâmico com Potência Fixa

4.3.2. Reações em Alta Temperatura em Micro-ondas Monomodo

Foram conduzidos experimentos a 120°C para minimizar o efeito da agitação do sistema. O estudo de Liang *et al.* (2009) evidenciou que concentrações de líquidos iônicos de 1:1 em relação ao óleo com aquecimento convencional não levaram a resultados expressivos. Neste trabalho optou-se por estipular a concentração de catalisador nas reações em 2:1 para dar início a esta nova fase de experimentos. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos, onde a conversão em ésteres ainda foi pouco expressiva.

Tabela 9: Experimentos iniciais realizados em alta temperatura.

Nº	Tipo LI	Temp. (°C)	Tempo (min)	Concentração (LI/óleo)	% Ester
4	Ácido	120	120	2:1	1,4
5	Ácido	120	120	2:1	1,6
6	Básico	120	60	2:1	0,8

Condições: Álcool: Metanol / Método: Dinâmico com Potência Fixa

Neste caso, as baixas conversões também podem ter sido em função de alguma degradação dos reagentes, pois em avaliação visual das amostras foi possível observar que ocorreu um escurecimento do meio no final da reação. A Figura 38 mostra imagens dos meios reacionais após a retirada do reator. As amostras 1, 2 e 3 são em baixa temperatura (70°C) e 4, 5 e 6 em alta temperatura (120°C). A amostra 5 também dá indícios de maior degradação que as outras, efeito que pode ter como motivo o uso do método de aquecimento por Potência fixa e o longo tempo de reação (120 min).

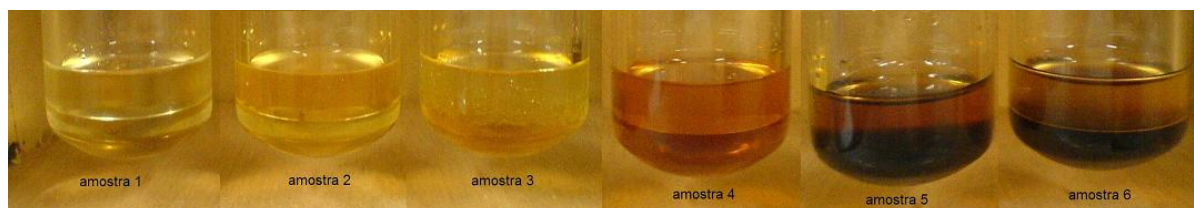


Figura 38: Misturas reacionais ilustrando as diferenças das temperaturas e método de aquecimento do reator micro-ondas monomodo.

4.3.3. Efeitos da Variação da Concentração

Em função destas degradações foram reduzidos os tempos das reações e modificados os percentuais de catalisadores para investigar as melhores interações entre líquidos iônicos e as micro-ondas (Tabela 10). Os experimentos passam a ser realizados no modo Dinâmico, para tentar alcançar um ponto ótimo de conversão, para que depois sejam avaliadas estas influências de utilização do equipamento em diferentes modos de funcionamento.

Tabela 10: Experimentos realizados com a variação dos tempos e de concentrações

Nº	Tempo (min)	Concentração (LI/óleo)	% Ester
15	3	1:1	5
11	10	1:1	21
10	30	1:1	51
8	60	1:1	37
12	10	1:2	15
9	60	1:2	19
13	10	1:4	7
14	10	1:20	3

Condições: Álcool: Metanol / LI básico / Temp: 120°C / Método: Dinâmico

Com os resultados, podemos observar que os testes (nº 15, 11, 10 e 8) que utilizaram a mesma concentração 1:1 de LI mostram um aumento na conversão nos primeiros 30 minutos e depois uma pequena queda aos 60 minutos, evidenciando novamente uma possível degradação dos ésteres.

Já no caso dos outros testes (nº 11, 12, 13 e 14) com apenas 10 minutos de reação, porém com concentrações diferentes, apresentaram uma queda nas conversões proporcionais a diminuição das concentrações, indicando que altas concentrações de LI podem ser auxiliar a conversão em ésteres da mistura reacional em tempos de reação reduzidos (Figura 39).

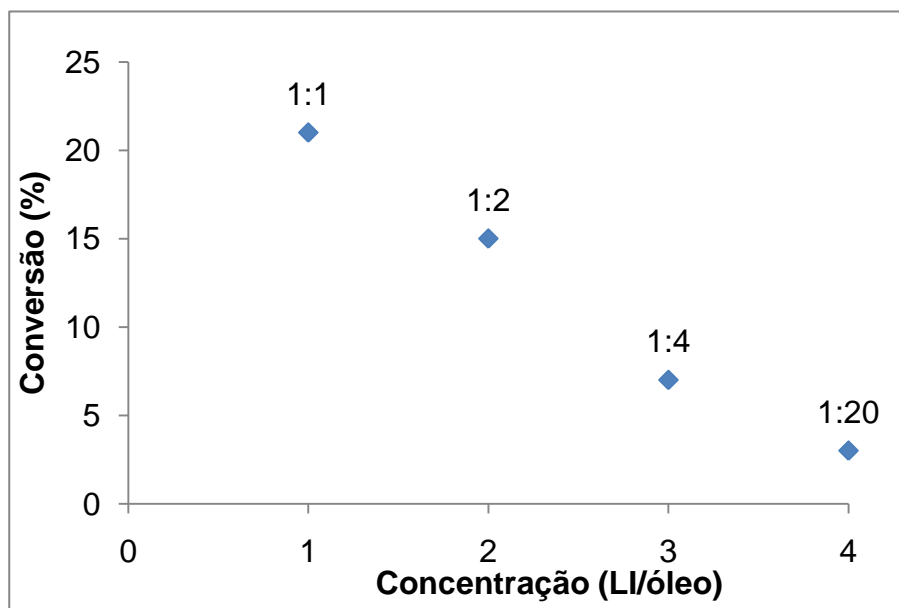


Figura 39: Diferentes concentrações de catalisador [BMIM] Acetato para 10 minutos de reações de transesterificação utilizando metanol a 120°C no modo Dinâmico.

4.3.4. Efeitos do Tempo de Reação

Estes experimentos foram importantes para a definição de uma faixa de trabalho, mas pra isso ainda foi necessário a realização de outros testes na faixa de 35 a 50 minutos, mantendo o mesmo percentual de catalisador, variando apenas os tempos. A Tabela 11 apresenta os resultados da influencia do tempo de reação sobre a conversão em ésteres para uma proporção entre LI e óleo fixada em 1:1.

Tabela 11: Experimentos realizados alta temperatura (120°C) com variação de tempo entre 3 e 60 minutos..

Nº	Tempo (min)	% Ester
15	3	5
11	10	21
10	30	51
17	35	58
18	40	79
19	45	62
20	50	66
8	60	37

Condições: Álcool: Metanol / LI básico / Temp: 120°C / Método: Dinâmico

. A Figura 40 apresenta os resultados sob forma gráfica, onde pode ser evidenciado conversões próximas a 80% em tempo de 40 minutos, com concentração de 1:1 de catalisador líquido iônico básico e álcool metanol.

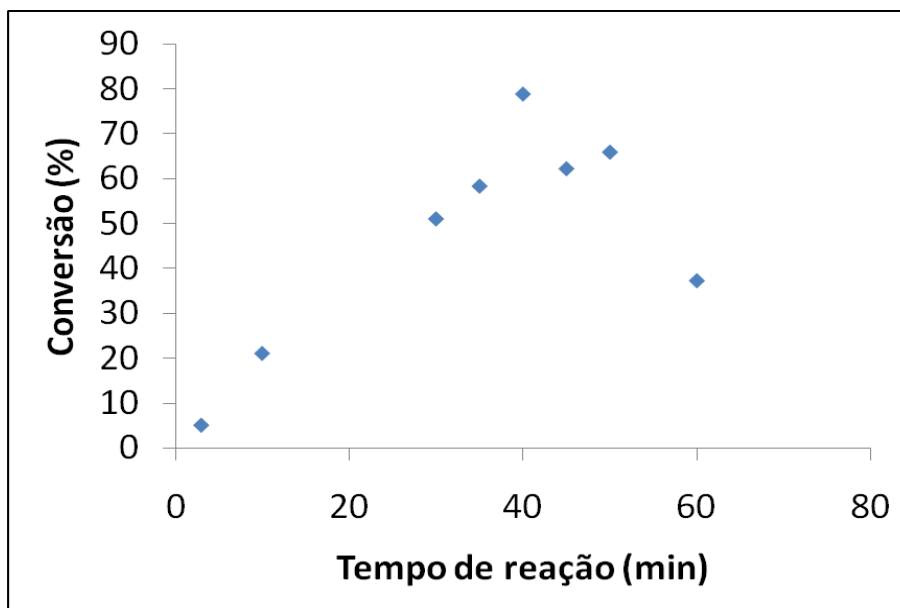


Figura 40: Curva cinética para reator monomodo com alta temperatura (120°C), metanol e concentração de [BMIM] Acetato de 1:1.

4.3.5. Efeitos dos Tipos de Álcool

Para avaliar o tipo de álcool foram conduzidos experimentos com metanol e etanol e em distintas razões molares álcool:óleo de 6:1, 10:1 e 15:1. Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e Figura 41.

Tabela 12: Experimentos realizados com álcool metanol e etanol em razões molares de 6:1, 10:1 e 15:1, com tempo de 30 minutos e concentração de 1:1 (LI/óleo)

Nº	Álcool	Tempo (min)	Concentração (LI/óleo)	% Ester
21	Metanol - 6:1	30	1:1	4
10	Metanol - 10:1	30	1:1	51
22	Metanol - 15:1	30	1:1	62
23	Etanol - 6:1	30	1:1	2
24	Etanol - 10:1	30	1:1	6
25	Etanol - 15:1	30	1:1	12

Condições: LI básico / Temp: 120°C / Método: Dinâmico

Os resultados mostram claramente um aumento significativo quando da utilização do álcool metanol. Pode-se também observar que quando as razões ultrapassam 10:1 (álcool:óleo) as conversões não tem aumento significativo (Figura 41).

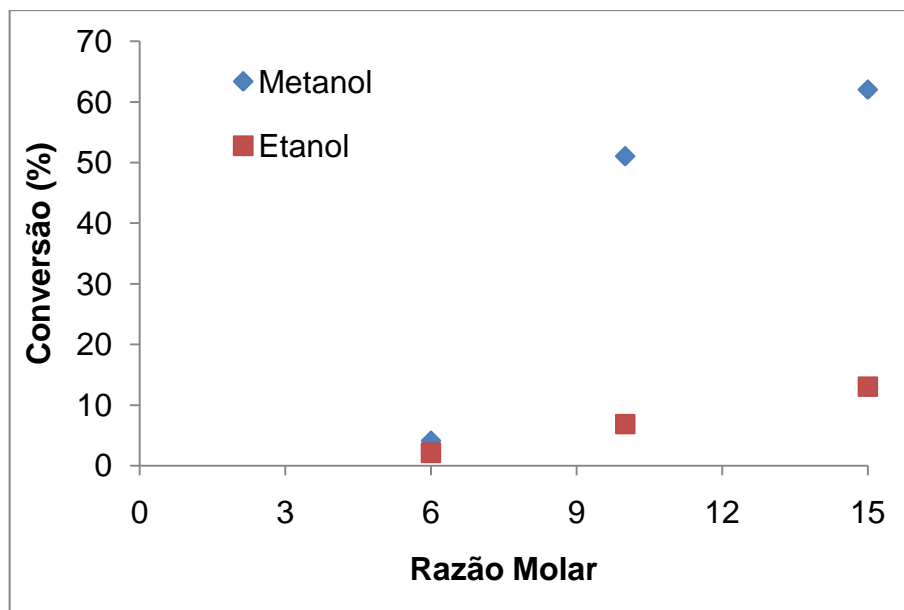


Figura 41: Dados de conversão para diferentes razões molares (6:1, 10:1 e 15:1) para metanol e Etanol, em 30 minutos de reação a 120°C.

4.3.6. Efeitos da Temperatura

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos em distintas temperaturas: entre 100°C e 140°C e em distintas concentrações de LI.

Tabela 13: Experimentos realizados em faixas diferentes de temperatura, entre 100 e 140°C, com duas concentrações de catalisador, 2:1 e 1:1 (LI/óleo)

Nº	Temperatura (°C)	Concentração (LI/óleo)	% Ester
28	100	2:1	2
7	120	2:1	2,4
29	140	2:1	2,6
30	100	1:1	8
11	120	1:1	21
31	140	1:1	30

Condições: Álcool: Metanol / LI básico/ Tempo: 10 min. / Método: Dinâmico

Os valores de conversão das amostras nº28 e nº29 mostram que para excesso de catalisador as diferenças são insignificantes e os valores muito baixos, provavelmente também em função das degradações observadas no meio pós reação (Figura 42), este sinal pode ser indicativo da grande interação dos líquidos

iônicos com as micro-ondas, já quando é diminuído este percentual de catalisador as conversões mudam para maiores valores mesmo em curto tempo reacional. Visualmente as amostras a 100°C apresentam-se menos obscurecidas do que as de 140°C.

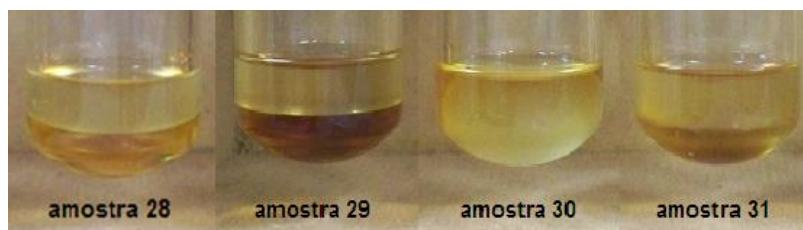


Figura 42: Imagem das amostras escurecidas (nº 29) como indicativo de degradação por excesso de catalisador em alta temperatura.

A Figura 43 apresenta a influencia da temperatura na faixa entre 100 e 140°C quando se considera uma concentração LI:óleo de 1:1, metanol como álcool em tempo de reação de apenas 10 minutos e usando relações álcool: óleo de 6:1.

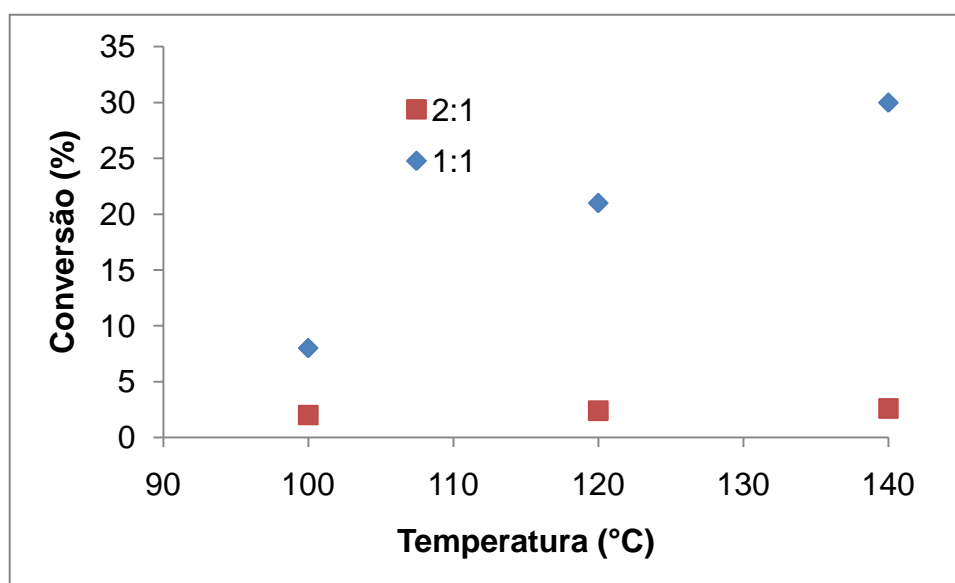


Figura 43: Dados indicativos de degradação com a utilização de catalisador em excesso (2:1) utilizando o mesmo álcool metanol com tempo de 10 minutos.

4.3.7. Efeito dos Modos de Trabalho do Reator Monomodo

Investigou-se o efeito de diferentes métodos de trabalho do reator micro-ondas: método Dinâmico (Dinâmico), que emite a irradiação apenas para alcançar e manter a temperatura desejada; Potência Fixa (Potência fixa), que também emite a

irradiação para manter a temperatura, mas neste caso em pulsos; Potência Fixa sem controle de temperatura (Potência fixa Safe), no qual o equipamento emite irradiação em sua potência máxima o tempo todo. A Figura 44 mostra uma simulação do que acontece com a emissão das ondas no equipamento para os três métodos respectivamente.

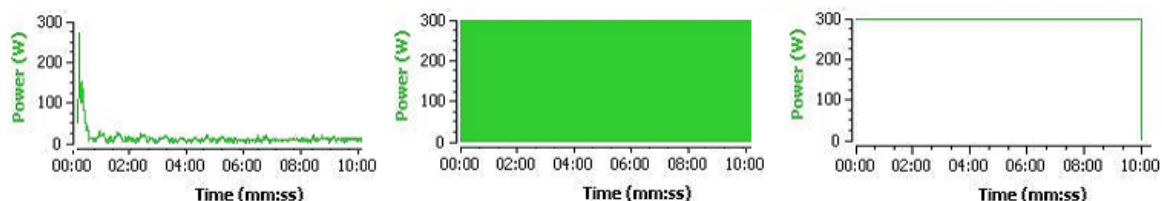


Figura 44: Ilustrações da variação de emissão de potência do reator monomodo para os diferentes modos de trabalho: Dinâmico, Potência Fixa e Potência Fixa sem controle de temperatura.

Testes utilizando o método de potência fixa (nº 32) e potência fixa sem controle de temperatura (nº 32), ou seja, fica programado no equipamento apenas limite máximo de potência e pressão. As condições reacionais foram iguais a da amostra nº 10, que foram algumas das melhores conversões, porém utilizando o método de aquecimento diferenciado, porém com percentuais de catalisador bem mais baixos 1:5 e 1:10. A Tabela 14 abaixo mostra o resultado das conversões e condições reacionais.

Tabela 14: Comparação entre os diferentes métodos de funcionamento.

Nº	Método Utilizado	Concentração (LI/óleo)	% Ester
10	Dinâmico	1:1	51
32	Potência Fixa	1:5	28
33	Potência Fixa (s/ controle de temp.)	1:10	67

Condições: Álcool: Metanol / LI básico/ Tempo: 30 min / Temp: 120°C

Como observado, apenas a mudança no modo de trabalho do equipamento promoveu alterações nas conversões, indicando que o modo de aplicação da radiação micro-ondas pode alterar as conversões da reação e

sugerindo que pode existir algum mecanismo diferenciado na reação quando se aplica a radiação micro-ondas mais intensamente.

Apenas a mudança do método de Dinâmico (amostra nº10) para Potência Fixa, sem controle de temperatura (amostra nº33) proporcionou um aumento em 30% na conversão, mesmo utilizando 10 vezes menos catalisador. Isso propõe uma elevada interação entre as micro-ondas e o catalisador.

4. Conclusões

Este trabalho investigou o emprego de líquidos iônicos acoplado a irradiação micro-ondas na reação de transesterificação do óleo vegetal de soja. Os resultados foram agrupados em duas categorias: reações a baixa temperatura onde se investigou as reações em temperaturas próximas a temperatura de ebulição dos alcoóis etanol e metanol. A segunda categoria buscou avaliar a reação em condições de temperatura mais elevadas (entre 100 e 140°C).

Os resultados nas condições de baixa temperatura indicaram conversões em ésteres da reação bastante baixos (em geral menor do que 3%), tanto no aquecimento convencional como no aquecimento via micro-ondas. Os dados sugerem que os líquidos iônicos empregados ([BMIM] Acetato e [BMIM] HSO₄), não se mostraram catalisadores efetivos para a reação de transesterificação de óleo de soja dentro da faixa experimental investigada.

Nos experimentos a baixas temperaturas, observou-se também uma dependência muito forte da homogeneidade do meio com a agitação, onde a mistura reacional facilmente separava de fase. Tal fato, que ocorria tanto no aquecimento convencional como naquele via micro-ondas, poder ser uma das causas da baixíssima conversão observada.

Nos experimentos em faixas de temperatura mais elevadas (entre 100 e 140°C) resultados em torno de 80% de conversão em ésteres foram obtidos. Os testes nesta fase foram realizados em dois tipos de reator micro-ondas: um monomodo e outro multimodo.

Os dados obtidos nesta etapa indicaram que a comparação com os resultados gerados empregando ácido sulfúrico como catalisador sugerem que os líquidos iônicos empregados apresentam-se menos ativos para a reação do que o ácido sulfúrico. O líquido iônico básico BMIM Acetato mostrou-se mais eficaz para a transformação em ésteres do que o LI ácido BMIM HSO₄.

O aumento da concentração de líquido iônico não favorece de forma crescente a conversão da reação em ésteres. A 120°C e em concentrações elevadas do LI em relação ao óleo (1:1; 2:1), as amostras claramente demonstram

sinais de escurecimento que pode ser atribuído a possíveis degradações no meio reacional;

O incremento no tempo reacional também leva a um aumento da conversão da reação até certo ponto, onde a partir do qual a conversão é diminuída com o tempo. Este fato também foi atribuído a possíveis degradações da mistura reacional quando o LI é submetido à irradiação micro-ondas por tempo elevado.

Parece haver um forte efeito de interação entre, temperatura, tempo de reação e concentração de líquido iônico quando se emprega a irradiação microondas. Porém, dentro da faixa de 70°C a 140°C, os resultados indicam que a temperatura é um fator positivo para a conversão da reação em ésteres.

5. Referências Bibliográficas

AL-MAYMAN, S.I.; AL-ZAHRANI, S.M. Catalytic cracking of gas oils in electromagnetic fields: reactor design and performance, *Fuel Processing Technology*, 80, p. 169-182, 2003.

ALVAREZ, H.M.; VALDES, R.H.; ACOSTA, B.G.; MARTINS, D.L.; ANTUNES, O.A.C. As Micro-ondas como alternativa na síntese química. *Diálogos & Ciência - Revista da Rede de Ensino FTC - Ano II, n. 7, Dez. 2008.*

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal - Fevereiro/2010. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/biodiesel/Boletim_mensal_de_Biodiesel_fev10.pdf

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Boletim mensal – Junho de 2008. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/biodiesel/Boletim_mensal_de_Biodiesel_jun08.pdf

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 2 do conselho Nacional de Política Energética (CNPE), março de 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 7 de 19 de março de 2008. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp

ARFAN, A. e BAZUREAU, J. P. Efficient Combination of Recyclable Task Specific Ionic Liquid and Microwave Dielectric Heating for the Synthesis of Lipophilic Esters, *Organic Process Research & Development*, 9, p. 743-748, 2005.

ASIKKALA, J. Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reactions, Academic Dissertation, Acta Universitatis Ouluensis, Oulu, Finland, 2008.

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

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em Forno de Micro-ondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais. *Química Nova*, 24 (6), p. 901-904, 2001.

BARNWAL, B.K.; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

BENEDETTI, O.; PADULA, A. D.; PLÁ, J. A.; RATHMANN, R. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? 2005. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOB-UFRGS.pdf>, acessado em 13 de fevereiro de 2009.

BLANCHARD, L.A.; BRENNECKE, J.F., Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 40, p. 287-292, 2001.

BRASIL, MINISTERIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, 2005. 120p.

BRENNECKE, J.F. and MAGIN, E.J. Properties of ionic liquids. *AIChE Journal*, 47, 2384, 2001.

CROSTHWAITE, J. M.; MULDOON, M. J.; DIXON, J. K.; ANDERSON, J. L.; BRENNECKE, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, p. 559-568, 2005

DALL'OGGIO, E. L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; SOUSA Jr, P. T. Uso da radiação de micro-ondas para a produção de biodiesel, 2006, disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Micro-ondas06.pdf, acessado em 13/02/2009.

DASILVEIRA NETO, B. A.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate (BMI.InCl₄) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils, *Journal of Catalysis*, 249, p. 154-161, 2007.

DHARMAN, M.M.; JU, H-Y.; SHIM, H-L.; LEE, M-K. Significant Influence of Microwave Dielectric Heating on Ionic Liquid Catalyzed Transesterification of Ethylene Carbonate with Methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 303, 96-101, 2009.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; MINUTILLO, G; TESSER, R; SANTACESARIA, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.45, p.3009, 2006

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, p. 6379-6384, 2007.

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

DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. Room Temperature Molten Salts: Neoteric "Green" Solvents for Chemical Reactions And Processes, *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 1, nº4, p. 337-344, 2000.

DYSON, P. J.; GELDBACH, T. J. Applications of Ionic Liquids in Synthesis and Catalysis. *The Electrochemical Society Interface* • Spring 2007.

EBIURA, T.; ECHIZEN, T.; ISHIKAWA, A.; MURAI, K.; BABA, T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 283, p. 111-116, 2005.

EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A.; FIDALE, L. C.; DORN, S.; HEINZE T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *WILEY-VCH*. Verlag GmbH & Co. 2007.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, Caracterização físico-química e Consumo em gerador de energia. *Química Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005

FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; MELO, R.F.L.V. *Relatório Bibliográfico 1 Estudo de Quebra de Emulsões A/O Via Micro-ondas*. In: Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Escola de Química, CENPES / PETROBRAS, 2005.

GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI H.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J.; The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron letters* 27 (3), p. 279-282, 1986.

GREENE, D.L. Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from optimist's perspective. *Energy Policy*, v.89, n.1, p.515-531, 2006.

GOLDANI, E.; DE BONI, L.A.B.; FRANKENBERG, C.L.C.; CANTELLI, M. Tratamento Físico-Químico dos Efluentes Líquidos Provenientes da Purificação do Biodiesel, EMBRAPA, 2008.

HAN, M.; YI, W.; WU, Q.; LIU, Y.; HONG, Y.; WANG, D. *Preparation of biodiesel from Waste Oils Catalyzed by a Bronsted acidic Ionic Liquid*. *Bioresource Technology*, 100, 2308-2310, 2009.

HAYES, B.; *Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing, Matthews, 2002.

HEINTZ, A.; LEHMANN, J. K.; WERTZ, C. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 3. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol. *J. Chem. Eng.*, 48 (3), p. 472-474, 2003.

HERNANDO, J.; LETON, P.; MATIA, M. P.; NOVELLA, J. L.; ALVAREZ-BUILLA, J. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves homogeneous batch and flow processes, *Fuel*, 86, p. 1641-1644, 2007.

HORIKOSHI, S.; HAMAMURA, T.; KAJITANI, M.; FUJITA, M. Y. SERPONE, N. Green Chemistry with a Novel 5.8-GHz Microwave Apparatus. *Organic Process Research & Development*, 12(6), p. 1089-1093, 2008.

HUDDLESTON, J.G.; VISSER, A.E.; REICHERT, W.M.; WILLAUER, H.D.; BROKER, G.A.; ROGERS, R.D., Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation, *Green Chemistry*, 3, (4), p. 156-164, 2001.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World oil supply and demand. 2005. Disponível: <http://omrpublic.iea.org/omrarchive/11mar05tab>, em 13/02/2009.

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

KOSMULSKI, K.; GUSTAFSSON, J.; ROSENHOLM, J. B. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta* 412, p.47-53, 2004.

LAPIS, A. A. M.; OLIVEIRA, L. F.; DASILVEIRA NETO, B. A. DUPONT, J. Síntese de Biodiesel Suportada em Líquidos Iônicos, XVI Encontro de Química da Região Sul, Universidade Regional de Blumenau, 13 a 15 de Novembro de 2008.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Fast, easy, preparation of biodiesel using microwave heating, *Energy & Fuels*, 20, p. 2281-2283, 2006.

LEADBEATER, N. E.; TORENIUS, H. M. A study of Ionic Liquid mediated Microwave heating of organic solvent. *J. Org. Chem*, 67, p. 3145-3148, 2002.

LEMOS, R. C. B. Estudo da Desestabilização da Emulsão de Petróleo pelo uso de líquido iônico acoplado ao aquecimento via micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H.; A review on Biodiesel Production using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy* 87, 1083-1095, 2010.

LIANG, X.; GONG, G.; WU, H.; YANG, J. Highly Efficient Procedure for the Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Chloroaluminate ionic Liquid as Catalyst. *Fuel*, 88, 613-616, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, p. 5353-5363, 2005.

MA, F; HANNA, MA. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, p.1-15, 1999.

MACFARLANE, D. R.; MEAKIN, P.; SUN J., AMINI; N.; FORSYTH, M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem.* 103 (20), p. 4164–4170, 1999.

MAJEWSKI, M.W.; POLLACK, S.A.; CURTIS-PALMER, V.A. Diphenylammonium Salt Catalyst for Microwave Assisted Triglyceride Transesterification of Corn and Soybean Oil for Biodiesel Production. *Tetrahedron Letters* 50, 5175-5177, 2009.

MARCINIUK, L. L.; GARCIA, C. M.; MUTERLE, R. B.; SCHUCHARDT, U. Produção de ésteres metílicos e etílicos de óleo de soja via catálise com fosfatos ácidos de metais trivalentes. In: *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise*, Porto de Galinhas-PE, Set. 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, p. 248–268, 2006.

MELO JÚNIOR, C. A. R. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

MENESES, M.O.; FORTUNY, M.; *Esterificação em Reator Micro-Ondas empregando Líquidos Iônicos - Relatório Parcial Bibliográfico*. In: Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, 2010.

MERCK, Líquidos Iônicos – Aplicações. Disponível em: <http://www.merck-chemicals.com.br/pharmaceutical-ingredients/aplications>, acessado em 13/02/2009.

MIERTUS, S.; SIVASAMY, A. ; CHEAH, K.Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. *Chem Sus Chem*, v. 2, p.278-300, 2009.

MOTA, C.J.A.; DA SILVA, C.X.A.; GONÇALVES, V.L.C.; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, vol.32, nº3, 2009.

NGO, H. L.; LeCOMPTE, K.;HARGENS, L.; McEWEN, A. B.; Termal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* 357-358, p.97-102, 2000.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D.; Kinetics of Transesterification of Soybean Oil. *JAOCS*, Vol. 74, no. 11, 1997.

OOI, Y.S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED A.R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel, *Biomass & Bioenergy*, 27, p. 477-484, 2004.

PERIN, G.; ÁLVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L. H.; JACOB, R. G.; LENARDÃO, E. J.; D'OCA, M. G. M. Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation, *Fuel*, 87, p. 2838-2841, 2008.

PETROBRAS, Cartilha Biodiesel, 2ª Ed., Setprint Gráfica e Editora, 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F. Production of Biodiesel through Base-Catalyzed Transesterification of Safflower Oil Using an Optimized Protocol, *Energy & Fuels*, 22, 1306–1312, 2008.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L.L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007.

ROSA, S. E. S. da; GOMES, G. L. O Pico de Hubbert e o Futuro da Produção Mundial de Petróleo. BNDES: Rio de Janeiro, 11(22), p. 21-49, 2004.

RUZICH, N.I.; BASSI, A.S. Investigation of Lipase-Catalyzed Biodiesel Production Using Ionic Liquid [BMIM][PF6] as a Co-solvent in 500 mL Jacketed Conical and Shake Flask Reactors Using Triolein or Waste Canola Oil as Substrates. *Energy & Fuels*, 2010.

SANSEVERINO, A. M.. Micro-ondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, 25(4), p. 660-667, 2002.

SANTOS, V. M. L., Estruturas e Propriedades de Fluídos Super Críticos e Líquidos Iônicos, tese de doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2004.

SEDDON, K. R., In: *The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings*; BOGHOSIN, S., DRACOPOULOS, V., KONTOYANNIS, C. G.;

VOYIATZIS, G. A.; Eds.; Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes: Patras, 1999; p.131-135.

STUERGA, D.; DEMOTTE, M.A.; LOUPY, A. *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, p.1-33, 2002.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1097-1107, 2005.

VILAS, L. H. L. Panorama da Certificação Ambiental no Setor Automotivo Brasileiro: Um Cenário das Empresas Randon. 2005. Disponível em <http://cebds.dynalias.net/cebds/docnoticia/panorama-da-certificao-ambiental-no-setor-automotivo.pdf> acessado em 13 de fevereiro de 2009.

WAKAI, C.; OLEINIKOVA, A; OTT, M.; HERMANN, W., How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 109, p.17028-17030, 2005.

XIAO, L-F.; YUE, Q-F.; XIA, C-G.; XU, L-W. Supported basic ionic liquid: Highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 279, p. 230-234, 2008.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246, p. 24–32, 2005.

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

XU, J-M.; QIAN, C. LIU, B-K.; WU, Q.; LIN, X-F. A fast and highly efficient protocol for Michael addition of *N*-heterocycles to α,β -unsaturated compound using basic ionic liquid [bmIm]OH as catalyst and green solvent, *Tetrahedron* 63, p. 986-990, 2007.

YUAN, H.; YANG, B. L.; ZHU, G. L. Synthesis of Biodiesel Using Microwave Absorption Catalysts, *Energy & Fuels*, 23, p. 548-552, 2009.