

# **Processos químicos catalisados por líquidos iónicos para produção de ésteres metílicos de ácidos gordos**

**CRISTIANA VANESSA BRÁS MEIRELES**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

*Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri*

Orientadores

**Professora Doutora Ana Queiroz**

**Professor Doutor António Ribeiro**

**Professor Doutor Paulo Brito**

**Bragança, novembro de 2018**

# Agradecimentos

Para que todo este trabalho se concretizasse foi necessário o contributo de pessoas indispensáveis.

Aos meus orientadores Professora Doutora Ana Queiroz, Professor Doutor Paulo Brito e Professor Doutor António Ribeiro pela oportunidade de realizar este trabalho sobre a vossa orientação assim como por toda a ajuda fornecida ao longo deste caminho, contribuindo para o meu enriquecimento e crescimento pessoal.

À minha mãe tenho a agradecer tudo o que conquistei, por todo o suporte, pelo apoio, pela confiança, pelo carinho e amor, sem ti nada disto seria possível.

Ao meu namorado Luís, por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos com os seus conselhos e paciência.

Aos meus avôs, Álvaro, Teresa e Eduarda por todo o carinho.

Agradeço a ti Ângela Páscoa pelo companheirismo e bons momentos, além de amiga, és uma irmã. À minha irmã Estela, pela força que sempre me transmitia quando eu mais precisava.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Ana Baú, Fernanda Roman e Higgor Goes agradeço por todos os momentos vividos, pela vossa companhia, animação, ajuda e amizade.

À Engenheira Maria João Afonso por toda a ajuda como profissional, mas também por toda a amizade ao longo destes anos.

*“O homem torna-se muitas vezes o que ele próprio acredita que é. Se insisto em repetir para mim mesmo que não posso fazer uma determinada coisa, é possível que acabe por me tornar realmente incapaz de a fazer. Pelo contrário, se tenho a convicção de que posso fazê-la, certamente adquirirei a capacidade de realizá-la, mesmo que não a tenha no começo.”*

Mahatma Gandhi

## Resumo

Devido à utilização em massa de energias provenientes de fontes não renováveis, e os problemas ambientais a estas associados, existe a necessidade de encontrar alternativas viáveis à sua substituição. A produção de biodiesel como substituto do diesel é uma das alternativas encontradas.

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres metilos de ácidos gordos livres, *fatty acids methyl esters* (FAMES), podendo ser produzido através de dois tipos de reações: esterificação de misturas de ácidos gordos, e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais; usando catalisadores tradicionais: ácidos (e.g. ácido sulfúrico ou ácido sulfónico) ou básicos (e.g. hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio). Os problemas associados à utilização destes catalisadores incentivaram a procura de alternativas mais sustentáveis, introduzindo os líquidos iónicos como catalisadores devido às suas vantagens dos pontos de vista ambiental e de segurança, e à sua capacidade de recuperação e reutilização.

O estudo apresentado apresenta como principal objetivo a avaliação do líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] na produção de biodiesel através da reação de esterificação do ácido oleico na presença de metanol. A influência dos parâmetros tempo de reação e razão molar são estudadas de forma a determinar as condições ótimas da reação. O estudo do tempo de reação apresentou uma conversão de 92,4% nas condições de; 10% (m/m) de carga de catalisador, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol no decorrer de 8 horas de reação a uma temperatura de 65 °C, já o conteúdo de FAMES apresentou o melhor valor, 58,9 %, para 5 horas de reação. O estudo da razão molar ácido oleico/metanol foi realizado para 4 horas de reação, à temperatura de 65 °C com 10 % (m/m) de catalisador. Os resultados mostraram que a razão molar 1:6 apresenta o valor mais elevado de uma conversão 55,6 %. Foram também determinados os parâmetros cinéticos da reação onde a energia de ativação foi estimada em 57,9 kJ/mol e o fator pré-exponencial de 0,0448 L.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. A recuperação do líquido iónico foi estudada aplicando diferentes processos de forma a determinar o processo de recuperação mais eficiente. Os resultados apresentam uma correlação, obtida pela comparação dos espectros FTIR de 0,9602 entre LI/recuperação por lavagem com água usando misturas de 20 % (m/m) de catalisador e ácido oleico.

**Palavras-chave:** Produção de biodiesel; Esterificação; Líquidos iónicos; [BMIM][MeSO<sub>4</sub>]

# Abstract

Due to the massive use of energy provided by non-renewable sources and environmental problems associated with them, the search for new types of alternative energy sources has been arising. Biodiesel production is one of the alternatives found for diesel fuel substitution.

Biodiesel is a mixture of fatty acids methyl esters (FAMEs), that can be produced from esterification of fatty acids, or transesterification of vegetable oils and animal fats, using basic or acids catalysts. The acid catalysts usually used are sulfuric and sulfonic acid, and the most common basics catalysts are sodium or potassium hydroxide. However, the problems associated with the use of this type of catalysts, resulted in a search for more sustainable alternatives, namely ionic liquids, because of the potential for recyclability and reusability.

The main goal in this work is the evaluation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate, [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] as catalyst for the esterification process of oleic acid with methanol in the context of biodiesel production processes. The influence of parameters such as: time of reaction and molar ratio were studied in order to determine the optimal conditions for the reaction. The study showed a highest conversion of 92.4 % for the operational conditions: 10 wt % of catalyst load, molar ratio 1:10 oleic acid/methanol, for 8 hours, at 65 °C. For the FAMEs content, the best value obtained for conversion was 58.9 %, for 5 hours of reaction time. The study of molar ratio oleic acid/methanol was carried out for 4 hours, at 65 °C with 10 wt % of catalyst loads. The results showed that the optimal molar ratio was 1:6, which lead to the highest value for conversion, 55.6 %. The parameters for the kinetic study were estimated as 57.9 kJ/mol for the activation energy, and a pre-exponential factor of 0.0448 L.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>. The recuperation of ionic liquid was studied for different process in order to determine the most efficient process of recovery. The results showed a correlation of 0.9602 for the FTIR spectra between the ionic liquid sample recovered and the original IL sample, for a 20 wt % mix of catalyst with oleic acid, washed with water.

**Keywords:** Biodiesel production process; Esterification; Ionic liquids; [BMIM][MeSO<sub>4</sub>]

# Índice

<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>VIII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>X</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>XII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. Conteúdo	3
1.2. Objetivo	4
<b>2. BIODIESEL</b>	<b>5</b>
2.1. Matérias-primas na produção de biodiesel	5
2.2. Esterificação	8
2.3. Transesterificação	9
2.4. Estudo da cinética da reação	10
2.5. Utilização do biodiesel como substituto do diesel petroquímico	12
2.6. Propriedades do biodiesel	13
2.7. Vantagens e desvantagens da produção de biodiesel	16
2.8. Produção e consumo de biodiesel	17
<b>3. LÍQUIDOS IÔNICOS</b>	<b>23</b>
3.1. Estrutura dos líquidos iônicos	24
3.2. Propriedades dos líquidos iônicos	26
3.3. Líquidos iônicos na produção de biodiesel	27
3.4. Reutilização dos líquidos iônicos	30
<b>4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL E EQUIPAMENTOS</b>	<b>32</b>
4.1. Reagentes e matéria-prima	32
4.2. Equipamentos	32
4.3. Reação de esterificação	33
4.4. Determinação da acidez e conversão	34
4.5. Determinação do conteúdo de FAMES por cromatografia gasosa	36

4.6. Recuperação do líquido iônico	40
4.7. Análise de espectroscopia de infravermelhos FTIR	40
4.8. Caracterização do ácido oleico	41
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>42</b>
5.1. Descrição dos resultados experimentais	42
5.2. Caracterização do ácido oleico como matéria-prima	42
5.3. Determinação dos parâmetros da reação	43
5.3.1. Tempo de reação	43
5.3.2. Razão molar ácido oleico/metanol	46
5.3.3. Comparação dos resultados com a literatura	48
5.4. Estudo Cinético	50
5.5. Recuperação do líquido iônico	56
5.5.1. Método de recuperação por secagem	57
5.5.2. Método de recuperação recorrendo ao evaporador rotativo	58
5.5.3. Recuperação pelo processo de lavagem com acetato de etilo	58
5.5.4. Análise dos resultados para a recuperação	61
5.6. Análises FTIR	62
5.7. Representação esquemática global do processo de recuperação do líquido iônico	69
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>70</b>
6.1. Trabalhos Futuros	71
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO A – PROPRIEDADES DOS REAGENTES</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO B – DETERMINAÇÃO DO VALOR DA ACIDEZ PARA O TEMPO DE REAÇÃO</b>	<b>80</b>
<b>ANEXO C – MASSA DE BIODIESEL, CONCENTRAÇÃO DE PADRÃO INTERNO E CONTEÚDO DE FAME<sub>s</sub></b>	<b>81</b>
<b>ANEXO D – ESTUDO CINÉTICO A 45 °C</b>	<b>82</b>

<b>ANEXO E</b> – ESTUDO CINÉTICO A 50 °C	84
<b>ANEXO F</b> – ESTUDO CINÉTICO A 65 °C	86

# Índice de Tabelas

Tabela 1 – Ácidos gordos presentes nas matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel.	6
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de matérias-primas usadas na produção de biodiesel.	7
Tabela 3 – Energia de ativação e ordem da reação para a produção de biodiesel usando diferentes tipos de catalisadores e matérias-primas, na presença de metanol.	10
Tabela 4 – Métodos estabelecidos para avaliação da qualidade do biodiesel	14
Tabela 5 – Propriedades importantes na produção do biodiesel segundo a EN14214.	16
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens do biodiesel comparativamente com o diesel proveniente de fontes fósseis.	17
Tabela 7 – Catalisadores usados na produção de biodiesel através da reação de transesterificação.	22
Tabela 8 – Publicações mais recentes na produção de biodiesel usando diferentes tipos de líquidos iônicos como catalisadores.	29
Tabela 9 – Número, nome, identificação e tempo de retenção para a mistura comercial da Supelco composta por 37 FAMES.	39
Tabela 10 – Percentagem de FAME presentes no ácido oleico usado como matéria-prima.	43
Tabela 11 – Estudo da variação da conversão para os diferentes tempos de reação estudados calculada pela aplicação da Equação 2.	43
Tabela 12 – Estudo da variação da conversão para os diferentes tempos de reação estudados calculada pela aplicação da Equação 3.	44
Tabela 13 – Variação do conteúdo em FAMES das amostras de biodiesel em função do tempo de reação.	45
Tabela 14 – Estudo da variação da conversão em função da razão molar ácido oleico/metanol (10 % LI, T= 65 °C e t= 4 horas).	47
Tabela 15 – Coeficiente de determinação obtido para as diferentes ordens de reação aplicando o método integral.	54
Tabela 16– Constante cinética estimada para cada temperatura estudada.	54
Tabela 17 – Condições mássicas teóricas e experimentais usadas na preparação da reação (15 % (m/m) de LI, 1:10 AO/MeOH, T=65 °C e t=8 horas).	57
Tabela 18 – Medição da massa de amostra no decorrer do processo de secagem em	

estufa (tempo total de secagem de 5 h).	57
Tabela 19 – Medição da massa de amostra no decorrer do processo de secagem em estufa à temperatura de 60 °C por 15 horas.	57
Tabela 20 – Composto e pressão de vapor.	58
Tabela 21 – Massa de líquido iônico recuperada após lavagem com água para diferentes valores de percentagem de LI.	61
Tabela 22 – Correlação obtida da comparação dos espectros LI com os espectros do respetivo recuperado.	61

# Índice de Figuras

Figura 1 – Reação de esterificação para a produção de biodiesel.	8
Figura 2 – Esquema representativo da produção de biodiesel através da reação de esterificação.	8
Figura 3 – Reação de transesterificação de triglicerídeos.	9
Figura 4 – Gráfico representativo dos diferentes tipos de óleos usados na produção de biodiesel a nível mundial no ano de 2015.	18
Figura 5 – Gráfico representativo dos diferentes tipos de óleos usados na produção de biodiesel na União Europeia sendo a produção total de 11,92 milhões de toneladas em 2015.	18
Figura 6 – Aumento do preço dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel vs. aumento do preço do biodiesel.	19
Figura 7 – Quantidade, em milhões de litros, de biodiesel produzido na UE em 2015.	19
Figura 8 – Quantidade de óleos usados na produção de biodiesel no mês de dezembro em Portugal.	20
Figura 9 – Quantidade de matéria-prima importada e nacional em dezembro de 2017 usada para a produção de biodiesel.	20
Figura 10 – Catiões e aniões mais usuais na produção de líquidos iónicos.	24
Figura 11 – Estrutura do líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> ].	28
Figura 12 – Esquema reacional usado na reação de esterificação.	33
Figura 13 – Separação de fases após centrifugação.	34
Figura 14 – Separação e armazenamento das fases para análise.	34
Figura 15 – Equipamento GC-FID usado para determinação do conteúdo de FAMES nas amostras.	37
Figura 16 – Cromatograma obtido por análise da mistura padrão 37 FAMES; a ordem obtida no cromatograma corresponde à obtida no trabalho publicado pela Supelco.	37
Figura 17– Cromatograma GC-FID obtido por análise de uma amostra de biodiesel nas seguintes condições: tempo de 6 horas, 10 % (m/m) de LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.	38
Figura 18 – Separação de fases após reação recorrendo a uma ampola de decantação.	40
Figura 19 – Variação da conversão com o tempo de reação para 10 % (m/m) LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.	44

Figura 20– Cromatograma GC-FID para uma amostra de biodiesel obtida nas seguintes condições: tempo de 5 horas, 10 % (m/m) de LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.	46
Figura 21 – Evolução da acidez em função do tempo de reação e para diferentes valores da razão molar ácido oleico/metanol, obtida nas condições experimentais de 4 horas de reação, 10 % (m/m) de LI e temperatura de 65 °C.	47
Figura 22 – Evolução da conversão em função do tempo de reação e para diferentes valores da razão molar ácido oleico/metanol, obtida nas condições experimentais de 4 horas de reação, 10 % (m/m) de LI e temperatura de 65 °C.	48
Figura 23 – Variação da acidez vs. tempo de reação para diferentes temperaturas.	51
Figura 24 – Variação da conversão vs. tempo de reação para diferentes temperaturas.	51
Figura 25 – Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação para uma temperatura de 45 °C.	52
Figura 26– Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação para uma temperatura de 50 °C.	53
Figura 27– Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação estudadas para uma temperatura de 65 °C.	53
Figura 28 – Gráfico da equação de Arrhenius.	55
Figura 29 – Processo de separação de fases da mistura ácido oleico metanol para as diferentes proporções.	60
Figura 30 – Separação da mistura ácido oleico/líquido iônico 1 – ácido oleico, 2 – LI+água.	60
Figura 31 – Espectro FTIR para o líquido iônico [BMIM][MeSO <sub>4</sub> ].	64
Figura 32 – Estrutura do ácido oleico, C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> .	65
Figura 33 – Espectro FTIR para o ácido oleico, C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> .	65
Figura 34 – Espectro FTIR para a recuperação do líquido iônico (ensaio a 20%).	66
Figura 35 – Espectros FTIR para: (a) LI e (b) amostra recuperada para o ensaio a 20% (m/m).	67
Figura 36 – Espectro FTIR para recuperação do líquido iônico (ensaio com reação – aplicados os três passos de recuperação).	67
Figura 37– Espectros FTIR para: (a) LI e (b) amostra recuperada para ensaio com reação – aplicados os três passos de recuperação.	68
Figura 38 – Resumo esquemático dos diferentes métodos usados na recuperação do líquido iônico.	69

# Nomenclatura

a	Ordem da reação para o ácido oleico
A <sub>FAMES</sub>	Área de FAMES
AGLs	Ácidos gordos livres
AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de Alumínio
ANN-GA	Artificial Neural Network-Generic Algorithm
AO	Ácido Oleico
A <sub>PI</sub>	Área do padrão interno
AV	Valor da Acidez (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>amostra</sub> )
[AMIM] <sup>+</sup>	1-alil-2,3-dimetil imidazólio
b	Ordem da reação para o metanol
BASIL	Biophasic Acid Scavenging Using Ionic Liquids
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetrafluoroborato
[BHSO <sub>3</sub> MIM][HSO <sub>4</sub> ]	1-sulfobutil-3-metil imidazólio hidrogénio sulfato
[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	bis-(3-metil-1-imidazólio)-etileno dihidróxido
[BMIM][FeCl <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metil imidazólio tetracloreto ferrato
[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazólio
[BMIM]Cl	Cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio
[BMIM]Im	Imidazólio de 1-butil-3-metil imidazólio
[BMIM]OH	Hidróxido de 1-butil-3-metil imidazólio
[BSBMIM] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Trifluoro-metano sulfonato 3-metil-1-(4-sulfo- butil)-benzimidazólio
[BSO <sub>3</sub> HMIM]HSO <sub>4</sub> -Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3-metil-2-(1-sulfobutil)-1H-imidazólio
[BSPy][HSO <sub>4</sub> ]	Hidrogenossulfato de 1-butil piridina trifluoro metano sulfonato
BF <sub>3</sub>	Boro Trifluoreto
C	Concentração (mol/L)
c	Ordem da reação para os ésteres metílicos do ácido oleico (biodiesel)
Cat.	Catalisador
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Ácido oleico
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Éter dietílico

$C_{19}H_{36}O_2$	Oleato de metilo
$(CF_3SO_2)_3N^-$	bis-(trifluormetanossulfonil)imida
$CF_3SO_3^-$	tri-fluormetanossulfonato
CFPP	Ponto de entupimento de filtro a frio ( <i>Cold Filter Plugging Point</i> )
$CH_3OH$	Metanol
$CO_2$	Dióxido de carbono
$C_{PI}$	Concentração do padrão interno
d	Ordem da reação para a água
$E_a$	Energia de ativação (kJ/mol)
$[Et_3NH]Cl$	Cloro aluminato de cloreto de trietilamónio
$[Et_3NH]SO_4$	Hidrogénio sulfato de trietilamónio
$[EtNH_3][NO_3]$	Nitrato de etil amónio
FAMEs	Ésteres metílicos dos ácidos gordos livres ( <i>Free Fatty Acids Methyl Esters</i> )
$FeCl_3$	Cloreto de ferro (III)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FTIR	Transformada de Fourier por infravermelho ( <i>Fourier Transformation InfraRed</i> )
GC	Cromatografia gasosa ( <i>Gas Chromatography</i> )
$H_2O$	Água
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido Clorídrico
$[Hmpy][HSO_4]$	Hidrogenossulfato de 2-metilpiridina
$[BHSO_3-MIM][HSO_4]$	Hidrogenossulfato de 1-sulfobutil-3-metil imidazólio
$[BMIM][HSO_4]$	Hidrogénio sulfato de 1-butil-3-metil imidazólio
IFP	Instituto Francês do Petróleo
ID	Identificação
k	Constante cinética para a reação no sentido direto ( $mol^{1-n} \cdot L^{n-1} \cdot min^{-1}$ )
k'	Constante cinética para a reação no sentido inverso ( $mol^{1-n} \cdot L^{n-1} \cdot min^{-1}$ )

$k_0$	Factor pré-exponencial
$k_1$	Constante cinética da reação para a reação no sentido direto incluindo a concentração de metanol ( $\text{mol}^{1-n} \cdot \text{L}^{n-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
KOH	Hidróxido de potássio
LI	Líquido Iónico
Máx.	Máximo
MeOH	Metanol
Min.	Mínimo
MM	Massa molar (g/mol)
NaOH	Hidróxido de sódio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogénio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio anidro
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	Bórax
[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	metil sulfonato de N-metil-2-pirolidonio
OAU	Óleo alimentar usado
ONU	Organização das nações unidas
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorofosfato
P.f.	Ponto de fusão (°C)
P.e.	Ponto de ebulição (°C)
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
R	Constante dos gases ideais (kJ/mol.K)
Ref.	Referência
-r <sub>AO</sub>	Velocidade da reação ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluoreto de antimónio
T	Temperatura (°C)
UE	União Europeia
V	Volume (mL)

# 1. Introdução

Devido ao elevado consumo de recursos naturais, a procura por fontes de energia renováveis tem sido cada vez maior, de forma a suprimir as necessidades existentes a nível energético e a estabelecer o balanço de energia a nível mundial. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), estima-se que a população mundial seja cerca de 8.9 biliões em 2050, prevendo-se assim um aumento significativo do consumo energético no planeta [1].

De acordo com as estimativas realizadas pela organização internacional *Footprint Network*, em 8 de agosto de 2017 o mundo excedeu o limite dos recursos naturais existentes para esse ano, uma semana antes do que acontecera no ano anterior [2]. Deste modo, a utilização de novas fontes de energia provenientes da biomassa, como o biodiesel e o bioetanol, são apontadas como excelentes opções para substituir os combustíveis derivados do petróleo. Estas fontes de energia podem contribuir para uma significativa melhoria ambiental, social e económica. Um exemplo de uma melhoria ambiental é conseguido pela diminuição da emissão de gases causadores do efeito de estufa, de chuva ácida, da destruição da camada de ozono, do aumento do nível de oceanos, e da destruição de flora e fauna dos mais diferentes ambientes no planeta. Por outro lado ao nível económico ocorre uma diminuição dos gastos associados à necessidade da importação dos combustíveis de forma a suprir as necessidades internas [3]. Contudo, a implementação dos biocombustíveis como substitutos dos combustíveis fósseis requer um método de produção mais rentável para que este possa substituir completamente os derivados do petróleo. As mudanças e adaptações no processo de produção de biocombustíveis e em particular do biodiesel, têm sido implementadas gradualmente continuando a ser realizadas análises tais como a viscosidade, o teor de acidez, o índice de cetanos e a densidade [4].

A utilização do biodiesel como biocombustível tem como grande vantagem a redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Contudo, a utilização do biodiesel como combustível ainda apresenta alguns problemas relacionados com o meio ambiente, como a necessidade de plantações de matérias-primas como por exemplo óleos de palma, colza e girassol, entre outros. A necessidade de produção da matéria-prima em grande escala leva à libertação de óxidos de nitrogénio (NO<sub>x</sub>) para a atmosfera, podendo igualmente conduzir a desflorestação. Deste modo, a implementação de novas formas de produção como a utilização de óleos usados como matéria-prima, pode ser uma solução

para este problema. Esta solução, além de permitir uma diminuição das emissões de óxido de nitrogénio, potencia a reutilização desses óleos evitando a sua libertação para os sistemas de esgotos que leva à contaminação das águas. Um dos grandes problemas associado ao processo de produção de biodiesel é a necessidade de produção da matéria-prima, a aplicação de óleos usados vem por fim a essa preocupação.

A reutilização de óleos usados é um dos princípios associados á denominada segunda geração do biodiesel, definida pela necessidade de melhorias no processo de produção. Esta segunda geração pretende ainda que do processo resulte uma maior pureza de glicerol produzido.

O biodiesel pode ser produzido por esterificação de ácido gordos livres ou por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais usando catalisadores tradicionais; ácidos e básicos. Os catalisadores ácidos são indicados quando a matéria-prima apresenta elevadas concentrações de ácidos gordos livres, os mais usuais são o ácido sulfúrico e o sulfónico, contudo os catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, apresentam um rendimento da reação mais elevado comparativamente com os ácidos. No entanto os catalisadores básicos não são capazes de promover a reação de esterificação, já os catalisadores ácidos são capazes de promover ambas as reações desde que a matéria-prima usada apresente elevadas concentrações de ácidos gordos livres, no entanto a utilização de catalisadores ácidos requer reações mais lentas promovendo tempos de reação extremamente longos e consequentemente o aumento dos custos de produção. Apesar de os catalisadores anteriormente referidos apresentarem vantagens a nível de rendimento na produção de biodiesel, os problemas associados à utilização desses catalisadores, e o impacto ambiental a eles associados, resultou na procura de alternativas mais sustentáveis que ao mesmo tempo não interfiram de uma forma prejudicial no processo de produção de biodiesel [5,6].

É neste contexto que se torna interessante a utilização de líquidos iónicos como catalisadores, pois estes apresentam características que permitem designá-los por catalisadores “verdes”. Uma das características importantes na utilização de líquidos iónicos é que estes apresentam a possibilidade de reutilização.

Neste trabalho pretende-se estudar a produção de biodiesel usando líquidos iónicos como catalisadores. Um estudo prévio foi realizado de forma a determinar entre os líquidos iónicos disponíveis, 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>], 1-metilimidazólio hidrogénio sulfato [HMIM]HSO<sub>4</sub>], 1-butil-3-metilimidazólio hidrogénio sulfato [BMIM][HSO<sub>4</sub>], 1-butil-3-metilimidazólio metano sulfonato

[BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] e tributil metil imidazólio metil sulfato [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], apresentava melhor atividade catalítica [7].

Entre os líquidos iônicos anteriormente referidos o líquido iônico 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>], foi um dos líquidos iônicos que melhores resultados apresentou, com conversão de 79,45 % (em termos de redução de acidez) nas condições experimentais de 10 % (m/m) de catalisador, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol para 6 horas de reação a uma temperatura de 90 °C [7]. Com base no estudo prévio realizado o presente estudo apresenta como objetivo a determinação da eficiência do líquido iônico 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] na produção de biodiesel pela reação de esterificação do ácido oleico.

## **1.1. Conteúdo**

Em seguida apresenta-se uma breve descrição da distribuição do conteúdo desta dissertação organizada em 7 capítulos.

**1– Introdução:** Capítulo introdutório onde se resume o estudo a realizar e se introduz os objetivos a realizar no estudo; apresentação da estrutura da tese.

**2– Biodiesel:** É apresentada a área principal ao desenvolvimento desta tese; qual a sua importância, matérias-primas possíveis na sua produção, processos de produção.

**3– Líquidos iônicos:** Este capítulo introduz uma breve explicação sobre os líquidos iônicos; principais características e vantagens associadas à sua aplicação no contexto da produção do biodiesel.

**4– Descrição experimental e equipamento:** Que descreve a metodologia, reagentes, normas e materiais utilizados no trabalho.

**5– Resultados:** Descrição dos resultados obtidos com base nos objetivos estabelecidos; comparação dos resultados obtidos com a literatura.

**6– Conclusões:** Capítulo onde se apresentam as principais conclusões do trabalho e trabalhos futuros a realizar.

## 1.2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho consiste na avaliação do potencial da utilização do líquido iónico (LI) 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato, [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] na catálise das reações de produção de biodiesel. Pretende-se:

- (i) caracterizar as matérias-primas, ácidos gordos ou óleos usados;
- (ii) avaliar e otimizar o desempenho do líquido iónico como catalisador nas reações de esterificação de ácidos gordos, através da variação de alguns parâmetros operacionais tais como o tempo de reação e a razão molar ácidos gordos/metanol;
- (iii) avaliar e modelar a cinética da reação de esterificação catalisada sob condições operacionais otimizadas;
- (iv) otimizar o método de recuperação do líquido iónico através da execução de diferentes procedimentos experimentais.

## 2. Biodiesel

Em 1893, o engenheiro Rudolph Diesel projetou um motor a diesel original para trabalhar com óleo vegetal, tendo usado óleo de amendoim para alimentar um dos seus motores na exposição de 1900 em Paris [8].

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos livres, *Fatty Acids Methyl Esters* (FAMES), produzido através de fontes de energias renováveis utilizando óleos vegetais e gorduras animais. A transformação deste tipo de matéria-prima para produção do biodiesel ocorre por uma reação catalisada entre os triglicerídeos presentes nos óleos ou nas gorduras com um álcool formando-se ésteres. Os óleos vegetais mais frequentemente são os óleos de soja, palma e colza. O processo tradicional para a produção de biodiesel requer o uso de um catalisador, normalmente uma base forte como o hidróxido de sódio ou de potássio. Este processo de produção define a primeira geração de biodiesel.

A segunda geração é definida pela necessidade de melhorias no processo de produção, encontradas na utilização de matérias-primas, que não derivem de fontes alimentares, como os óleos de cozinha usados; introdução de novas tecnologias; implementação de processos de produção mais seguros e económicos; e aplicação de catalisadores amigos do ambiente. A reutilização de óleos usados contribui não só na diminuição da poluição resultante da libertação de óxidos de nitrogénio, resultantes da necessidade de plantação da matéria-prima em grande escala, como também na diminuição dos custos de produção. Esta segunda geração pretende ainda que do processo resulte uma pureza de glicerol produzido mais elevada.

Na Europa, o biodiesel é um dos biocombustíveis produzidos em maior quantidade representando cerca de 82 % da produção de combustíveis provenientes de fontes de energia renováveis [9].

O biodiesel pode ser produzido recorrendo a dois tipos de reações: esterificação de ácidos gordos e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais.

### 2.1. Matérias-primas na produção de biodiesel

A produção de biodiesel pode ser realizada recorrendo a uma grande diversidade de matérias-primas, desde óleos provenientes de matérias-primas como girassol, colza e palma. No entanto este tipo de óleos como são tipicamente usados na indústria alimentar levou à procura de óleos provenientes de matérias-primas que não se encontrem

associadas ao setor alimentar, tais como o óleo de *Jatropha curcas*, pongamia e nim (*Azadirachta indica*).

O biodiesel apresenta características dependentes do conteúdo de ácidos gordos presentes na matéria-prima usada para a sua produção. A presença de ácidos gordos influencia diretamente a produção e as propriedades do biodiesel, no entanto matérias-primas que contenham ácidos gordos livres, quando usadas na produção do biodiesel, apresentam rendimentos mais baixos e custos de produção mais elevados. Alguns dos óleos vegetais como amendoim, *Jatropha curcas*, *Mahua*, pongamia e a gordura animal contêm ácidos gordos livres (AGLs). Na Tabela 1 é apresentada a composição em ácidos gordos de diferentes tipos de óleos mais usados como matéria-prima na produção de biodiesel. Na Tabela 2 apresentam-se algumas das suas propriedades físico-químicas.

**Tabela 1** – Ácidos gordos presentes nas matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel. Fonte: Lewis, M. [10] Van et al.[11]

Óleo/Gordura	Composição em ácidos gordos						
	C14:0 <sup>a</sup>	C16:0 <sup>b</sup>	C18:0 <sup>c</sup>	C18:1 <sup>d</sup>	C18:2 <sup>e</sup>	C18:3 <sup>f</sup>	C20:0 <sup>g</sup>
<b>Colza</b>	<1,0	3,0-6,0	1,0-3,0	14,0-35,0	20,4	<1,5	-
<b>Palmiste</b>	14,0-18,0	7,0-9,0	1,0-3,0	11,0-19,0	0,5-2,0	-	-
<b>Palma</b>	0,5-2,0	32,0-45,0	2,0-7,0	38,0-52,0	5,0-11,0	-	-
<b>Amendoim</b>	-	6,0-9,0	3,0-6,0	52,0-60,0	13,0-27,0	-	2,0-4,0
<b>Azeite</b>	0,1-1,2	7,0-16,0	1,0-3,0	65,0-80,0	4,0-10,0	-	0,1-1,3
<b>Algodão</b>	0,4	20	2	35	42	0,1-2,1	0,5 (Máx)
<b>Jatropha</b>	0,5-1,4	12,0-17,0	5,0-9,5	37-63	19-41	-	0,3
<b>Sésamo</b>	-	7,0-9,0	4,0-5,0	40,0-50,0	35,0-45,0	-	0,4-1,0
<b>Moringa oleifera</b>	-	6,5	6,0	72,2	1,0	-	4,0
<b>Gordura</b>	1-2	28-30	12-18	40-50	7-13	0-1	-

<sup>a</sup> Éster metílico do ácido mirístico <sup>b</sup> Éster metílico do ácido palmítico <sup>c</sup> Éster metílico do ácido esteárico

<sup>d</sup> Éster metílico do ácido oleico ou elaídico <sup>e</sup> Éster metílico do ácido linoleico ou linolelaídico <sup>f</sup> Éster metílico do ácido linoleico <sup>g</sup> Éster metílico do ácido araquídico.

Segundo Ramos et al.[12] o biodiesel proveniente do óleo de palma apresenta um número de cetano de 42,0, sendo este valor considerado elevado. Este valor elevado deriva da sua composição apresentar um elevado teor em ácidos gordos saturados tais como o ácido palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0). Já o azeite é um óleo rico em C18:1 e o óleo de colza em C18:1, C20:1, C22:1. A presença destes ácidos confere ao biodiesel produzido por este tipo de óleos um número de cetano bastante similar ao produzido com o óleo de palma.

Rashid et al.[13], encontrou um óleo capaz de produzir o biodiesel com o maior número de cetano já encontrado, este óleo é proveniente da *Moringa oleífera*, rico em ácido oleico e outro tipo de ácidos gordos saturados que apresentavam um número de cetano de 67.

**Tabela 2** – Propriedades físico-químicas de matérias-primas usadas na produção de biodiesel.  
**Fonte:** Sanford, S. [14] Barnwal, B.K. et al. [15]

Óleos/ Gorduras	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Nº cetano	Ponto flash (°C)	Valor de Saponificação	Índice de Iodo
Soja	913,8	28,87	37,9	254	195,30	128-143
Girassol	916,1	35,84	37,1	274	193,14	125-140
Palma	918,0	44,79	42,0	267	208,63	48-58
Sésamo	913,3	36,00	41,8	260	196,50	103-116
Algodão	914,8	33,50	-	234	198,50	103-115
<i>Jatropha</i>	940	33,90	-	225	200,80	82-98
Gordura	-	132,10	-	-	198,36	-

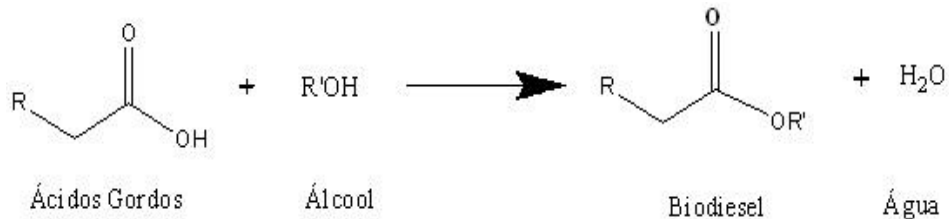
Recorrendo à informação fornecida pela Tabela 2 onde são apresentadas as propriedades físico-químicas de diversos tipos de óleo é possível analisar o efeito dessas propriedades na produção de biodiesel.

Segundo Van Gerpen et al.[11] a transesterificação não afeta a composição de ácidos gordos presentes na matéria-prima, no entanto a presença de AG na sua composição apresenta um papel importante nos principais parâmetros associados à produção de biodiesel, entre os quais o número de cetano, que aumenta com a insaturação e da cadeia do ácido gordo. Estudos realizados por Ramos et al.[12] expressam que da presença de AG em óleos vegetais advém o baixo número de cetano, associado com a presença de elevados componentes insaturados como o éster metílico do ácido linoleico ou linolelaídico e éster metílico do ácido linoleico (C18:2 e C18:3).

Mittelbach et al.[16] estudaram o ponto de turvação e o ponto de entupimento de filtro a frio, *cold filter plugging point*, (CFPP), apresentando valores bastante similares, a variação destes parâmetros ocorre com a variação do conteúdo de ácidos gordos; elevado valores de ácidos gordos saturados originam elevados valores de CFPP. Segundo Ramos et al.[12] um exemplo é o óleo de amendoim, apresentando valores de CFPP elevados sendo este rico em ésteres metílicos de ácidos gordos saturados de cadeia longa como o ácido beénico (C22:0) e o ácido lignocérico (C24:0).

## 2.2. Esterificação

A esterificação é um processo onde ocorre a formação de ésteres e água por reação de ácidos carboxílicos com um álcool. Os ésteres formados são o que se designa por biodiesel. Na Figura 1 encontra-se esquematizada a reação de esterificação que ocorre durante a produção de biodiesel.

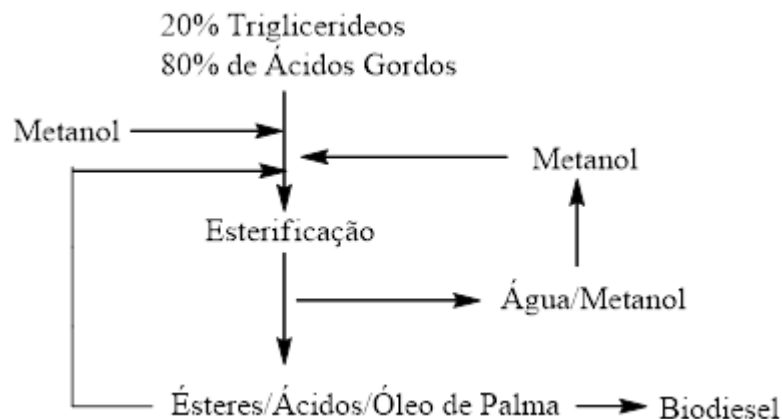


**Figura 1** – Reação de esterificação para a produção de biodiesel.

Adaptado de: Rocha *et al.* [17].

O processo de esterificação de ácidos gordos é utilizado na produção do biodiesel quando se recorre ao uso de matérias-primas que apresentem um valor de acidez elevado.

Uma das vantagens mais importantes quando a reação de esterificação é aplicada é o número de subprodutos formados, já que apenas ocorre a formação de um subproduto - a água - e através desta reação é ainda possível recorrer ao uso de produtos que apresentam baixo nível de ácidos gordos para produzir biodiesel. Como exemplo apresenta-se na Figura 2 um esquema da produção de biodiesel a partir de óleo de palma contendo 80 % de ácidos gordos livres.



**Figura 2** – Esquema representativo da produção de biodiesel através da reação de esterificação.

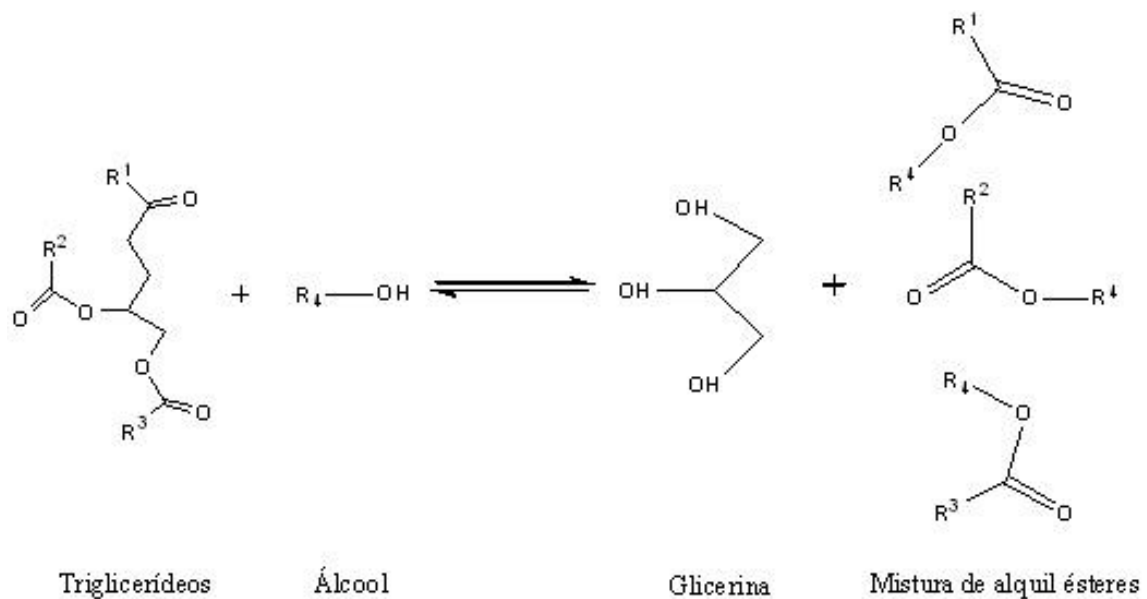
Adaptado de Suarez *et al.* [18].

### 2.3. Transesterificação

A transesterificação é a melhor opção e o melhor método para a produção de biodiesel devido à sua simplicidade e ao baixo custo que esta reação acarreta.

A transesterificação consiste na realização de um número consecutivo de reações reversíveis. Nesta reação os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, monoglicerídeos e por último em glicerol. O glicerol é um subproduto da reação com valor comercial pois pode ser usado em outras indústrias, como por exemplo na indústria cosmética. Diferentes tipos de álcoois podem ser usados no processo de transesterificação tais como os álcoois metílico, propílico, butílico e etílico, entre outros. Contudo, os mais usados são o metanol e o etanol, sendo o metanol mais frequentemente usado devido ao seu baixo custo e às suas propriedades químicas, tais como a maior polaridade e o menor tamanho molecular [19]. O etanol é normalmente usado devido à sua baixa toxicidade [20]. O processo de transesterificação pode ser afetado devido a vários parâmetros tais como ácidos gordos livres, humidade e teor de água, o tipo de álcool e a razão molar álcool/óleo, o tipo e concentração do catalisador, a temperatura e tempo de reação, a variação e o modo de agitação, a purificação do produto final, a intensidade da mistura, o efeito do uso de solventes orgânicos e a gravidade específica [21].

Na Figura 3 está esquematizado o processo que ocorre neste tipo de reação.



**Figura 3** – Reação de transesterificação de triglicerídeos.

Adaptado de Lôbo et al. [22].

## 2.4. Estudo da cinética da reação

Para melhor compreensão da reação de esterificação é importante efetuar um estudo cinético da mesma. A cinética química permite uma melhor compreensão da velocidade de consumo dos reagentes e velocidade de formação dos produtos da reação. A velocidade de reação depende das condições experimentais usadas, assim como da presença ou ausência de catalisador. Dos diferentes parâmetros que podem ser estudados quando se determina a cinética de uma reação, alguns apresentam elevada importância na forma como afetam a velocidade de reação. Os parâmetros mais importantes são a concentração de reagentes, a temperatura e a pressão.

O estudo da cinética da reação permite determinar a energia de ativação ( $E_a$ ), isto é, a energia mínima necessária para que a reação de esterificação ocorra [23]. A  $E_a$  para as reações de esterificação e de transesterificação foi determinada por alguns investigadores usando diferentes tipos de catalisadores ácidos ou básicos e diferentes tipos de óleos como reagentes. O estudo da cinética da reação permite determinar a influência que a variação da temperatura apresenta na reação: quanto menor o valor da energia de ativação menor será a influência da temperatura na reação em estudo.

Na Tabela 3 encontram-se os valores para a ordem da reação e energia de ativação obtidos a partir de alguns estudos cinéticos realizados por diferentes autores para as reações de esterificação e transesterificação.

**Tabela 3** – Energia de ativação e ordem da reação para a produção de biodiesel usando diferentes tipos de catalisadores e matérias-primas, na presença de metanol.

	Matéria-prima				
	Óleo de girassol	Óleo de girassol	Ácido oleico	OCU	OCU
<b>Catalisador</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)	[BMIM] [FeCl <sub>4</sub> ]	[BSBMIM] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	NaOH
<b>Reação</b>	Esterificação	Esterificação	Esterificação	Transesterificação	Transesterificação
<b>Tempo (min)</b>	120	120	240	240	360
<b>Temperatura (K)</b>	303-333	303-333	313-343	353-413	323-338
<b>Ordem</b>	1	1	2.2	1	1
<b>E<sub>a</sub>(kJ/mol)</b>	50,7	44,6	17,97	19,24	88,77
<b>Referência</b>	[24]	[24]	[23]	[25]	[26]

Legenda: OCU- óleo de cozinha usado

Berrio et al. [24] realizou o estudo de diferentes parâmetros tais como concentração de catalisador, temperatura, velocidade de agitação e razão molar ácido oleico/metanol de forma a determinar as condições ótimas para a reação de esterificação, de modo que a

determinação da atividade cinética fosse realizada nessas mesmas condições. Do estudo resultou que as condições ótimas para a reação são: temperatura de 60 °C, 10 % de catalisador em relação à quantidade de ácidos gordos livres (AGLs), razão molar ácido oleico/metanol 1:60 e velocidade de agitação de 250 rpm ou superior. A determinação da cinética foi realizada para a reação de esterificação assumindo um processo heterogêneo e reversível, sendo o metanol usado em excesso de forma a que a sua concentração permanecesse constante. O estudo da atividade cinética foi realizado para as temperaturas de 30, 40, 50 e 60 °C tendo-se determinado uma reação de primeira ordem no sentido direto e de segunda ordem no sentido inverso. A energia de ativação obtida foi de 50,7 e 44,6 kJ/mol para 5 % e 10 % de catalisador, respectivamente. Desta forma, concluíram que o aumento da quantidade de catalisador permitiu diminuir a energia de ativação. Para além das condições ótimas para a reação, a acidez do óleo de girassol usado na reação foi determinada revelando valores compreendidos entre 5 a 7 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>óleo</sub>. Os valores de acidez encontrados são bastante mais elevados que os recomendados por Freedman et al. [27] e Mittelbach et al. [29], que determinaram que a acidez do óleo usado na reação de transesterificação não deve ser superior a 1 % dos AGLs o que correspondente a 2 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>amostra</sub> de triglicerídeos. Valores elevados de AGLs reduzem a formação do conteúdo de FAMES e dificultam a separação dos ésteres da glicerina.

Mohammad et al.[23] estudou a produção de biodiesel usando ácido oleico como matéria-prima na presença de um líquido iónico magnético, 1-butil-3-metilmetilimidazólio tetracloro ferrato [BMIM][FeCl<sub>4</sub>], como catalisador. Antes da realização do estudo da atividade cinética foi realizado o estudo do comportamento deste LI na reação de esterificação usando ácido oleico na presença de metanol. Para determinação das condições ótimas de resposta foi usado o *Artificial neural network-genetic algorithm*, ANN-GA de forma a determinar a conversão e o rendimento da esterificação do ácido oleico em oleato de metilo. Os resultados mostram que as condições favoráveis à conversão e rendimento da reação são: temperatura de 60 °C, razão molar ácido oleico/metanol 1:22, tempo de 3,6 horas e 0,003 mol de catalisador. A conversão e rendimento obtidos foram de 83,4 %. Do estudo realizado determinaram também que este líquido iónico permite a sua reutilização seis vezes sem que ocorra perda de rendimento e conversão. Após a otimização dos parâmetros, a determinação da energia de ativação ( $E_a$ ) foi estudada para temperaturas entre 40 e 70 °C. Do estudo verificou-se que se tratava de uma reação de primeira ordem com uma energia de ativação de 17,97 kJ/mol [23].

Ullah et al. [25] utilizou OCU como matéria-prima para determinação da energia de ativação. O processo de produção de biodiesel foi estudado em duas etapas: inicialmente realizou-se a reação de esterificação usando o líquido iónico trifluoro-metanossulfonato 3-metil-1-(4-sulfo-butil)-benzimidazólio [BSBMIM]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, como catalisador e na segunda etapa procedeu-se à transesterificação, sendo o catalisador o hidróxido de potássio. A conversão obtida por esterificação e transesterificação foi de 78,13 % e 94,52 %, respetivamente, a 120 °C, concentração de catalisador 4 % (m/m), razão molar 12:1 metanol/óleo, durante 240 min com agitação de 700 rpm. Do estudo da cinética determinou uma reação de primeira ordem com uma E<sub>a</sub> de 19.24 kJ/mol.

## **2.5. Utilização do biodiesel como substituto do diesel petroquímico**

Para a determinação da qualidade dos biocombustíveis utiliza-se a Norma EN 14214:2003 [30]. Esta discrimina os métodos para os testes a realizar quando se pretende a determinação dos FAMES. A qualidade dos biocombustíveis para utilização em automóveis é assegurada e especificada pelos padrões que a European Committee for Standardization (CEN).

De acordo com a diretiva comunitária 2009/30/CE, o biodiesel pode ser incorporado no diesel, numa percentagem máxima de 7 % (B7). Para que seja possível proceder à incorporação deste biocombustível é necessário garantir a sua qualidade e homogeneidade de modo a que este cumpra as especificações técnicas, previstas no decreto-Lei n.º89/2008 de 30 de maio [31].

Para o ano de 2020, a União Europeia, determinou que a percentagem de biocombustíveis usados nos meios de transporte rodoviários deve ser de 10 %. Esta meta foi atribuída a todos os países da UE. Em Portugal, no ano de 2017, a meta de incorporação em teor energético para os biocombustíveis, relativamente às quantidades de combustíveis determinadas para consumo deve ser cerca de 7,5 %, como estipulado pelo Orçamento de Estado no artigo 143.º da Lei n.º42/2016, de 28 de dezembro [32].

Em termos percentuais, em 2016, Portugal introduziu no gasóleo cerca de 5,5 % em volume de biodiesel [33].

## 2.6. Propriedades do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário desde início estabelecer padrões de qualidade, fixando valores limite que possam afetar de alguma forma a qualidade do biodiesel produzido. Como tal, foram realizadas análises de forma a determinar os parâmetros que melhor definem a sua qualidade tais como: viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas. A determinação destes parâmetros permite que o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseamento, minimizem os problemas associados à sua utilização.

Contudo, a qualidade do biodiesel pode sofrer variações relativamente à sua qualidade quando este sofre alterações a nível da estrutura molecular dos ésteres que o constituem ou quando existam contaminantes provenientes da matéria-prima utilizada.

A eficiência do processo de produção é dependente de diversos fatores tais como: glicerina livre, resíduos de catalisadores, sabão, glicerídeos que não reagiram, álcool residual e água. A água, proveniente da absorção de humidade e dos processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel, contribui para a existência de peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular, afetando a qualidade do biodiesel produzido [22].

A qualidade do biodiesel pode ser avaliada recorrendo a métodos analíticos, que foram divididos em quatro grupos: métodos analíticos para a determinação dos contaminantes provenientes da matéria-prima; métodos analíticos para a avaliação do processo produtivo; métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares; métodos analíticos para monitorização da qualidade do biodiesel durante o processo de armazenamento.

Na Tabela 4 encontram-se algumas das características mais relevantes a considerar correspondentes à caracterização do biodiesel segundo a EN 14214:2003 [30].

**Tabela 4** – Métodos estabelecidos para avaliação da qualidade do biodiesel.

Fonte: Lôbo et al.[22]

<b>Método Analítico</b>	<b>Parâmetros analisados</b>	
<b>Contaminantes provenientes da matéria-prima</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Teor de fósforo e enxofre</li><li>• Corrosividade ao cobre</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cálcio e magnésio</li></ul>
<b>Avaliação do processo produtivo</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Aspeto</li><li>• Contaminação total</li><li>• Resíduo de carbono</li><li>• Teor de éster</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ponto de fulgor</li><li>• Metanol e Etanol</li><li>• Cinzas sulfatadas</li><li>• Sódio e Potássio</li></ul>
<b>Avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Massa específica</li><li>• Cinemática a 40 °C</li><li>• Índice de Iodo</li><li>• Destilação-90 % vol. recuperado</li><li>• Viscosidade</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ponto de névoa; ponto de entupimento de filtro a frio; ponto de fluidez</li><li>• Número de cetano</li></ul>
<b>Monitorização da qualidade do biodiesel durante o processo de armazenamento</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Estabilidade à oxidação a 110 °C</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Água e sedimentos</li><li>• Índice de acidez</li></ul>

### **Teor de fósforo e enxofre**

O teor de fósforo presente no biodiesel é proveniente dos fosfolípidos presentes nos óleos vegetais assim como nas gorduras animais. Antes de o processo de produção ser iniciado é importante que o óleo ou as gorduras usadas passem por um processo de pré-tratamento para a remoção desses fosfolípidos.

No processo de pré-tratamento ocorre também a remoção de outro tipo de impurezas tais como ceras, substâncias coloidais e iões metálicos, através da lavagem do óleo aquecido com água. Caso este pré-tratamento não seja efetuado, aquando da reação de transesterificação apresentará um rendimento mais baixo e biodiesel produzido terá um elevado teor de fósforo. Segundo a EN 14214:2003 [30] o teor de fósforo máximo no biodiesel é de 10 mg/kg.

Relativamente ao enxofre este encontra-se em baixas quantidades no biodiesel, e como o biodiesel apresenta elevados valores de lubricidade, o enxofre presente ajudará no equilíbrio destes valores. O teor máximo de enxofre segundo a EN14214:2003[30] é de 10 mg/kg.

### **Ponto de fulgor**

O ponto de fulgor, é a temperatura mínima para a qual é observada a libertação de vapores de um líquido. No caso do biodiesel comparativamente com o diesel os valores do ponto de fulgor são mais elevados. Este parâmetro é importante quando se fala de segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a reação de transesterificação com metanol ocorre, já que o metanol é altamente inflamável e apresenta elevada toxicidade. O valor mínimo previsto pela EN14214:2003 [30] para este parâmetro é de 120 °C. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor é próximo dos 170 °C, contudo é possível diminuir este valor quando se adiciona álcool ao biodiesel.

### **Ponto de névoa, entupimento de filtro a frio e fluidez**

Estes pontos são de extrema importância quando se pretende que o biocombustível seja aplicado em regiões com climas frios. O biodiesel, a temperaturas baixas tende a solidificar-se ou a perder fluidez, provocando um entupimento do sistema de filtração e interrupção do fluxo do combustível levando à ocorrência de problemas no motor. O ponto de névoa, representa a temperatura que o combustível apresenta num processo de arrefecimento. O ponto de entupimento de filtro a frio é a temperatura em que o combustível perde capacidade de filtração quando ocorre o processo de arrefecimento. O ponto de fluidez indica a temperatura à qual o combustível perde fluidez quando sujeito a um arrefecimento. Estes parâmetros são influenciados pelo tamanho da cadeia e a saturação das moléculas de biodiesel. Quanto maior a cadeia e a saturação mais elevados serão os valores para os parâmetros anteriormente apresentados. Quando o biodiesel é proveniente de gorduras animais, estes valores são mais elevados que para o biodiesel proveniente de origem vegetal, pois o primeiro apresenta valores mais elevados de ácidos gordos. Os valores para o ponto de névoa, entupimento de filtro a frio e fluidez são estipulados consoante o clima do país em que o biodiesel é produzido.

### **Índice de acidez**

O índice de acidez é de extrema importância quando se pretende armazenar o produto final, já que a alteração deste valor durante este período indica a possibilidade de presença de água. A existência de água origina a quebra de moléculas levando á formação de ácidos gordos livres, além de estar associada á corrosão dos tanques de armazenamento. A determinação da acidez segundo a EN14214:2003 [30] é efetuada através de uma titulação com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio como

titulante e fenolftaleína como indicador. A EN14214:2003[30] apresenta um valor máximo de índice de acidez de 0,50 mg<sub>KOH</sub>/g<sub>amostra</sub>.

Na norma EN14214:2003 apenas alguns dos parâmetros anteriormente referidos são considerados relevantes na produção de biodiesel. Na Tabela 5 encontram-se algumas das características mais relevantes a considerar correspondentes à caracterização do biodiesel segundo a EN14214:2003 [30].

**Tabela 5** – Propriedades importantes na produção do biodiesel segundo a EN14214.

<b>Propriedades</b>	<b>Limites</b>	<b>Biodiesel</b>
<b>Densidade a 15°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,86-0,90	0,88
<b>Viscosidade a 40°C (mm<sup>2</sup>/s)</b>	3,5-5,0	4,2
<b>Ponto de Inflamação (°C)</b>	Min. 101	109
<b>Acidez (mg KOH/g)</b>	Máx. 0,50	0,37
<b>Cinzas sulfatadas (%massa)</b>	Máx. 0,02	0,01
<b>Resíduos de carbono (%massa)</b>	Máx. 0,30	0,16
<b>Número de cetano</b>	Min. 51	57,3
<b>Glicerol livre (%massa)</b>	Máx.0,02	0,01
<b>Glicerol total (%massa)</b>	Máx. 0,25	0,03

## 2.7. Vantagens e desvantagens da produção de biodiesel

A produção de um combustível acarreta sempre normas e procedimentos de extrema importância. Contudo, como seria expectável, como em todos os processos de produção, o biodiesel apresenta diversas vantagens assim como desvantagens tanto a nível de produção bem como algumas questões de impacto ambiental. Inicialmente, quando o biodiesel foi questionado como podendo ser um substituinte do diesel foram encontrados problemas associados à sua produção. Alguns desses problemas derivavam da utilização de matérias-primas inseridas na cadeia alimentar, que iriam causar um enorme impacto a nível económico devido ao aumento do preço das matérias-primas e impacto a nível ambiental já que a sua produção derivava do cultivo da matéria-prima.

Assim, é esperado que a produção de biodiesel ocorra através da reutilização de óleos vegetais e gorduras animais, evitando deste modo a discórdia causada no setor alimentar e consequentemente o reaproveitamento de produtos existentes em grande massa como é o caso dos óleos alimentares usados [34]. Na Tabela 6 estão descritas algumas das vantagens e desvantagens relacionadas com a produção do biodiesel.

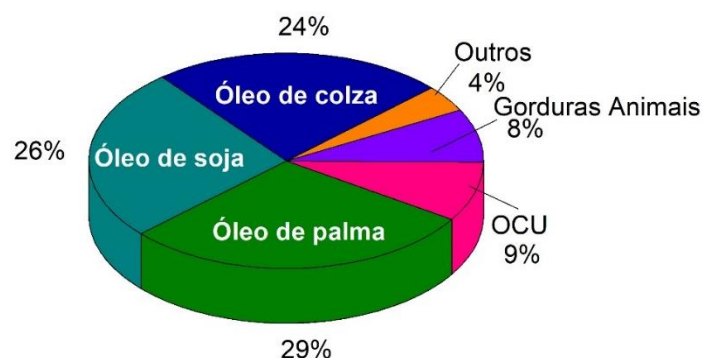
**Tabela 6** – Vantagens e desvantagens do biodiesel comparativamente com o diesel proveniente de fontes fósseis.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Não é tóxico [35];</li> <li>✓ Biodegradável [36];</li> <li>✓ Apresenta um menor número de emissões de CO<sub>2</sub> durante o processo de combustão comparativamente ao combustível diesel [37];</li> <li>✓ Apesar da quantidade de energia fornecida comparativamente ao diesel proveniente do petróleo ser cerca de 10 % inferior, o desempenho no motor é equivalente no que diz respeito à potência [38];</li> <li>✓ Apresenta uma maior viscosidade, proporcionando uma maior lubrificidade que o diesel mineral, o que origina um menor desgaste no motor [39];</li> <li>✓ Devido a possuir estruturas moleculares mais simples comparativamente com o seu precursor, os triglicérides, apresenta desta forma uma menor viscosidade, maior eficiência de queima e uma redução significativa de deposição de resíduos nas partes internas do motor [38].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Elevado consumo de energia na sua produção [40];</li> <li>✓ Poluição provocada pela prática de culturas intensivas, perda de habitats naturais e biodiversidade e elevado consumo de água [40];</li> <li>✓ Testes mostraram que ocorre um aumento de emissões de óxido de nitrogénio (NO<sub>x</sub>) [41];</li> <li>✓ A utilização de culturas para a produção de biodiesel pode levar a um aumento dos preços dos produtos alimentares [40];</li> </ul>

## 2.8. Produção e consumo de biodiesel

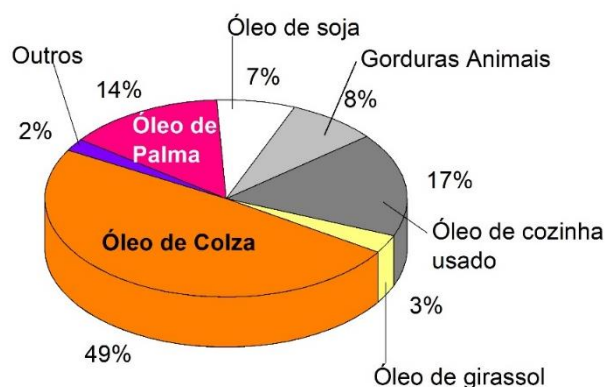
A produção de biodiesel através do uso de óleos vegetais e gorduras animais é a principal meta estipulada para a sua produção. Contudo, no ano de 2015 a produção de biodiesel realizou-se essencialmente a partir do óleo de palma (29 %), produzido em grande quantidade no Este da Ásia, seguida pelo óleo de soja (26 %), produzido na América do Norte e do Sul e por último o óleo de colza (24 %), produzido maioritariamente na Europa.

Na Figura 4 é possível observar quais os óleos mais usados em todo o Mundo no ano de 2015 para a produção de biodiesel.



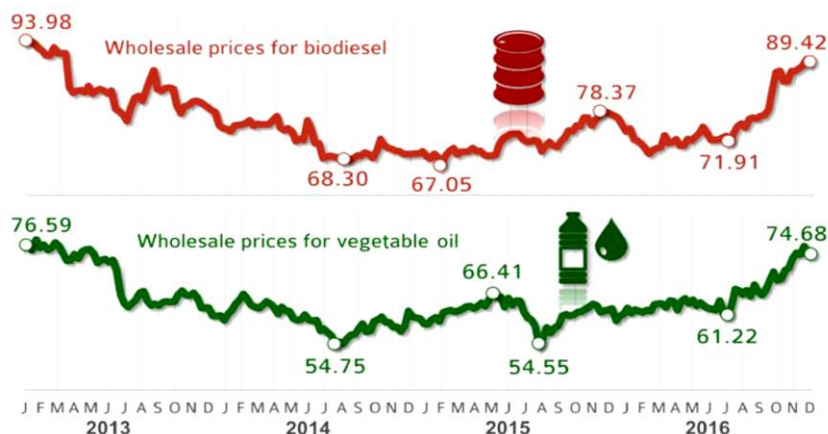
**Figura 4** – Gráfico representativo dos diferentes tipos de óleos usados na produção de biodiesel a nível mundial no ano de 2015 [42].

Em 2015, cerca de 49 % da produção de biodiesel na União Europeia (UE) derivou do óleo de colza, contudo a importação de outros tipos de óleo ainda é necessária para suprimir as necessidades de produção. Normalmente, o tipo de óleo adquirido para suprimir essas necessidades, varia conforme o preço que cada óleo apresenta no mercado. O óleo mais frequentemente adquirido, óleo de palma, é proveniente do sudoeste da Ásia, representando 14 % da produção de biodiesel na Europa. A utilização de óleos de cozinha usados representa cerca de 17 % da produção de biodiesel realizada na UE. Na Figura 5 encontra-se representada informação acerca dos óleos mais usados para produção de biodiesel na União Europeia.



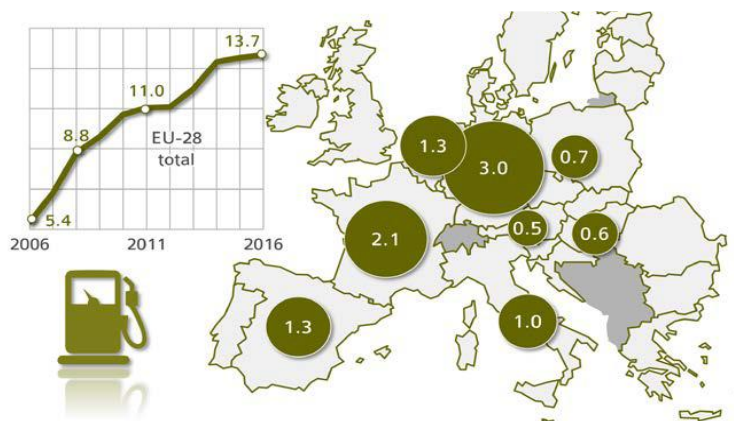
**Figura 5** – Gráfico representativo dos diferentes tipos de óleos usados na produção de biodiesel na União Europeia sendo a produção total de 11,92 milhões de toneladas em 2015 [42].

Os fornecedores deste tipo de matéria-prima afirmaram que a necessidade do aumento de produção levou consequentemente ao aumento dos preços. Na Figura 6 encontra-se representada a variação do preço das matérias-primas usadas para a produção de biocombustíveis, assim como a variação do custo do biodiesel.



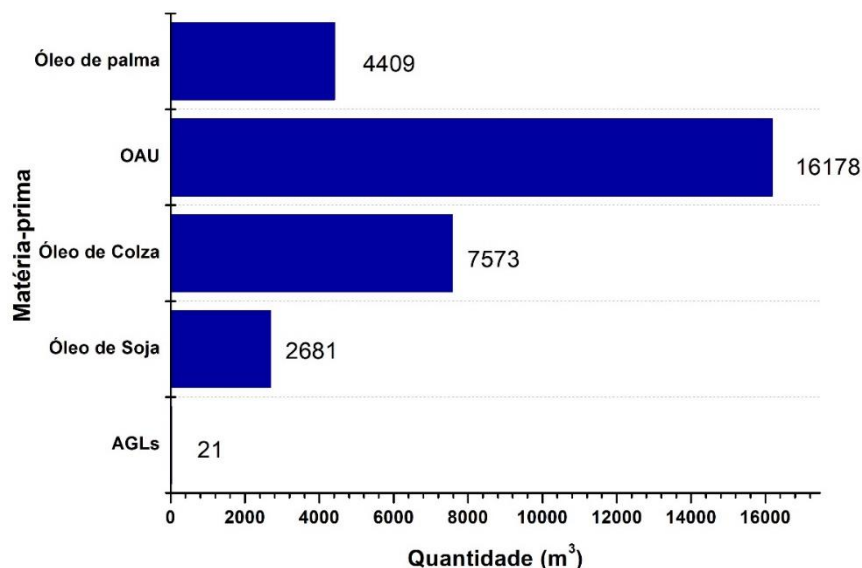
**Figura 6** – Aumento do preço dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel vs. aumento do preço do biodiesel [42].

Na Figura 7 encontra-se também representada a produção de biodiesel na Europa sendo que a Alemanha foi o país que mais produziu no ano de 2015. Foram produzidos, na Alemanha, cerca de 3 milhões de litros, sendo a produção global na UE foi de 13,7 milhões de litros.



**Figura 7** – Quantidade, em milhões de litros, de biodiesel produzido na UE em 2015 [42].

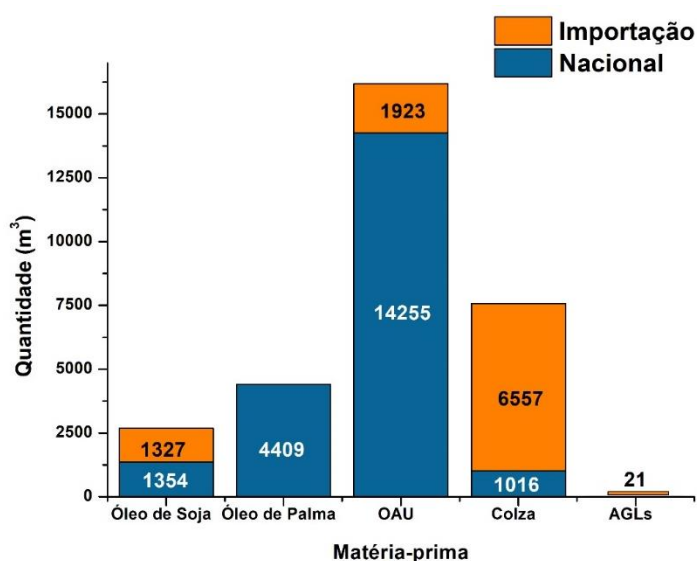
No mês de dezembro de 2017, em Portugal a matéria-prima mais usada para a produção de biodiesel foi óleos alimentares usados ( $16178 \text{ m}^3$ ) seguido do óleo de colza ( $7573 \text{ m}^3$ ). Na Figura 8, é possível observar as quantidades de óleo usadas no mês de dezembro para a produção de biodiesel.



**Figura 8** – Quantidade de óleos usados na produção de biodiesel no mês de dezembro em Portugal [43].

Legenda: AGLs-Ácidos gordos livres

Apesar da matéria-prima mais usada na produção de biodiesel serem os óleos alimentares usados, ainda assim foi necessário importar matéria-prima de forma a ser possível o cumprimento das metas de produção. Para o mês de dezembro de 2017 foram produzidos 6557 m<sup>3</sup> de óleo de colza, mas já que a produção de biodiesel deriva principalmente de OAU apenas a nível nacional apenas foram usados 1923 m<sup>3</sup>, sendo que foi necessário importar 14255 m<sup>3</sup>. Na Figura 9 é possível visualizar a quantidade de matéria-prima nacional e importada para a produção de biodiesel no mês de dezembro.



**Figura 9** – Quantidade de matéria-prima importada e nacional em dezembro de 2017 usada para a produção de biodiesel [43].

Existem diferentes tipos de catalisadores que podem ser usados para a produção de biodiesel: catalisadores ácidos, básicos e enzimáticos.

Os catalisadores ácidos são os mais indicados quando o óleo usado apresenta elevadas concentrações de ácidos gordos livres. Os mais usuais são o ácido sulfúrico e o sulfônico. Contudo os catalisadores básicos apresentam um rendimento mais elevado comparativamente com os ácidos, os mais comuns são o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio [20]. Os catalisadores enzimáticos como a lipase comparativamente com os anteriores possuem a capacidade de catalisar a reação tanto em sistemas aquosos como não aquosos [44].

Na Tabela 7 encontram-se descritos os catalisadores anteriormente referidos e as suas desvantagens, tanto a nível reacional como ambiental.

Apesar dos catalisadores anteriormente referidos apresentarem vantagens a nível de rendimento na produção de biodiesel, os problemas associados à sua utilização e referidos na Tabela 7, e ao impacto ambiental que a utilização deste tipo de catalisadores manifesta, resultou na procura de alternativas mais sustentáveis e que ao mesmo tempo não prejudicassem o processo de produção de biodiesel. A utilização de líquidos iónicos como catalisadores é uma das alternativas encontradas face a estes problemas, pois estes são reutilizáveis e mais amigos do meio ambiente, continuando eficientes no processo de produção de biodiesel. Face à sua utilização como catalisadores, o estudo dos líquidos iónicos tem sido cada vez mais importante.

**Tabela 7** – Catalisadores usados na produção de biodiesel através da reação de transesterificação.

Fonte: Rocha et al.[17]

<b>Tipo de Catalisador</b>	<b>Ácidos</b>	<b>Básicos</b>	<b>Enzimáticos</b>
<b>Vantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Elevada atividade catalítica [45].</li> <li>-Baixa suscetibilidade mesmo quando a matéria-prima contém índices elevados de ácidos gordos livres [46].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Reação mais rápida, necessitam de muito menos quantidade de álcool, razão álcool: óleo de 6:1, comparativamente com os catalisadores ácidos [20].</li> <li>-Menos corrosivos que os catalisadores ácidos [47].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Capaz de catalisar a reação tanto em sistemas aquosos como não aquosos [44].</li> <li>-O glicerol é facilmente removido [48].</li> </ul>
<b>Desvantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Necessárias elevadas quantidades de álcool, razão molar álcool/óleo 150:1, para que a reação obtenha o rendimento necessário.</li> <li>-Reação de transesterificação de triglicerídeos é lenta, necessitando de 48 a 96 horas.</li> <li>-Risco elevado de corrosão do equipamento usado devido à sua elevada acidez [6].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Produção de água durante a reação do ião hidróxido com o álcool [20].</li> <li>-Com a produção de água e o uso de reagentes contendo água ocorre a reação de saponificação de triglicerídeos, esta reação produz uma base sem qualquer tipo de fim comercial e dificulta a purificação do biodiesel [6].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Difíceis de remover [6].</li> <li>-Elevada produção de água residual durante a produção e a separação dos produtos do catalisador [20].</li> <li>- Corrosão dos equipamentos.</li> <li>-Necessárias elevadas quantidades de energia para a reação.</li> <li>-Elevado custo das enzimas [44].</li> </ul>

### 3. Líquidos iónicos

A primeira publicação sobre sais fundidos à temperatura ambiente surgiu em 1914 com a observação de Welton, que descobriu as propriedades físicas do nitrato de etilamónio, com um ponto de fusão de 12 °C, produzido através da reação de etilamina com ácido nítrico concentrado [49]. Mais tarde, em 1951 Hurley e Wier misturando cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), descobriram o primeiro líquido iónico  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ , [50].

Osteryoung, em 1978, revolucionou a descoberta dos líquidos iónicos (LIs) pois descobriu a existência de novos sais através da formação de misturas com  $\text{AlCl}_3$ . No mesmo ano, o efeito da mudança de catião foi investigado por Hussey e Wikes, que descobriram a existência de líquidos iónicos à base de dialquil-imidazólio [51]. Os LIs de primeira geração são os baseados em  $\text{AlCl}_3$ ; contudo, o seu uso tornou-se restrito devido à natureza higroscópica destes sais, pois as condições da sua utilização são limitadas sofrendo hidrolise em contacto com a água.

A segunda geração de líquidos iónicos é formada por LIs estáveis tanto ao ar como à água. A descoberta destes LIs originou grande atenção devido à sua utilização em diversos tipos de aplicações, como catalisadores na síntese de compostos orgânicos ou como solventes [52].

De acordo com a miscibilidade em água, os líquidos iónicos podem ser classificados como hidrofóbicos e hidrofílicos. Os LIs hidrofílicos são sais compostos por halogenetos, acetato, nitrato, trifluoracetato e em alguns casos aniões tetrafluorborato, sendo estes sais constituídos por 1-alil-2,3-dimetil imidazólio,  $[\text{AMIM}]^+$  que apresentam cadeias alquila curtas. Estes líquidos iónicos são totalmente miscíveis em água [53].

Os líquidos iónicos hidrofóbicos compostos por  $\text{PF}_6^-$ , hexafluorofosfato, e  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  com  $[\text{AMIM}]^+$  são imiscíveis em água e os que são constituídos por  $\text{BF}_4^-$ , tetrafluorborato, e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , tri-fluormetanossulfonato, com  $[\text{AMIM}]^+$  podem ser totalmente miscíveis. No entanto quando os aniões  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  na presença de outro catião são imiscíveis [54].

Os líquidos iónicos baseados em aniões hidrofóbicos tais como o tri-fluormetanossulfonato,  $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ , bis-(trifluormetanossulfonil)imida,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{N}^-]$ , revolucionaram os líquidos iónicos atualmente existentes [55].

Inicialmente o estudo dos líquidos iónicos não despertou grande interesse; contudo quando se foi conhecendo melhor as suas propriedades e as suas aplicações alguns

cientistas começaram a estudá-los mais pormenorizadamente o que levou à publicação de diversos estudos realizados sobre LIs.

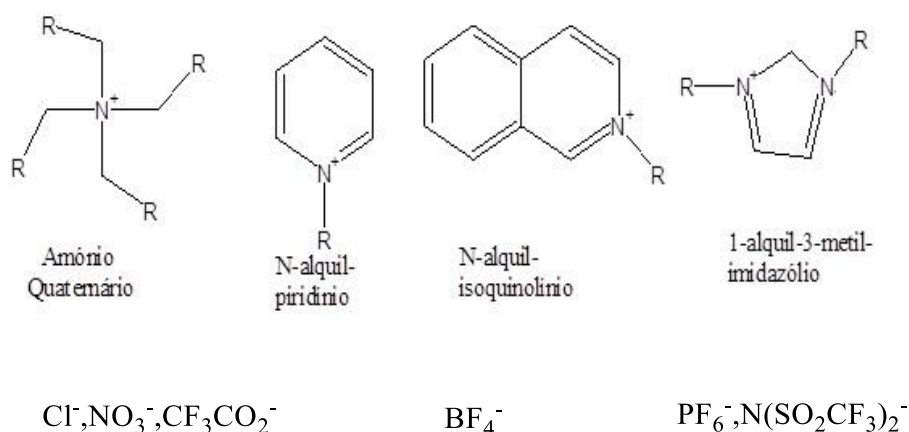
A primeira aplicação industrial envolvendo um líquido iónico foi anunciada em março de 2003 pela BASF e foi denominada BASIL (Biophasic Acid Scavenging Using Ionic Liquids). Este processo usou um LI *in situ* para remover ácido clorídrico (HCl) formado durante a produção de fenilfosfinas. Contudo a primeira companhia a realizar um projeto piloto com líquidos iónicos foi a Instituição Francesa do Petróleo (IFP) que desenvolveu um projeto conhecido como Difasol [17].

### 3.1. Estrutura dos líquidos iónicos

Os líquidos iónicos são constituídos por espécies catiónicas e aniónicas, tendo tendência a cristalizar devido à estrutura volumosa e assimétrica do catião.

O vasto número de combinações possíveis entre aniões e catiões confere aos líquidos iónicos a capacidade de alteração das suas propriedades. O tipo de anião é responsável pela estabilidade na água e o tipo de catião pelo ponto de fusão e a sua solubilidade orgânica. É possível alterar o anião ou o catião do líquido iónico para que este adquira propriedades conforme o tipo de aplicação a que se destina.

Nas Figura 10 encontram-se representados alguns dos catiões e aniões usados nos líquidos iónicos.



**Figura 10** – Catiões e aniões mais usuais na produção de líquidos iónicos.

Adaptado de Liu et al. [56]

A constituição da maioria dos líquidos iónicos baseia-se nos catiões apresentados na Figura 10. Em geral, os pontos de fusão dos líquidos iónicos não são constantes. Por esta razão, quando as suas propriedades foram estudadas, através do estudo de LIs baseados em catiões imidazólio, verificou-se que quando se observa o aumento do

tamanho e assimetria do catião o ponto de fusão diminui. Contudo, quando o número de ramificações das cadeias alquílicas é maior o ponto de fusão aumenta. Quando os grupos funcionais álcool e éster estão presentes nos líquidos iônicos estes atacam o catião imidazólio de forma a promover a solubilidade dos sais inorgânicos [57]. Devido às suas propriedades os líquidos iônicos podem ser usados como solventes ou catalisadores numa vasta gama de aplicações como síntese inorgânica, catálise orgânica, polimerização e engenharia dos fluídos, [58].

A natureza dos aniões é de extrema importância porque estes exercem um papel fundamental nas propriedades que os líquidos iônicos apresentam. A variação do anião possibilita um elevado número de LIs, pois diferentes tipos de aniões representam diferentes tipos de propriedades [57]. As propriedades físicas e químicas são determinadas pelos diferentes tipos de iões usados. O efeito do anião nas propriedades dos LIs pode ser visto no seguinte exemplo: o LI formado pelo catião 1-n-butil-3-metilimidazólio e pelo anião  $\text{PF}_6^-$  é imiscível em água, já o LI com o mesmo catião e o anião  $\text{BF}_4^-$  é solúvel em água. Alterando o anião propriedades como a densidade e a viscosidade do líquido iônico são também alteradas [59].

Com base no anião que os constitui os líquidos iônicos podem ser divididos em quatro grupos: constituídos por  $\text{AlCl}_3$  e sais orgânicos, tais como o  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ ; constituídos por aniões como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SbF}_6^-$ ; aniões como  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  e  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ; e em aniões como alquilsulfatos e alquilsulfonatos.

Os líquidos iônicos constituídos por aniões do primeiro grupo são caracterizados LIs de primeira geração. A acidez pode ser alterada através das quantidades de  $\text{AlCl}_3$  utilizada: quando a quantidade deste sal é em excesso o líquido iônico é denominado por ácido de Lewis, quando o líquido iônico é constituído por grandes quantidades de sais orgânicos estes são denominados bases de Lewis.

Relativamente ao segundo grupo constituído pelos aniões  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{SbF}_6^-$ , os LIs apresentam estabilidade ao ar e reagem exotermicamente com ácidos de Lewis fortes.

Os LIs do terceiro grupo contendo aniões como  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  e  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  são considerados os mais estáveis e são caracterizados por apresentarem valores baixos de pontos de fusão e viscosidade e elevadas condutividades.

Os líquidos iônicos constituídos por aniões alquilsulfatos e alquilsulfonatos são mais baratos, não contêm átomos de flúor e são facilmente produzidos em condições

ambientais pela reação de bases orgânicas com sulfatos de alquilo ou ésteres de alquilsulfonato, [59].

### **3.2. Propriedades dos líquidos iônicos**

Os líquidos iônicos apresentam inúmeras propriedades de interesse a nível químico. Contudo, referir as suas propriedades nem sempre é fácil; algumas propriedades como as eletroquímicas, a estabilidade térmica de longo prazo, a polaridade e volatilidade são propriedades que é necessário analisar quando se fala de líquidos iônicos. A melhor forma de entender e caracterizar os líquidos iônicos adequadamente é melhorar a quantificação das impurezas que afetam as suas propriedades termofísicas [60].

Os líquidos iônicos apresentam diversas características que os diferenciam dos catalisadores tradicionais (Tabela 7), sendo uma melhor opção para a produção de biodiesel quando comparados com estes. Algumas dessas características são: baixa volatilidade, apresentam a possibilidade de serem reciclados, ambientalmente são considerados menos nocivos, ou seja, são menos tóxicos, é possível encontra-los no estado líquido a temperaturas abaixo de 100 °C, podem ser miscíveis ou imiscíveis com solventes orgânicos e água, permitem uma separação mais fácil dos produtos após a reação. Quando usados como catalisadores são menos corrosivos, aplicáveis em processos contínuos, pois são fáceis de separar dos produtos da reação, apresentam melhores valores a nível de conversão e baixo risco de contaminação ambiental e este último ponto torna-se de extrema importância quando se fala da utilização de líquidos iônicos, pois os problemas ambientais são cada vez mais preocupantes e exigem uma elevada atenção [61].

A volatilidade é uma vantagem dos líquidos iônicos pois confere-lhe propriedades que podem ser adaptadas quando se fala da “química verde”, pois os LIs apresentam baixa pressão de vapor a altas temperaturas; quando usados à temperatura ambiente a sua volatilidade é considerada nula. Os líquidos iônicos são então considerados como não voláteis, e não inflamáveis a temperaturas elevadas. Contudo a libertação de vapores deve ser tida em conta quando estes são usados a temperaturas elevadas. Relativamente à sua viscosidade pode-se dizer que é bastante alta comparativamente com os solventes mais comuns. Esta propriedade é determinada pelas forças de Van der Waals, pontes de hidrogénio e as forças eletrostáticas [62]. Estudos experimentais mostraram que o valor da viscosidade dos LIs, à temperatura ambiente, se encontra compreendido entre 10-500 mPa.s. A viscosidade dos líquidos iônicos afeta algumas das suas propriedades

tais como a difusão; apresenta um papel de elevada importância na agitação da mistura e nas operações de extração; em relação à sua solubilidade esta propriedade pode ser adaptada, com a alteração do catião presente no líquido iónico.

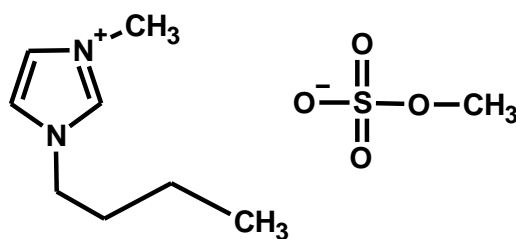
A nível de densidade estes são mais densos que os solventes orgânicos ou água, apresentando valores compreendidos entre 1 a 1,6 g.cm<sup>-3</sup>. Estes valores de densidade são variáveis: diminuem com o aumento do comprimento da cadeia alquilo no catião e dependem da massa molar do catião.

Relativamente à sua não toxicidade, esta resulta do facto de estes não serem voláteis. Devido à incorporação de novos grupos nos líquidos iónicos, tornou-se difícil estudar a sua toxicidade [63].

### **3.3. Líquidos iónicos na produção de biodiesel**

Como os líquidos iónicos são denominados como catalisadores “verdes”, têm sido cada vez mais estudados quando se fala de produção de biodiesel. Devido à possibilidade da sua reutilização como catalisadores, têm chamado cada vez mais a atenção da comunidade científica, no sentido de substituírem completamente os catalisadores tradicionais. Na Tabela 8 é possível encontrar alguns estudos realizados usando líquidos iónicos como catalisadores na produção de biodiesel em diferentes tipos de óleos. O valor da conversão final para a produção de biodiesel vai depender de alguns parâmetros como a temperatura, tipo de LI utilizado, tipo de óleo, razão álcool: óleo e tempo de reação. Na produção de biodiesel é importante ter em consideração a otimização de alguns fatores, como a temperatura usada, de modo a minimizar o consumo de energia, a razão álcool/óleo e o número de reutilizações que o líquido iónico permite, de forma a manter sempre a conversão final em valores elevados [61].

No presente trabalho o líquido iónico a ser estudado denomina-se 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>], de fórmula molecular C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S. Este líquido iónico apresenta uma massa molar de 250,31 g/mol, aspeto líquido e uma densidade relativa de 1,216. Em termos de hidrossolubilidade é completamente miscível e o seu coeficiente de partição n-octanol/água é inferior a 0,3 [64]. Na Figura 11 encontra-se representada a estrutura do líquido iónico em estudo.



**Figura 11** – Estrutura do líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub>].

Adaptado de Zhang et al. [65].

Como já foi referido, na Tabela 8 apresentam-se alguns resultados obtidos nas publicações mais recentes para a produção de biodiesel usando diferentes tipos de líquidos iônicos como catalisadores.

Da análise da Tabela 8 verifica-se que quando se utiliza o óleo de *Jatropha* de elevada acidez (13,8 mg<sub>KOH</sub>/g) como matéria-prima para produção de biodiesel o melhor valor de conversão (99,7 %) é obtido quando se usa como catalisador o líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] juntamente com FeCl<sub>3</sub>, ou [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]-FeCl<sub>3</sub>. Quando se utiliza apenas o LI [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] a conversão em biodiesel é apenas 12 % [66]. Segundo os autores do trabalho, Guo et al. [66] os íons metálicos promoveram a reação pois fornecem sítios ácidos de Lewis durante a reação. O LI em causa é o mais usado neste tipo de reação pois é aquele que permite obter valores de conversão mais elevados e além do mais a nível de custo também é o mais acessível. Comparado com os catalisadores tradicionais apresenta um custo mais elevado, contudo a possibilidade da sua reutilização é um fator importante. Os líquidos iônicos contendo cloretos metálicos apresentam um enorme potencial na produção de biodiesel para fins comerciais quando a sua utilização se realiza com óleos com elevados valores de acidez. Guo e seus colaboradores [66] estudaram também a reação de esterificação do ácido oleico catalisado com [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. Os autores determinaram uma conversão de 44 % para esterificação do ácido oleico a 80 °C, usando uma razão molar MeOH/AO de 2:1 e tempo de reação 5 h. Para a mesma proporção de MeOH/AO e tempo de reação, obtiveram um rendimento de 98 % aumentando a temperatura para 140 °C.

**Tabela 8** – Publicações mais recentes na produção de biodiesel usando diferentes tipos de líquidos iônicos como catalisadores.

Óleo	Líquido Iônico	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conversão (%)	Razão molar (álcool: óleo)	Reutilização do LIs (Conversão)	Ref.
Jatropha	[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	120	5	12	6:1	-	[66]
Jatropha	[BSPy][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	100	5	92	10:1	7 (80 %)	[68]
Jatropha	[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] -FeCl <sub>3</sub>	120	5	99,7	6:1	-	[66]
Sementes de Algodão	[HSO <sub>3</sub> -BMIM] [HSO <sub>4</sub> ]	170	5	92	12:1	-	[5]
Sementes de Algodão	[BSPy][HSO <sub>4</sub> ]	170	4	93,5	-	9	[69]
Sementes de Algodão	(IMC <sub>2</sub> OH)	55	4	98,5	-	7 (96,2 %)	[6]
Palma	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	160	2	91,2	12:1	-	[70]
Palma	[Et <sub>3</sub> NHSO <sub>4</sub> ] -KOH	170	3	96,9	-	-	[71]
Palma	[Et <sub>3</sub> NHSO <sub>4</sub> ]	170	3	82,1	-	-	[71]
Óleo Usado	[HO <sub>3</sub> S-pmim] HSO <sub>4</sub>	120	8	96	1:12	5 (93 %)	[72]
Óleo Usado	[BHSO <sub>3</sub> MIM] [HSO <sub>4</sub> ]	130	4	94,7	4:1	-	[56]
Mamona	[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	70	8	95,3	-	8	[34]
Mamona	[BMIM]OH	40	1	97	6:1	6	[73]
Soja	[Et <sub>3</sub> NH] Cl-AlCl <sub>3</sub>	70	-	98,5	12:1	6	[6]
Soja	[BMIM]Im	60	1	76	6:1	-	[74]
Soja	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	60	1	55	15:1	-	[75]
Colza	[BMIM]Im	60	1	95	6 :1	6 (95 %)	[76]
Colza	[BMIM]OH	150	4	96,2	16:1	5	[77]

Quando se utiliza óleo de sementes de algodão como matéria-prima a melhor conversão é obtida com o líquido iónico IMC<sub>2</sub>OH [47]. O estudo realizado por Liang et al.[6] utilizou cinco líquidos iónicos do tipo imidazólio diferentes e os ensaios experimentais foram realizados de forma a determinar a sua atividade catalítica no óleo de sementes de algodão. Este estudo mostrou que a atividade catalítica diminui com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alquílica ligada ao catião. Ao longo dos testes realizados o líquido iónico IMC<sub>2</sub>OH mostrou ser o mais eficiente, sendo que foi possível obter uma conversão de 98,5 % e que foi possível reutiliza-lo sete vezes com uma conversão de 96,2 %.

### **3.4. Reutilização dos líquidos iónicos**

A reciclagem dos líquidos iónicos envolve diversas etapas: separação, purificação e reutilização.

Na etapa de separação o que se pretende é separar o líquido iónico dos restantes componentes da reação, sendo em seguida purificado, para poder ser reutilizado novamente. A etapa de reutilização é de extrema importância tanto a nível económico como a nível ambiental. Do ponto de vista económico os LIs são mais caros que os catalisadores tradicionais, logo a sua reutilização vai permitir que o custo do processo seja significativamente reduzido. O processo de reciclagem dos líquidos iónicos vai ser influenciado pelo tipo de LI que se pretende reciclar.

Os líquidos iónicos hidrofóbicos, quando usados em reações químicas, são os mais fáceis de separar. Pois, no final da reação quando se procede à separação dos LIs se lhes for adicionado cloreto de potássio ou sacarose a separação dos restantes componentes é imediata o que permite a sua recuperação mais rapidamente [78].

Existem diferentes tipos de técnicas que permitem a recuperação dos líquidos iónicos tais como: tecnologia de separação por membrana, destilação, extração supercrítica com CO<sub>2</sub>, cristalização e adsorção. Como os LIs apresentam baixa pressão de vapor e elevada estabilidade térmica, é possível proceder à sua recuperação utilizando métodos que envolvam aquecimento. Estes também podem ser recuperados após a remoção dos componentes voláteis da mistura por destilação; contudo, a destilação não pode ser utilizada na recuperação de líquidos iónicos se estes se encontrarem misturados com outros componentes que apresentem elevados pontos de ebulição.

Relativamente aos métodos anteriormente apresentados para a recuperação dos LIs, quando o método utilizado é a separação por membrana torna-se necessário considerar as cargas e tamanho dos componentes a separar. Quando os líquidos iónicos apresentarem cargas e tamanhos diferentes comparativamente aos outros componentes, há que ter especial atenção, pois deve ser escolhida a separação por membrana mais adequada, além de que a retenção ou não do líquido iónico na membrana vai ser determinada pela natureza da mesma.

Quanto ao método da cristalização, este resulta na formação de cristais por aquecimento da mistura após reação, abaixo de uma determinada temperatura específica. Para este método, a temperatura de solidificação que cada líquido iónico apresenta vai ser um fator importante. Após cristalização do LI é possível proceder à sua separação dos restantes componentes da reação usando o método de filtração a vácuo.

O método de adsorção é a opção mais atrativa de separação, pois este apresenta um maior nível de simplicidade e menor custo a nível operacional. O carvão ativado é um dos materiais usados para separar líquidos iónicos à base de imidazólio a partir de soluções aquosas. A capacidade de adsorção dos líquidos iónicos é um parâmetro a ser considerado quando se pretende usar este método [79].

## 4. Descrição Experimental e Equipamentos

### 4.1. Reagentes e matéria-prima

Para os ensaios de produção de biodiesel realizados, a matéria-prima e solventes utilizados são de grau analítico e provenientes de diferentes empresas. O ácido oleico a 90 %, matéria-prima, foi obtido da ThermoFisher, o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio metilsulfato, grau de pureza  $\geq 95$  %, e mistura padrão de 37 FAMES da Supelco e  $\text{BF}_3$  a 10 %, adquiridos na Sigma Aldrich. O metanol e etanol absoluto, a 99,9 %, n-heptano a 99 % e sulfato de sódio anidro a 99,6 % são provenientes da Carlo Erba. Para preparação de soluções para determinação do índice de acidez foram usados o ácido clorídrico concentrado a 37 % da Fisher Chemical, hidróxido de potássio  $\geq 85$  %, éter dietílico 99,7 % e bórax  $\geq 95$  % da Riedel-de Haën. O metilheptadecanoato a 98 % foi obtido da Tokyo Chemical. Dos indicadores de ácido-base usados a fenolftaleína a 99,0 % proveniente da Panreac e o vermelho de metilo da Riedel-de Haën.

### 4.2. Equipamentos

A reação de produção de biodiesel é realizada num balão de fundo redondo de 100 mL, mergulhado num banho de parafina, usando uma placa de aquecimento automática com agitação magnética (VWR, modelo VMS-C4), ligada a um condensador de refluxo, à pressão atmosférica. Para a separação das fases aquosa e orgânica obtidas após reação foram usadas ampolas de decantação de 100 mL, assim como uma centrífuga (SIGMA, modelo 2-4). A determinação do conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMES) na amostra foi feita recorrendo a um sistema de cromatografia em fase gasosa da marca Shimadzu, modelo GC NEXIS 2030 equipado com um detetor FID, um acessório auto injetor AOC-20i e uma coluna cromatográfica Óptima Biodiesel F (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ), usando o software Lab Solutions GC. A análise qualitativa de algumas amostras foi efetuada num sistema de espectroscopia de infravermelhos (FT-IR) da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum two, em modo de transmissão usando uma célula de ATR e o software Spectrum10 da Perkin Elmer.

### 4.3. Reação de esterificação

A reação de esterificação foi realizada adicionando líquido iônico, ácido oleico e metanol, por esta ordem, nas quantidades desejadas para cada ensaio efetuado, num balão de 100 mL. O balão, contendo a mistura, é imerso num banho de parafina, colocado sobre uma placa de aquecimento sob controlo de temperatura e agitação automática e ligado a um condensador de refluxo. O esquema da montagem experimental é apresentado na Figura 12.

Após o tempo determinado para a reação, o balão é retirado do banho e imerso num gobelé contendo água à temperatura ambiente, de modo a proporcionar o arrefecimento da mistura e a paragem da reação. Em seguida, a massa da mistura reacional é determinada numa balança analítica, transferida para tubos e colocada a centrifugar a 3000 rpm durante 50 minutos. Após centrifugação os tubos são colocados num suporte e levados para refrigeração (frigorífico a 4 °C) de modo a proporcionar a separação de fases, Figura 13. O tempo necessário para a separação de fases foi variável em função das condições experimentais usadas. Após ocorrer a separação em duas fases, orgânica e aquosa, estas são separadas e transferidas para frascos de 25 mL devidamente identificados. Ambas as fases, a orgânica contendo biodiesel e ácido oleico que não reagiu, e aquosa com água, metanol e líquido iônico, estão prontas para posterior análise, Figura 14.



**Figura 12** – Esquema reacional usado na reação de esterificação. 1-balão reacional de duas tubuladuras 2-banho com parafina 3- controlo de agitação 4-controlo de temperatura 5-condensador 6-placa de aquecimento.



**Figura 13** – Separação de fases após centrifugação. 1- fase aquosa contendo líquido iônico, metanol e água 2-fase orgânica contendo biodiesel e ácido oleico que não reagiu.



**Figura 14** – Separação e armazenamento das fases para análise.

#### 4.4. Determinação da acidez e conversão

A acidez das amostras é determinada recorrendo ao método proposto na EN14104 [80]. A determinação da acidez é realizada de acordo com o seguinte procedimento: num Erlenmeyer de 250 mL colocou-se, usando uma micropipeta até 1 mL, uma massa de aproximadamente 0,5 g de amostra medida numa balança analítica. De seguida adicionou-se, para dissolução da amostra, 20 mL de solvente, éter dietílico e etanol 1:1 (v/v), e titulou-se com uma solução de hidróxido de potássio ( $C=0,1 \text{ mol/L}$ ) usando fenolftaleína como indicador de modo a detetar o ponto de viragem. A acidez é calculada recorrendo à Equação 1 e é expressa em  $\text{mgKOH/g}_{\text{amostra}}$ .

$$\text{Acidez, IA} \left( \frac{\text{mg}_{\text{KOH}}}{\text{g}_{\text{AMOSTRA}}} \right) = \frac{V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}} \times MM_{\text{KOH}}}{m_{\text{biodiesel}}} \quad (1)$$

Onde  $V_{KOH}$  é o volume de hidróxido de potássio usado na titulação em mL,  $C_{KOH}$  a concentração da solução de hidróxido de potássio em mol/L,  $MM_{KOH}$  a massa molar do hidróxido de potássio, 56,1 g/mol, e  $m_{biodiesel}$  a massa de amostra pesada, em g. O valor de acidez é determinado em triplicado para cada amostra.

A conversão, em termos de redução de acidez, e considerando as massas da fase orgânica e da fase aquosa.

A conversão, em termos de redução de acidez, é calculada recorrendo à acidez da matéria-prima usada, ácido oleico, comparativamente com a acidez média da amostra de biodiesel obtida. Esta é calculada usando a Equação 2 e é expressa em percentagem.

$$Convers\tilde{a}o, C_1 (\%) = \left( \frac{IA_{AO} - IA_{biodiesel}}{IA_{AO}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde  $C_1$  corresponde à percentagem de ácido oleico que foi convertido,  $IA_{AO}$  a acidez do ácido oleico e  $IA_{biodiesel}$  corresponde à acidez do biodiesel; a acidez é expressa em mgKOH/g<sub>amostra</sub>.

O segundo método para o cálculo da conversão, é realizado considerando a massa inicial de ácido oleico pesada e as massas obtidas para as fases orgânica e aquosa, assim como os seus respetivos índices de acidez, Equação 3.

$$Convers\tilde{a}o, C_2 (\%) = \left( \frac{m_{AO} \times IA_{AO} - (m_{org.} \times IA_{org.} + m_{aq.} \times IA_{aq.})}{m_{AO} \times IA_{AO}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde  $C_2$  corresponde à percentagem de ácido oleico que foi convertido,  $m_{AO}$  a massa de ácido oleico inicialmente pesada,  $IA_{AO}$  índice de acidez do ácido oleico,  $m_{org.}$  a massa obtida para a fase orgânica,  $IA_{org.}$  o índice de acidez determinado para a fase orgânica,  $m_{aq.}$  a massa obtida para a fase aquosa e  $IA_{aq.}$  o índice de acidez calculado para a fase aquosa. Os índices de acidez da fase orgânica e aquosa foram determinados pela aplicação da Equação 1.

#### 4.5. Determinação do conteúdo de FAMES por cromatografia gasosa

A análise por cromatografia em fase gasosa é realizada de forma a determinar o conteúdo de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMES) presentes nas amostras de biodiesel. Para a determinação do conteúdo de FAMES segue-se o procedimento da norma EN 14103:2003 [81].

A preparação da amostra para análise por cromatografia em fase gasosa é realizada da seguinte forma: a fase orgânica é colocada na estufa a 105 °C por 4 horas de forma a remover toda a água [82]; após secagem da amostra, numa balança analítica, pesa-se aproximadamente 250 mg de amostra para um frasco de 10 mL e adiciona-se 5 mL de uma solução de padrão interno de metil heptadecanoato, preparado em heptano, de concentração aproximadamente 10 mg.mL<sup>-1</sup>. Na amostra para análise anteriormente preparada é adicionado sulfato de sódio anidro, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de modo a garantir que não exista qualquer vestígio de água. Para facilitar o processo de remoção de água a amostra deve ser agitada, verificando-se que não existe qualquer indício da presença de água quando o sulfato de sódio anidro adquire um tamanho reduzido com aspeto similar a um pó. Antes da análise da amostra esta deve permanecer em repouso para que todo o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se deposite no fundo do frasco. O volume de amostra injetada no cromatógrafo é de 1 µL.

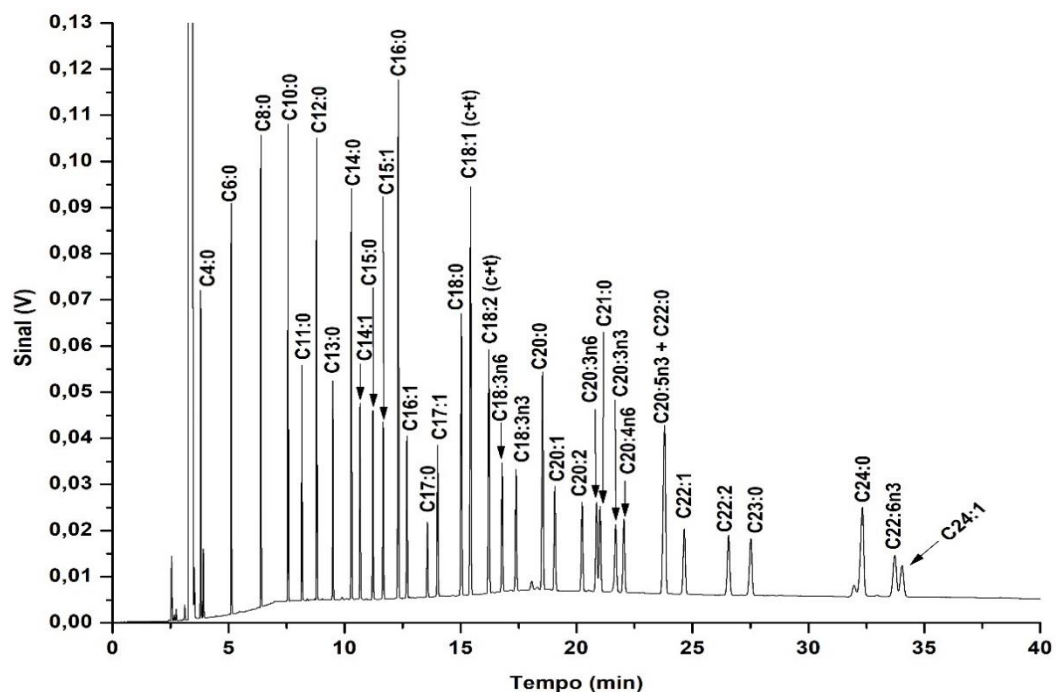
Como condições operacionais foram utilizados um caudal de hélio (utilizado como gás de arraste) a 1 mL/min. Utilizou-se a seguinte programação de temperaturas no forno: temperatura inicial de 50 °C (1 min), rampa a 25 °C/min até uma temperatura de 200 °C seguida de uma segunda rampa a 3 °C/min até 230 °C). O tempo total de análise é de 20 min. A temperatura no injetor é de 250 °C, uma relação de split de 1:25 com o detetor a uma temperatura de 250 °C. Na Figura 15 está representado o equipamento GC-FID com injeção automática utilizado na determinação do conteúdo de FAMES.



**Figura 15** – Equipamento GC-FID usado para determinação do conteúdo de FAMES nas amostras.

A identificação de ésteres metílicos de ácidos gordos presentes nas amostras foi realizada recorrendo a uma mistura padrão Supelco 37 FAMES, para comparação os tempos de retenção de cada composto.

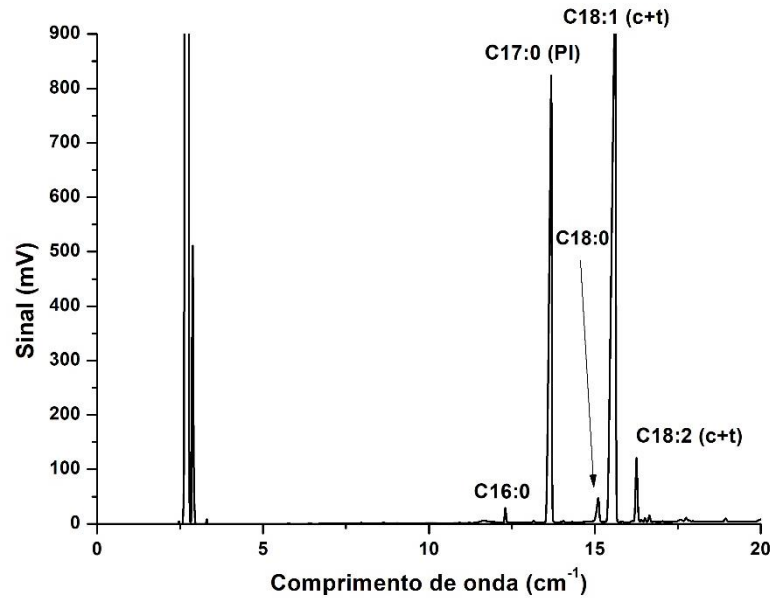
Na Tabela 9 e Figura 16 encontra-se a informação relativa à análise da mistura padrão Supelco de 37 FAMES: identificação dos picos e tempos de retenção.



**Figura 16** – Cromatograma obtido por análise da mistura padrão 37 FAMES; a ordem obtida no cromatograma corresponde à obtida no trabalho publicado pela Supelco [83].

De modo a identificar os compostos presentes nas amostras analisadas, os tempos de retenção obtidos para as análises das amostras são comparados com os tempos de retenção dos componentes da mistura padrão da Tabela 9.

O cromatograma da Figura 17 foi obtido por análise de uma amostra de biodiesel. O conteúdo de FAMES foi calculado por comparação entre os tempos de retenção resultantes da amostra analisada com os tempos de retenção da mistura padrão de 37 FAMES.



**Figura 17**– Cromatograma GC-FID obtido por análise de uma amostra de biodiesel nas seguintes condições: tempo de 6 horas, 10 % (m/m) de LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.

O conteúdo de FAMES é determinado de acordo com a Equação 3, recorrendo à Norma Europeia EN14103 [81].

$$C(\%) = \frac{(\sum A_{FAMES} - A_{PI})}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI}}{m_{biodiesel}} \quad (4)$$

Onde  $\sum A_{FAMES}$  é o somatório das áreas de FAMES compreendidas entre C14:0 e C24:0;  $A_{PI}$  a área do padrão interno;  $C_{PI}$  a concentração do padrão interno e  $m_{biodiesel}$  a massa de biodiesel.

**Tabela 9** – Número, nome, identificação e tempo de retenção para a mistura comercial da Supelco composta por 37 FAMES.

<b>Número do pico</b>	<b>Nome do pico</b>	<b>Identificação do pico (ID)</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>
1	Éster metílico do ácido butírico	C4:0	3,795
2	Éster metílico do ácido capróico	C6:0	5,113
3	Éster metílico do ácido caprílico	C8:0	6,392
4	Éster metílico do ácido cáprico	C10:0	7,563
5	Éster metílico do ácido undecanóico	C11:0	8,161
6	Éster metílico do ácido láurico	C12:0	8,796
7	Éster metílico do ácido tridecanóico	C13:0	9,492
8	Éster metílico do ácido mirístico	C14:0	10,292
9	Éster metílico do ácido miristoleico	C14:1	10,667
10	Éster metílico do ácido pentadecanóico	C15:0	11,218
11	Éster metílico do ácido cis-10-pentadecanóico	C15:1	11,663
12	Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	12,315
13	Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	12,689
14	Éster metílico do ácido heptadecanóico	C17:0	13,569
15	Éster metílico do ácido cis-10-Heptadecanóico	C17:1	14,011
16	Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	15,033
17,18	Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	15,432
19,20	Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	16,220
21	Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	16,790
22	Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	17,389
23	Éster metílico do ácido araquídico	C20:0	18,544
24	Éster metílico do ácido cis-11-Eicosenóico	C20:1	19,070
25	Éster metílico do ácido cis-11,14-Eicosadienoico	C20:2	20,245
26	Éster metílico do ácido cis-8,11,14-Eicosatrienoico	C20:3n6	20,871
27	Éster metílico do ácido Heneicosanóico	C21:0	21,021
28	Éster metílico do ácido cis-11,14,17-Eicosatrienoico	C20:3n3	21,693
29	Éster metílico do ácido Araquidónico	C20:4n6	22,049
30,31	Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico, Éster metílico do ácido Beénico	C20:5n3 + C22:0	23,802
32	Éster metílico do ácido Erúcico	C22:1	24,651
33	Éster metílico do ácido cis-13,16-Docosadienoico	C22:2	26,561
34	Éster metílico do ácido Tricosanóico	C23:0	27,517
35	Éster metílico do ácido Lignocérico	C24:0	32,331
36	Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexanóico	C22:6n3	33,726
37	Éster metílico do ácido Nervónico	C24:1	34,035

#### 4.6. Recuperação do líquido iônico

A recuperação do líquido iônico foi efetuada para determinar o número de vezes que o catalisador poderia ser usado na reação sem perder significativamente a sua capacidade catalítica. As reações de esterificação envolvendo o líquido iônico [BMIM] [MeSO<sub>4</sub>] foram realizadas de acordo com o método descrito na secção 4.3. A reação foi realizada usando 10 % (m/m) de LI, razão molar ácido oleico/metanol 1:10, 6 horas para o tempo de reação e uma temperatura de 65 °C. A recuperação do líquido iônico foi testada recorrendo a três métodos distintos: secagem, evaporador rotativo e lavagem com diferentes solventes. A separação de fases foi realizada recorrendo a uma ampola de decantação como se pode verificar na Figura 18. Após separação completa das fases, a fase superior, contendo biodiesel e ácido oleico que não reagiu, é transferida para um frasco de 15 mL e armazenada, enquanto a fase inferior, contendo líquido iônico, metanol e água, é transferida para um balão de forma a ser possível realizar os processos de recuperação sem perda de massa significativa.



**Figura 18** – Separação de fases após reação recorrendo a uma ampola de decantação.

#### 4.7. Análise de espectroscopia de infravermelhos FTIR

A análise FTIR é uma técnica usada na análise qualitativa dos compostos presentes numa amostra através da identificação das vibrações de cada um dos seus grupos funcionais. A análise foi efetuada num sistema de espectroscopia de infravermelhos (FT-IR) da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum two, em modo de transmissão usando uma célula de ATR e o software Spectrum10 da Perkin Elmer.

Os espectros de infravermelhos foram obtidos realizando 4 scans cumulativos, numa gama compreendida entre 450 e 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.8. Caracterização do ácido oleico

A caracterização da matéria-prima permite conhecer a sua composição, em ácidos gordos e ácidos gordos livres. A determinação dos compostos que a constituem são um fator importante na determinação do processo de produção e nas propriedades finais do biodiesel produzido. Matérias-primas contendo elevada quantidade de ácidos gordos livres tem por norma baixos rendimentos e processos de produção mais caros [84].

O ácido oleico usado no presente estudo como matéria-prima apresenta um grau de pureza de 90 %. A caracterização da matéria foi realizada de forma a verificar a percentagem de pureza, através da identificação da percentagem de ésteres metílicos do ácido oleico, por análise GC-FID nas mesmas condições usadas na determinação do conteúdo de FAMES (apresentado na secção 4.5).

A análise foi preparada pelo método de metilação para análise de ácidos gordos, onde uma massa de 25 mg de ácido oleico é pesada e posteriormente são adicionados 3 mL de solução KOH ( $C \cong 0,5$  M). Em seguida o preparado é colocado na estufa a 90 °C por 10 minutos. Após o tempo decorrido a amostra é retirada e deixa-se arrefecer.

Quando a amostra se encontra novamente à temperatura ambiente, 2 mL de  $BF_3$  a 10 % em solução de metanol são adicionados à amostra, o frasco é rotulado e fechado, colocado na estufa por 30 minutos a 90 °C. Após o tempo decorrido deixa-se arrefecer novamente e são adicionados 3 mL de padrão interno previamente preparado. A amostra é agitada no vortéx e após completa homogeneização, são adicionados 2 mL da solução saturada de NaCl. Por fim após homogeneização da amostra, esta é colocada na centrífuga durante 5 minutos a 3000 rpm, em seguida deixa-se repousar até que sejam visíveis duas fases. Quando é possível identificar a existência de duas fases, da fase superior são recolhidos 2 mL para um frasco de 4 mL sendo-lhe em seguida adicionado sulfato de sódio anidro. A amostra fica a repousar e está pronta para ser analisada [85].

## 5. Resultados

### 5.1. Descrição dos resultados experimentais

Os resultados apresentados em seguida procuram determinar a capacidade do líquido iónico em estudo [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] atuar como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Roman [7] realizou um estudo prévio onde estudou a atividade catalítica dos seguintes líquidos iónicos: 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato [BMIM][MeSO<sub>4</sub>], 1-metil imidazólio hidrogénio sulfato [HMIM]HSO<sub>4</sub>], 1-butil-3-metil imidazólio hidrogénio sulfato [BMIM][HSO<sub>4</sub>], 1-butil-3-metil imidazólio metano sulfonato [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>] e tributil metil imidazólio metil sulfato [TBMA][MeSO<sub>4</sub>], nas seguintes condições experimentais: 10 % (m/m) de catalisador, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol para 6 horas de reação a 90 °C. O líquido iónico em estudo foi selecionado como sendo uma boa opção como catalisador apresentando o segundo melhor resultado com uma conversão de 79,45 % (em termos de redução de acidez), para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel.

### 5.2. Caracterização do ácido oleico como matéria-prima

A caracterização do ácido oleico como matéria-prima foi realizada por análise GC-FID. Através da análise pretendia-se determinar a composição específica da amostra de ácido oleico utilizada, através da derivatização dos ácidos presentes aos ésteres metílicos correspondentes, e posterior identificação e quantificação por GC, utilizando o método do padrão interno. Sendo a pureza do ácido oleico usado como matéria-prima de 90%, é espectável que o éster encontrado em maior quantidade após o procedimento de derivatização seja o éster metílico do ácido oleico.

De facto, foram identificados éster metílico do ácido palmítico (C16:0), éster metílico do ácido esteárico (C18:0), éster metílico do ácido oleico e elaídico (C18:1), éster metílico do ácido linoleico e linolelaídico (C18:2) e éster metílico do ácido heptadecanóico, (C17:0) correspondente ao padrão interno, perfazendo um total em percentagem de FAMES de 96,31 %.

Na Tabela 10, apresenta o conteúdo de FAME para cada um dos ésteres identificados (ID).

**Tabela 10** – Percentagem de FAME presentes no ácido oleico usado como matéria-prima.

ID	Nome	% FAME
C16:0	Éster metílico do ácido palmítico	1,65
C18:0	Éster metílico do ácido esteárico	2,85
C18:1	Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	87,23
C18:2	Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	4,58

Analisando os resultados determinou-se que o ácido oleico usado na realização dos ensaios apresenta uma pureza de 87,23 %, valor bastante idêntico, mas inferior à composição mínima indicada pelo fabricante, ThermoFisher (Alemanha) de 90 %.

### 5.3. Determinação dos parâmetros da reação

#### 5.3.1. Tempo de reação

O estudo do tempo de reação é de extrema importância no estudo da esterificação do ácido oleico com metanol para produção de oleato de metilo (biodiesel). É observado que com o decorrer da reação ocorre um aumento da produção de ésteres, com consequente aumento da conversão e diminuição da acidez. Portanto, é importante a determinação do tempo para que a reação de esterificação seja o mais completa possível. O estudo foi realizado usando como condições experimentais 10 % (m/m) de LI, razão molar AO/MeOH 1:10 e temperatura de 65 °C. O tempo de reação foi estudado entre 2 e 8 horas, no entanto para 2 h os resultados foram inconclusivos. Após uma semana não ocorreu separação de fases, não sendo possível deste modo a determinação da conversão e do conteúdo de FAMES. A Tabela 11 e 12 apresentam os resultados obtidos para os valores de acidez e conversão para os tempos de reação entre 3 e 8 horas, calculados seguindo as Equações 2 e 3, respectivamente (ver Anexo B).

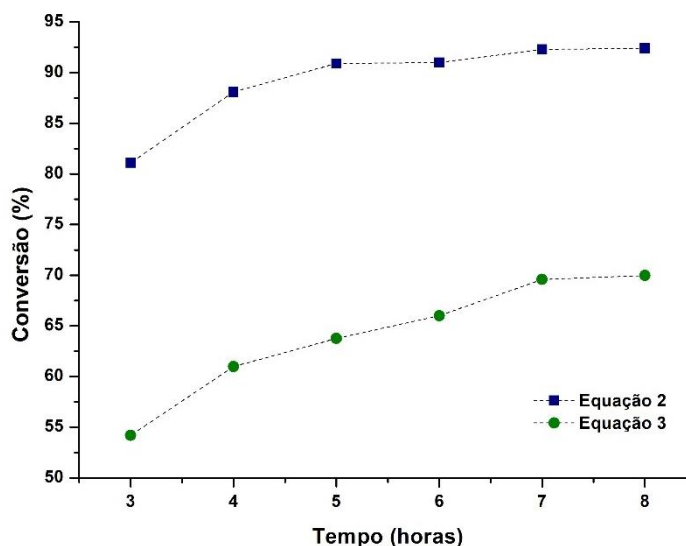
**Tabela 11** – Estudo da variação da conversão para os diferentes tempos de reação estudados calculada pela aplicação da Equação 2.

Tempo (h)	Acidez (IA) (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>amostra</sub> )		Conversão (C <sub>1</sub> ) (%)
	Inicial	Final	
3	171,9	32,41	81,14
4	171,9	20,42	88,12
5	171,9	15,68	90,94
6	171,9	15,24	91,14
7	171,9	13,13	92,34
8	171,9	13,06	92,44

**Tabela 12** – Estudo da variação da conversão para os diferentes tempos de reação estudados calculada pela aplicação da Equação 3.

Tempo (h)	massa (g)			Acidez (IA) (mg <sub>KOH</sub> /g <sub>amostra</sub> )			Conversão (C <sub>2</sub> ) (%)
	AO	Orgânica	Aquosa	AO	Aquosa	Orgânica	
3	5,70	1,87	9,75	171,9	39,84	32,41	54,20
4	5,77	3,89	7,08	171,9	43,48	20,42	60,97
5	5,67	4,97	6,43	171,9	42,85	15,68	63,75
6	5,83	4,92	5,71	171,9	46,45	15,24	66,00
7	5,66	5,27	6,59	171,9	34,41	13,13	69,58
8	5,97	5,25	7,01	171,9	34,22	13,06	69,97

Na Figura 19 é possível visualizar a evolução da conversão para os diferentes tempos de reação estudados.



**Figura 19** – Variação da conversão com o tempo de reação para 10 % (m/m) LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.

Analisando os resultados experimentais verifica-se que a conversão (C<sub>1</sub>), apresenta o valor mais elevado, 92,4 %, para um tempo reacional de 8 horas. No entanto, a conversão obtida para o tempo reacional de 5 horas, 90,9 %, é bastante similar à obtida para 8 horas de reação, verificando-se uma tendência para a estabilização dos valores de conversão obtidos a partir de 5 horas de reação, como se pode visualizar na Figura 19.

Deste modo considera-se que após as 5 horas a reação, um aumento do tempo de reação não altera de modo significativo a conversão da reação. No entanto, os resultados obtidos utilizando a Equação 3, demonstram que ocorre uma significativa migração de ácido oleico para a fase aquosa durante o processo de separação de fases. Assim, os valores de conversão calculados através da Equação 2 estão consideravelmente

sobrestimados. De qualquer modo a evolução relativa da conversão calculada através das Equações 2 e 3 é semelhante, já que o valor mais elevado encontrado corresponde a um tempo reacional de 8 horas.

A evolução da reação de esterificação foi também quantificada em termos do conteúdo de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMEs) produzidos, tendo sido realizadas análises por GC-FID das amostras de biodiesel obtidas.

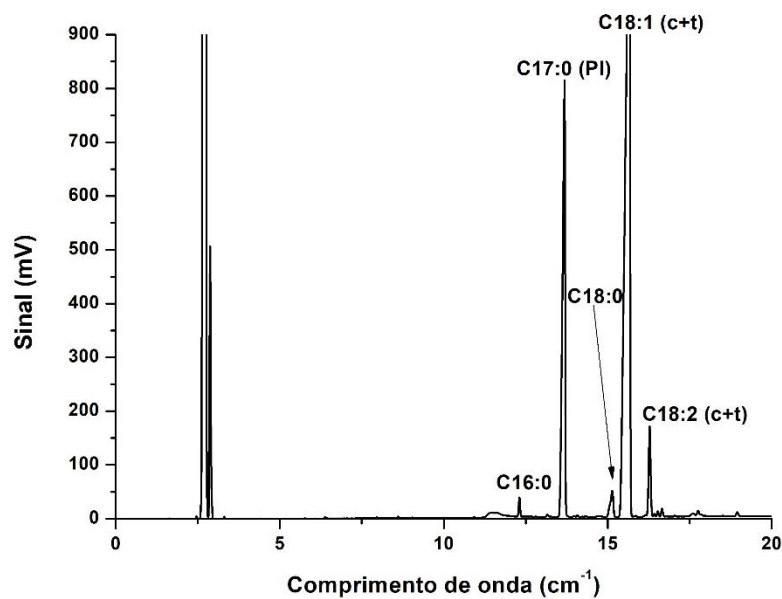
A Tabela 13 encontram-se os resultados obtidos para o conteúdo em FAMEs das amostras de biodiesel para diferentes tempos de reação, (ver Anexo C).

**Tabela 13** – Variação do conteúdo em FAMEs das amostras de biodiesel em função do tempo de reação.

Tempo de reação (h)	% FAMEs
4	53,2
5	58,9
6	38,8
7	31,6
8	31,9

A Tabela 13 não apresenta o resultado referente ao conteúdo de FAMEs para um tempo reacional de 3 horas, porque a massa da fase orgânica obtida, 1,869 g, foi bastante baixa. Deste modo, apenas foi possível calcular o índice de acidez e conversão da amostra. A análise da Tabela 13 mostra que o valor mais elevado na determinação do conteúdo de FAMEs é encontrado para um tempo de reação de 5 horas, 58,9 %. Quanto maior for o valor encontrado para o conteúdo de FAMEs maior será o rendimento da reação, sendo que o valor expectável deveria ser próximo do valor determinado para a conversão. Quando a conversão, 69,97 % é calculada pela aplicação da Equação 3, verifica-se uma maior proximidade entre o valor da conversão e o conteúdo de FAMEs do que quando a conversão, 92,4 % é calculada pela aplicação da Equação 2.

Na Figura 20 é apresentado o cromatograma obtido para a amostra de biodiesel resultante da reação para um tempo de 5 horas, onde foi obtido o melhor resultado, 58,9 %, de conteúdo de FAMEs, determinado após secagem da fase orgânica na estufa a 105 °C, por 4 horas. O cromatograma foi obtido por análise GC-FID pelo procedimento descrito na secção 4.5.



**Figura 20**– Cromatograma GC-FID para uma amostra de biodiesel obtida nas seguintes condições: tempo de 5 horas, 10 % (m/m) de LI, razão molar 1:10 ácido oleico/metanol e temperatura de 65 °C.

### **5.3.2. Razão molar ácido oleico/metanol**

O estudo da razão molar ácido oleico/metanol é um fator a ter em consideração relativamente ao estudo da reação de esterificação. Por norma, verifica-se que a reação de esterificação do ácido oleico na presença de metanol é favorecida pelo aumento da quantidade de metanol usada na reação, uma vez que um excesso de metanol, relativamente à quantidade estequiométrica, permite deslocar o equilíbrio no sentido direto.

O estudo da razão molar ácido oleico/metanol foi realizado para as proporções 1:2, 1:4, 1:6, 1:8 e 1:10, usando como condições experimentais 10 % (m/m) de LI em relação ao ácido oleico, temperatura de 65 °C e 4 horas de tempo de reação. No decorrer da reação foram recolhidas amostras de 1 mL de forma a seguir a evolução da reação com o decorrer do tempo.

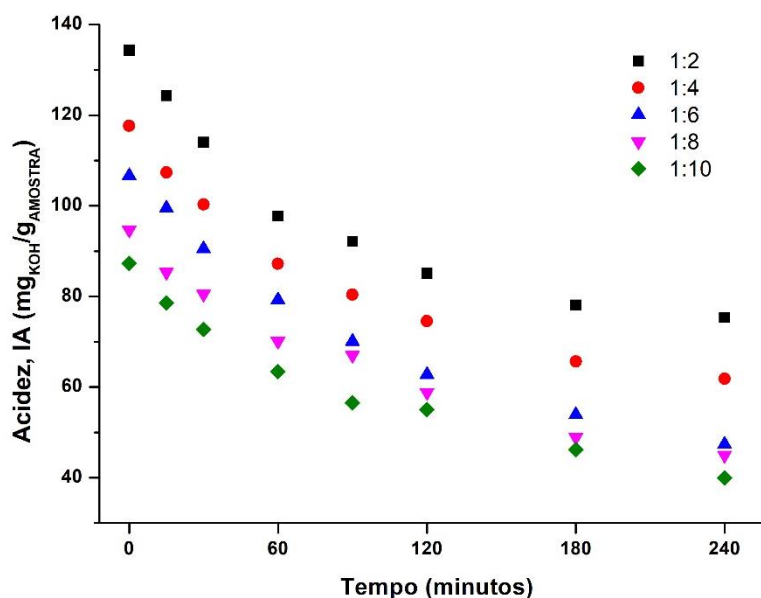
Na Tabela 14 estão apresentados os valores da acidez e conversão obtidos ao fim de 4 horas de reação para as diferentes razões molares ácido oleico/metanol estudadas.

**Tabela 14** – Estudo da variação da conversão em função da razão molar ácido oleico/metanol (10 % LI, T= 65 °C e t= 4 horas).

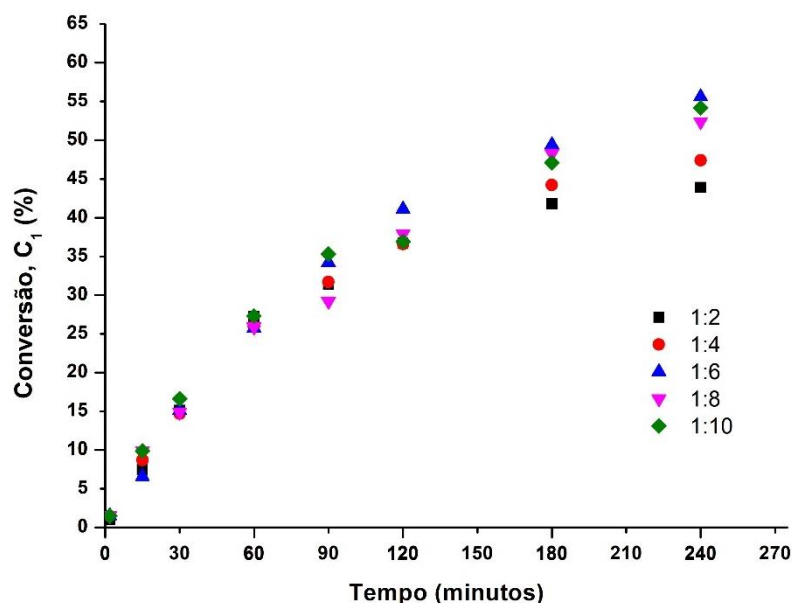
Razão molar ácido oleico/metanol	Acidez (IA) (mg KOH/g amostra)		Conversão (C <sub>1</sub> ) (%) *
	Inicial	Final	
1:2	134,3	75,3	43,9
1:4	117,7	61,9	47,4
1:6	106,6	47,4	55,6
1:8	94,7	45,0	52,5
1:10	87,3	39,9	54,3

\* O valor da conversão foi determinado em função da variação de acidez relativamente à acidez no instante inicial, pela aplicação da Equação 1.

Nas Figuras 21 e 22 encontram-se os gráficos representativos da variação da acidez e conversão, respetivamente, no decorrer da reação.



**Figura 21** – Evolução da acidez em função do tempo de reação e para diferentes valores da razão molar ácido oleico/metanol, obtida nas condições experimentais de 4 horas de reação, 10 % (m/m) de LI e temperatura de 65 °C.



**Figura 22** – Evolução da conversão em função do tempo de reação e para diferentes valores da razão molar ácido oleico/metanol, obtida nas condições experimentais de 4 horas de reação, 10 % (m/m) de LI e temperatura de 65 °C.

Analisando os resultados obtidos, nas condições experimentais usadas, verifica-se que o melhor valor de conversão (55,6 %) é obtido para uma razão molar ácido oleico/metanol de 1:6. Apesar de o resultado para a razão molar 1:10 AO/MeOH apresentar uma ligeira subida em relação ao conteúdo de FAMES (54,3 %), verifica-se que esse aumento não se justifica perante o aumento da quantidade de metanol utilizada. Assim, comparando os resultados obtidos para a razão molar 1:6 em relação com as razões 1:8 e 1:10, não se constata uma variação significativa. Deste modo o valor mais elevado determinado permanece para a razão molar 1:6 ácido oleico/metanol.

### **5.3.3. Comparação dos resultados com a literatura**

Em seguida far-se-á uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os encontrados na literatura.

Para cada parâmetro estudado, tempo de reação, razão molar ácido oleico/metanol, temperatura e percentagem de catalisador foram determinados os parâmetros ótimos. Os valores ótimos encontrados para a conversão, calculado pela Equação 2, de 92,4 %, foram obtidos usando 10 % (m/m) de LI, uma razão molar ácido oleico metanol 1:10, 8 horas de reação e temperatura de 65 °C. O conteúdo de FAMES, 58,9 % nas mesmas condições de LI, temperatura e razão molar, para um tempo de reação de 5 horas.

Não existe muita informação na literatura relacionada com a utilização do líquido iônico [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] como catalisador na esterificação do ácido oleico. No entanto, existem diversos estudos realizados usando líquidos iônicos como catalisadores na produção de biodiesel. Atendendo às características do líquido iônico em estudo, serão apresentados resultados obtidos usando líquidos iônicos contendo o mesmo catião BMIM<sup>+</sup> que o líquido iônico em estudo.

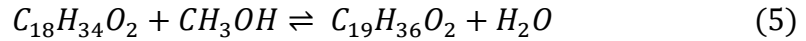
Zhang et al.[86] estudou a utilização do líquido iônico hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM]OH, como catalisador na produção de biodiesel usando óleo de mamona como matéria-prima. Os parâmetros ótimos encontrados para a reação foram 1 % de catalisador, uma razão molar óleo/metanol de 1:6 a uma temperatura de 45 °C, para um tempo de reação de 1 hora. O referido estudo mostrou que quando usadas as condições ótimas anteriormente mencionadas a conversão do óleo em ésteres metílicos é cerca de 95 %.

Li et al.[85] estudaram o mesmo líquido iônico, [BMIM]OH, na produção de biodiesel usando óleo da fruta *Cornus Wilsoniana* como matéria-prima. Os parâmetros ótimos encontrados foram: razão molar AO/MeOH de 1:6, 0,9 % de catalisador a 60 °C, para um tempo de reação de 70 minutos. Os resultados obtidos para a conversão foram de 96,42 %. Li et al. [87] também sintetizou um novo líquido iônico com catião imidazólio, 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]Im. No estudo da produção de biodiesel foram investigados os parâmetros tempo de reação, temperatura e razão molar óleo/metanol. Nas condições ótimas encontradas, temperatura de 60 °C, 8 % (m/m) de catalisador e uma razão 1:6 óleo/MeOH, foi obtida uma conversão de 95,76 % após 1 hora de reação.

Guo et al.[66] realizou o estudo da reação de esterificação do ácido oleico com metanol na presença do líquido iônico [BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] como catalisador. No estudo foram estudados os parâmetros temperatura, razão molar ácido oleico/metanol e o tempo de reação. A otimização dos parâmetros estudados resultou nos seguintes valores: temperatura de 140 °C, uma razão molar 1:2 AO/MeOH e tempo de reação de 5 horas. A aplicação das condições ótimas mostrou que 98 % do ácido oleico foi convertido em oleato de metilo.

## 5.4. Estudo Cinético

A reação de esterificação do ácido oleico com metanol é uma reação reversível com produção de oleato de metilo (biodiesel) e água, sendo descrita pela Equação 5.



Assim, a velocidade da reação de esterificação referida acima, representada pela taxa de consumo do ácido oleico, pode ser descrita por um modelo cinético aplicando a Equação 6.

$$-r_{\text{Ácido Oleico}} = kC_{AO}^a C_{MeOH}^b - k' C_{Biodiesel}^c C_{H_2O}^d \quad (6)$$

Onde  $C_{AO}$ ,  $C_{MeOH}$ ,  $C_{Biodiesel}$  e  $C_{H_2O}$  são as concentrações de ácido oleico, metanol, oleato de metilo (biodiesel) e água, respetivamente; a, b, c e d são as respetivas ordens de reação; k a constante cinética para a reação no sentido direto e k' a constante cinética para a reação no sentido inverso.

De modo a deslocar a reação de esterificação no sentido direto na direção da formação de ésteres metílicos, para maximizar a conversão, introduz-se metanol em excesso no sistema reacional, o que permite que o termo correspondente à reação no sentido direto prevaleça sobre o termo referente à reação no sentido inverso. Deste modo, pode assumir-se que a reação se comporta aproximadamente como uma reação direta, o que permite a eliminação do termo da reação inversa na equação cinética 6. Por outro lado, quando o metanol é usado em excesso  $C_{MeOH} \gg C_{AO}$ , e desta forma a variável  $C_{MeOH}^b$  pode ser considerada constante durante o decorrer da reação.

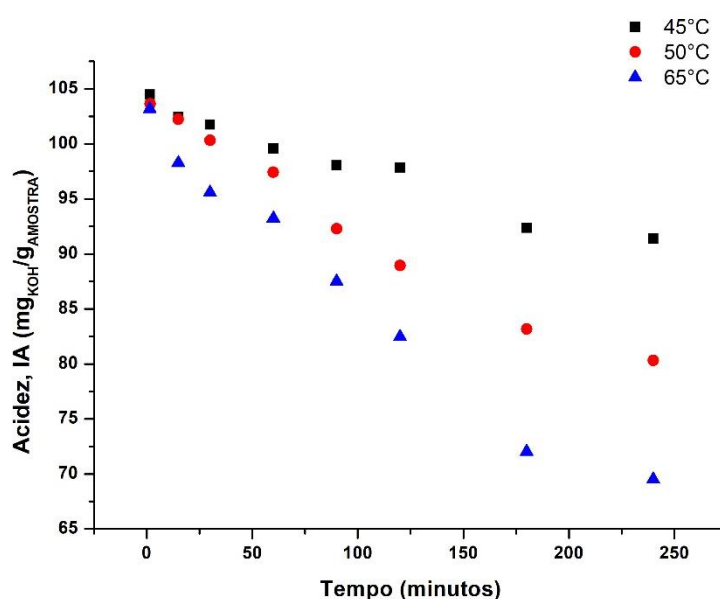
Assumindo estas aproximações e Equação 6 é simplificada ao modelo cinético genérico representado pela Equação 7.

$$-r_{\text{Ácido Oleico (AO)}} = -\frac{dC_{AO}}{dt} = k_1 C_{AO}^a \quad (7)$$

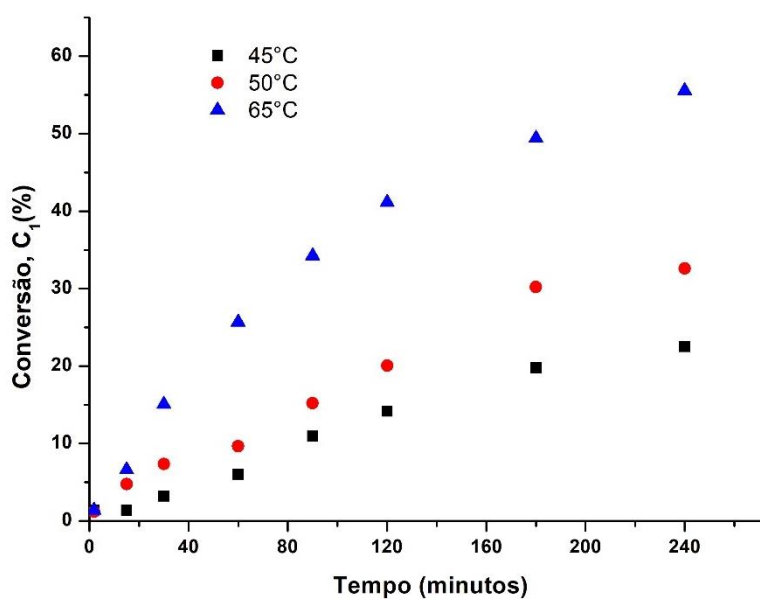
De forma a determinar a ordem da reação de esterificação do ácido oleico com metanol foi realizado um estudo usando 10 % (m/m) de catalisador, razão molar 1:6 AO/MeOH, para um tempo de reação de 4 horas. Estes parâmetros foram mantidos constantes para todas as temperaturas estudadas: 45, 50 e 65 °C. Assim sendo, em tempos pré-definidos (0, 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 min), 1 mL de amostra foi recolhido com

a ajuda de uma micropipeta e transferido para frascos de 4 mL. A acidez foi determinada imediatamente após a recolha da respetiva amostra, de acordo com a Norma Europeia EN14104[80] e calculada aplicando a Equação 1, enquanto a conversão foi determinada estimando a diferença entre o valor inicial e final da acidez (ver Equação 2), sendo considerado para o valor inicial da acidez o determinado para a amostra recolhida no tempo inicial correspondente a 0 min.

Nas Figuras 23 e 24 representa-se a variação da acidez e a evolução da conversão, respetivamente, para determinados tempos de reação e diferentes temperaturas.



**Figura 23** – Variação da acidez vs. tempo de reação para diferentes temperaturas.



**Figura 24** – Variação da conversão vs. tempo de reação para diferentes temperaturas.

Usando os resultados obtidos, estimou-se a ordem da reação em relação ao ácido oleico, aplicando o método integral para as ordens de reação 0, 1, 2 e 3, usando as diferentes temperaturas estudadas.

A Equação 7 foi integrada para as ordens de reação 0 a 3, obtendo-se as Equações 8 a 11.

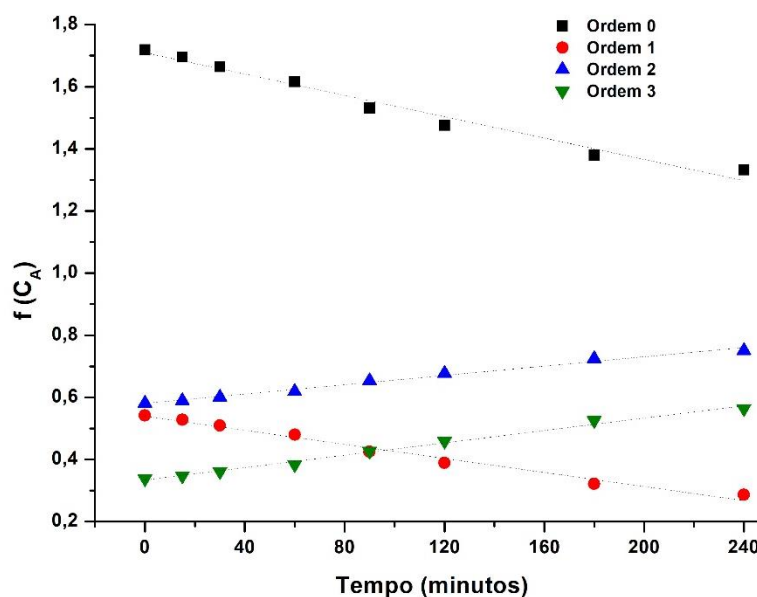
$$\text{Ordem 0} \quad C_{AO} = C_{AO,0} - k_1 t \quad (8)$$

$$1^{\text{a}} \text{ ordem} \quad \ln C_{AO} = \ln C_{AO,0} - k_1 t \quad (9)$$

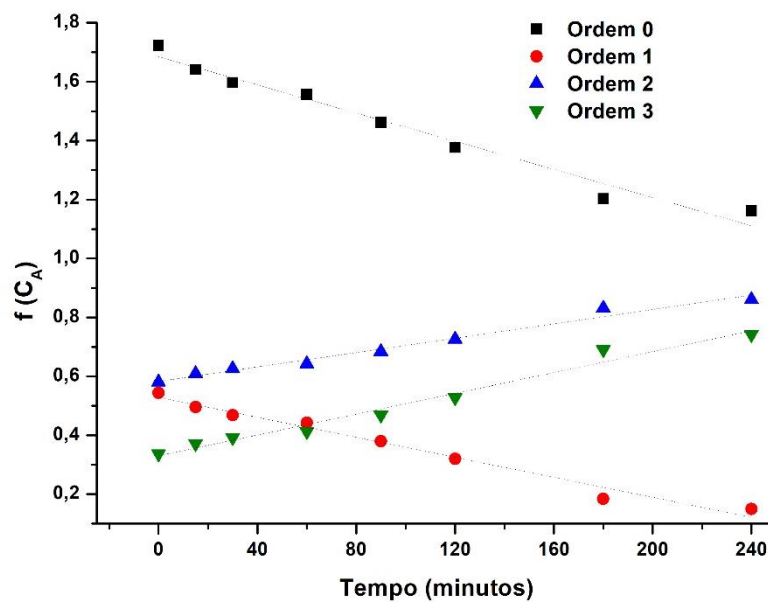
$$2^{\text{a}} \text{ ordem} \quad \frac{1}{C_{AO}} = \frac{1}{C_{AO,0}} + k_1 t \quad (10)$$

$$3^{\text{a}} \text{ ordem} \quad \frac{1}{C_{AO}^2} = \frac{1}{C_{AO,0}^2} + 2k_1 t \quad (11)$$

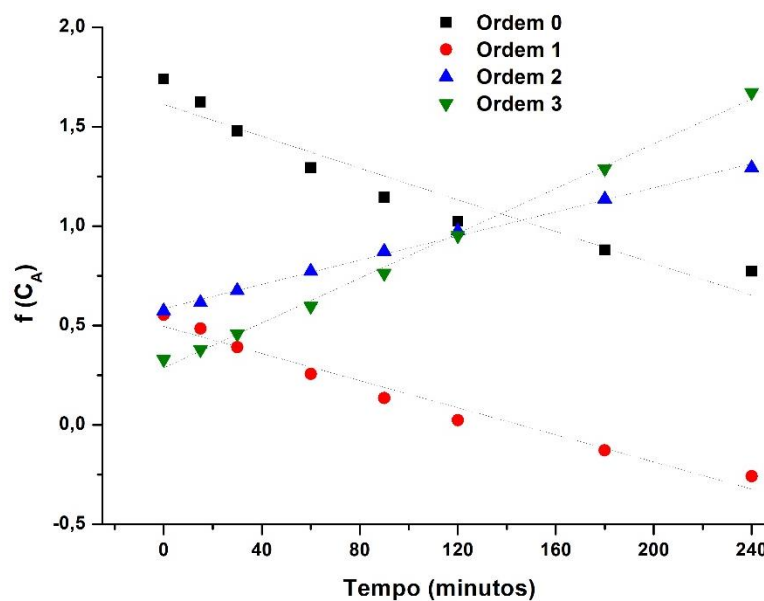
Analisando os resultados e aplicando as equações para cada ordem de reação (Equação 8 a 11), os resultados obtidos encontram-se distribuídos linearmente (ver Figuras 25 a 27), resultantes da aplicação do método integral aos dados experimentais. A função  $f(C_A)$  é definida como:  $f(C_A)=C_A^{1-n}$  para  $n \neq 1$  e  $f(C_A)=\ln(C_A)$  para  $n=1$ , onde  $n$  é a ordem da reação. Na Tabela 15 encontra-se o respectivo coeficiente de determinação para cada temperatura e a sua respectiva ordem.



**Figura 25** – Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação para uma temperatura de 45 °C.



**Figura 26**– Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação para uma temperatura de 50 °C.



**Figura 27**– Aplicação do método integral para as diferentes ordens de reação estudadas para uma temperatura de 65 °C.

Assim, a ordem da reação foi determinada comparando os diferentes coeficientes de determinação ( $R^2$ ). A ordem é escolhida com base no valor do coeficiente de determinação. Quanto mais elevado o valor  $R^2$  melhor o ajuste linear dos resultados experimentais obtidos ao modelo cinético previamente assumido. Os coeficientes de

determinação obtidos para cada ordem de reação às diferentes temperaturas encontram-se resumidos na Tabela 15.

**Tabela 15** – Coeficiente de determinação obtido para as diferentes ordens de reação aplicando o método integral.

Temperatura (°C)	Ordem da Reação (R <sup>2</sup> )			
	0	1	2	3
45	0,97	0,98	0,99	0,99
50	0,97	0,98	0,98	0,97
65	0,91	0,96	0,99	0,99

A aplicação da regressão linear aos dados obtidos com o método integral mostrou que genericamente os melhores coeficientes de determinação são obtidos considerando entre uma cinética de 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> ordem.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados que resultaram da aplicação da Equação 10 para a determinação da constante cinética,  $k_1$ , referente à 2<sup>a</sup> ordem de reação para as diferentes temperaturas.

**Tabela 16**– Constante cinética estimada para cada temperatura estudada.

Temperatura (°C)	$k_1$ (L.mol <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
45	0,000749
50	0,001001
65	0,003040

Os valores obtidos para a constante cinética  $k_1$ , mostram que a variação da temperatura está diretamente relacionada com a eficiência do processo de conversão. A constante cinética  $k_1$  está relacionada com a temperatura pela aplicação da equação de Arrhenius, Equação 12.

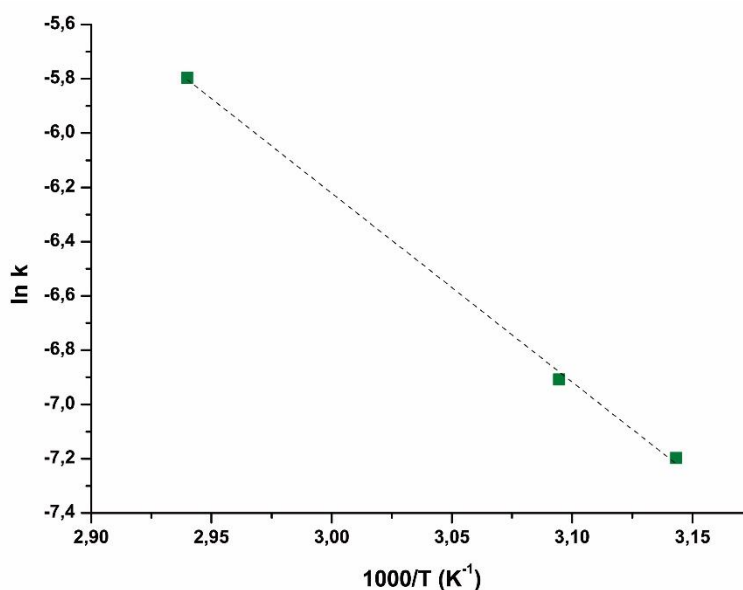
$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

Onde  $k_1$  é a constante cinética correspondente a cada temperatura, L.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>,  $k_0$  o fator pré-exponencial L.mol<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>,  $E_a$  a energia de ativação em kJ/mol,  $R$  a constante dos gases ideais em kJ/(mol.K) e  $T$  a temperatura em K.

A equação de Arrhenius pode ser linearizada pela aplicação de logaritmos naturais em ambos os termos da Equação 12 como apresentado na Equação 13.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

Aplicando a Equação 13, estima-se a energia de ativação,  $E_a$ , da reação através da regressão linear dos dados obtidos. O gráfico representativo desta análise encontra-se na Figura 28.



**Figura 28** – Gráfico da equação de Arrhenius.

A energia de ativação foi calculada assumindo uma 2<sup>a</sup> ordem de reação, no entanto analisando os resultados obtidos para os coeficientes de correlação da aplicação do método integral para a 3<sup>a</sup> ordem de reação (ver Tabela 15), verifica-se que na realidade a cinética se encontra entre a 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> ordem. Então a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram também determinados para o modelo cinético de 3<sup>a</sup> ordem. Assim, é obtido um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9876, e determinado um fator pré-exponencial ( $k_0$ ) de  $0,0491 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  para uma energia de ativação de 68,5 kJ/mol.

Da equação de Arrhenius é obtido um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9952, determinado um fator pré-exponencial ( $k_0$ ) de  $0,0689 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  e uma energia de ativação de 57,9 kJ/mol.

Um resultado similar ao apresentado foi obtido por Li et al. [76] que realizou um estudo utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de 3-metil-2-(1-sulfobutil)-1H-

imidazólio na presença de sulfatos metálicos,  $[\text{BSO}_3\text{HMIM}]\text{HSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  na transesterificação da semente do óleo de *C. acuminata*. O estudo cinético foi realizado a três temperaturas diferentes; 40, 50 e 60 °C, aplicando a equação de Arrhenius com coeficiente de correlação de 0,9949, determinou uma energia de ativação  $E_a$ , para uma reação de primeira ordem de 37,68 kJ/mol. Através dos resultados obtidos, os autores concluíram que as condições ótimas para a produção de biodiesel correspondem a um tempo de reação de 60 minutos para uma temperatura de 60 °C, obtendo-se uma conversão de cerca de 96 %, e que a temperatura é um parâmetro que afeta consideravelmente a conversão.

Outros estudos cinéticos relacionados incluem o trabalho de Mohammad et al.[23] que analisou o desempenho do líquido iônico 1-butil-3-metil imidazólio tetracloreto de ferro  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$  na reação de esterificação do ácido oleico, obtendo uma  $E_a$  de 19,97 kJ/mol para uma reação de primeira ordem, e o estudo de Tao et al.[88] que determinou uma  $E_a$  de 19,91 kJ/mol para uma primeira ordem de reação, usando como catalisador o líquido iônico hidrogenossulfato 2-metilpiridina  $[\text{Hmpy}][\text{HSO}_4]$  na reação de esterificação do ácido acético.

## 5.5. Recuperação do líquido iônico

Para que os líquidos iônicos sejam uma alternativa viável em processos de produção de biodiesel, é necessário encontrar soluções que minimizem a sua maior desvantagem: o seu elevado custo. Este problema pode ser compensado por uma das vantagens associadas à sua utilização: a sua capacidade de múltipla reutilização, que não viável no caso dos catalisadores homogêneos tradicionais.

Assim, com o líquido iônico em estudo,  $[\text{BMIM}][\text{MeSO}_4]$ , foram testados três métodos diferentes de recuperação; secagem em estufa, evaporação (através de evaporador rotativo) e lavagem com solvente. A eficiência da recuperação do catalisador foi estabelecida através de análises por FTIR, de forma a determinar se as amostras do composto recuperado correspondiam ao LI com uma pureza adequada, mantendo a sua atividade catalítica.

Deste modo, um ensaio de reação foi executado com as condições iniciais apresentadas na Tabela 17.

**Tabela 17** – Condições mássicas teóricas e experimentais usadas na preparação da reação (15 % (m/m) de LI, 1:10 AO/MeOH, T=65 °C e t=8 horas).

	massa teórica (g)	massa experimental (g)
Líquido iônico	0,56	0,57
Ácido oleico	5,65	5,67
Volume de metanol (mL)	8,20	

### **5.5.1. Método de recuperação por secagem**

Após a reação e a separação de fases iniciou-se o teste da recuperação do líquido iônico aplicando o método de secagem em estufa da fase aquosa obtida. O método de recuperação foi realizado recorrendo a uma estufa com temperaturas de 105 e 60 °C [82].

Na Tabela 18 e 19 encontra-se a variação da massa após secagem a 105 e 60 °C, respetivamente.

**Tabela 18** – Medição da massa de amostra no decorrer do processo de secagem em estufa (tempo total de secagem de 5 h).

Tempo de secagem (minutos)	massa após secagem (g)
0	7,37
60	4,39
120	4,38
180	4,38
240	4,37
300	4,37

**Tabela 19** – Medição da massa de amostra no decorrer do processo de secagem em estufa à temperatura de 60 °C por 15 horas.

Tempo de secagem (h)	massa após secagem (g)
15	4,37

Pela análise dos dados da Tabela 18 e 19, apenas se verificou uma variação significativa da massa da amostra na primeira hora de secagem, tendo esta ficado praticamente constante no decorrer do restante tempo de secagem. Após a análise dos resultados da secagem a 105 °C confirmou-se que a variação da massa não é significativa após a primeira hora de secagem.

Após a secagem da fase aquosa, os resultados apresentados mostram que a massa da amostra recuperada é bastante elevada quando comparada com a massa de líquido

iônico inicialmente introduzida na reação, que foi de 0,57 g. Este facto indicia uma possível e considerável contaminação da amostra de LI por compostos não evaporáveis nestas condições, provavelmente ácido oleico. No entanto, de seguida procedeu-se ainda a um teste da recuperação do LI através de evaporação com evaporador rotativo, usando a mesma amostra.

### **5.5.2. Método de recuperação recorrendo ao evaporador rotativo**

Segundo Pereiro et al. [89] o líquido iônico em estudo pode ser recuperado recorrendo a um sistema de secagem a vácuo usando um evaporador rotativo.

No presente trabalho foi testado o uso do evaporador rotativo com sistema a vácuo a uma temperatura de 40 °C, de forma a garantir que nenhum dos componentes existentes na mistura sofressem degradação. A pressão de vapor foi escolhida recorrendo a uma tabela padrão de pressões usadas para a remoção dos componentes da mistura. Na Tabela 20 são apresentadas as pressões de vapor utilizadas para a separação do metanol e da água da mistura.

**Tabela 20** – Composto e pressão de vapor.

<b>Composto</b>	<b>Pressão de vapor (mbar)</b>
<b>Água</b>	337
<b>Metanol</b>	72

No entanto, após um tempo de separação de 20 minutos, quando praticamente todo o metanol e água existentes na mistura foram removidos, verificou-se ainda a existência de componente(s) não identificado(s), realizando o cálculo da diferença entre massa do balão e massa do balão + mistura, que não são possíveis de remover nas condições utilizadas. De modo a promover a sua remoção, procedeu-se a um segundo teste, aumentando a temperatura para 50 °C. No entanto a massa da fase aquosa não sofreu qualquer alteração, continuando muito superior à pretendida, e confirmando a existência na amostra de componentes não voláteis. Deste modo, optou-se por estudar a recuperação através de processos de lavagem/extração por solvente.

### **5.5.3. Recuperação pelo processo de lavagem com acetato de etilo**

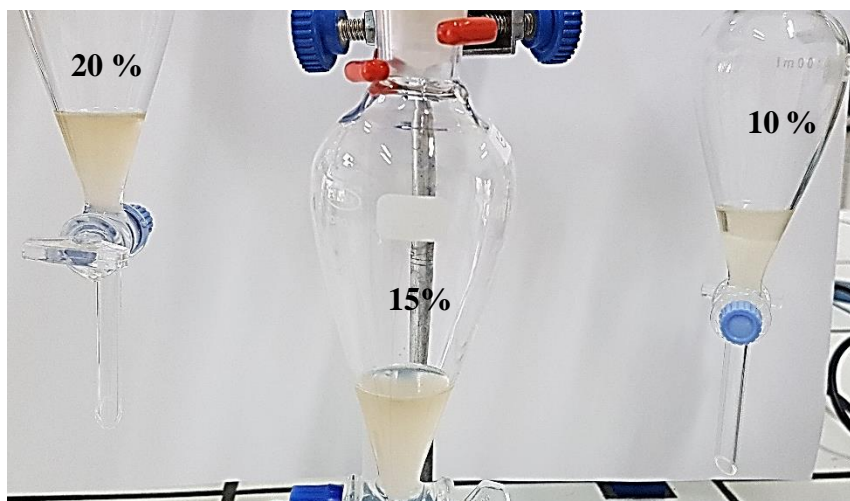
Liang et al. [6] testou o processo de recuperação do líquido iônico básico cloro aluminato/cloreto de trietilamónio [EtNH]Cl-AlCl<sub>3</sub> pelo método de lavagem usando acetato de etilo como solvente, de modo a remover os esteres orgânicos.

Deste modo, procedeu-se ao teste do processo de lavagem para a recuperação do LI em estudo com acetato de etilo aplicando uma razão mássica de 1:1 de solvente relativamente à massa da amostra, seguido de um passo de decantação para visualização da formação de duas fases. De facto, observou-se a separação das duas fases admitindo-se que o LI fosse recolhido na fase inferior mais densa e o restante dos compostos presentes na mistura incluindo o acetato de etilo estivessem essencialmente na fase superior menos densa. Assim, foi possível recuperar o líquido iónico a partir da amostra correspondente obtida da reação.

Após o processo de recuperação do líquido iónico verificou-se uma perda significativa de massa, sendo que no final apenas se obtiveram 0,205 g da massa inicial de 0,5680 g. Após a averiguação de todos os processos realizados determinou-se que a sua execução não era viável. Deste modo tentou-se encontrar um método alternativo que fosse mais fácil e eficaz na recuperação do líquido iónico.

Por outro lado, segundo Skrebets [64] o líquido iónico em estudo apresenta características hidrofílicas, o que possibilita a sua miscibilidade total em água. Para determinar a hidrossolubilidade do líquido iónico e deste modo proceder à sua recuperação por lavagem usando água, foram realizados ensaios, sem reação, usando misturas de líquido iónico e ácido oleico (que se assumiu ser o contaminante principal das amostras anteriores) em proporções previamente estabelecidas. Deste modo, o estudo foi realizado usando diferentes percentagens de líquido iónico nas misturas; 10, 15 e 20 % (m/m). Na Tabela 21 encontram-se resumidas as quantidades mássicas de líquido iónico nas misturas usadas na realização dos testes.

Na própria mistura (ver Figura 29) já é possível visualizar uma separação parcial em duas fases: fase inferior, rica em líquido iónico e fase superior, rica em ácido oleico.



**Figura 29** – Processo de separação de fases da mistura ácido oleico metanol para as diferentes proporções.

De modo a intensificar a separação adicionou-se água à mistura com uma razão mássica 1:1, ocorrendo uma separação notória imediatamente após a adição do solvente. Na Figura 30 apresenta-se o aspeto final da mistura após a separação completa das fases.



**Figura 30** – Separação da mistura ácido oleico/líquido iónico 1 – ácido oleico, 2 – LI+água.

Após a separação das fases estas são transferidas; a fase inferior contendo líquido iónico e água é transferida para um balão de fundo redondo, e de forma a remover a água presente na amostra, este balão foi colocado na estufa a 105 °C por 4 horas.

#### **5.5.4. Análise dos resultados para a recuperação**

A massa recuperada para cada percentagem de líquido iônico estudada são apresentadas na Tabela 21.

**Tabela 21** – Massa de líquido iônico recuperada após lavagem com água para diferentes valores de percentagem de LI.

<b>% LI</b>	<b>massa LI inicial (g)</b>	<b>massa LI recuperada (g)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>10</b>	0,59	0,56	95,09
<b>15</b>	0,85	0,85	99,75
<b>20</b>	1,13	1,02	90,37

A pureza do LI recuperado foi verificada através de análise FTIR, para as amostras de LI a 20 % (m/m) (LI\_20) e a amostra resultante dos três processos consecutivos de recuperação (LI\_rec.\_3), consistindo em secagem na estufa a 105 °C e no evaporador rotativo e lavagem com acetato de etilo. A análise dos espectros por FTIR, permitiu determinar a correlação existente entre a amostra inicial de líquido iônico e o líquido iônico recuperado, por comparação do espectro de LI com as amostras de LI recuperadas. Na Tabela 22 são apresentados os coeficientes de correlação obtidos, pela comparação dos espectros.

**Tabela 22** – Correlação obtida da comparação dos espectros LI com os espectros do respetivo recuperado.

<b>Amostra de LI</b>	<b>Correlação</b>	<b>Processo</b>
<b>LI</b>	1	–
<b>LI_20</b>	0,96	Lavagem com água e secagem
<b>LI_rec._3</b>	0,60	Secagem simples, Secagem em evaporador rotativo e Lavagem com acetato de etilo

A análise correlação apresentada mostra que a correlação existente entre o LI e o LI\_20 recuperado é bastante elevada. Este resultado mostra que do processo de recuperação resultou uma baixa contaminação do líquido iônico proveniente de outras fontes. No entanto a aplicação dos diversos processos na recuperação do líquido iônico apresentou uma correlação bastante baixa, o que mostra que o líquido iônico recuperado contém impurezas desconhecidas. Os respetivos espectros para cada um dos processos de separação são apresentados na secção seguinte.

## 5.6. Análises FTIR

A análise por FTIR foi realizada de forma a verificar a eficiência da recuperação do líquido iônico. Para melhor compreensão da análise realizada e identificação de cada composto na mistura, realizou-se primeiramente o estudo dos espectros dos compostos existentes na mistura inicial, líquido iônico (LI) e ácido oleico (AO).

Para melhor compreender e interpretar os espectros é importante conhecer as regiões características do espectro associadas aos grupos funcionais dos compostos estudados. A absorção na banda infravermelho (IR) de moléculas orgânicas em determinadas zonas do espectro é devida a diferentes interações, específicas dos grupos funcionais presentes. Estes grupos funcionais apresentam assim absorções características em diferentes zonas do espectro (definidas em termos de números de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ), devidas a modos de interação vibracionais. A intensidade das bandas pode ser apresentada em absorbância (A) ou transmitância (T), sendo a transmitância definida como a razão existente entre a potência transmitida e a potência incidente da amostra. A absorbância é o logaritmo ( $\log_{10}$ ) do inverso da transmitância [90].

Assim, determinados tipos de bandas no espectro de absorção, como as bandas associadas às ligações C–H, O–H e C=O com deformações por estiramento, aparecem em regiões específicas do espectro, que contêm informações importantes para a identificação dos grupos funcionais presentes nas moléculas e para o estabelecimento da estrutura dos compostos presentes nas amostras analisadas.

As duas áreas de maior importância para uma primeira análise do espectro são as regiões compreendidas nos intervalos  $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . A primeira região  $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  conhecida como região característica do espectro correspondente a menores comprimentos de onda, nesta zona ocorrem as frequências vibracionais resultantes de deformações por estiramento, características de grupos funcionais como C=O, NH e OH. A ausência de absorção nesta região indica a ausência na amostra de moléculas contendo estes grupos funcionais. No entanto a ocorrência de uma banda larga nesta zona, deve ser acompanhada da observação de uma outra banda numa determinada região que permita a confirmação da presença desse mesmo grupo funcional. Um exemplo deste caso é a presença do grupo funcional O–H na zona de maior frequência apresentando uma banda larga, que deve ser confirmada com a existência de bandas

características deste mesmo grupo funcional na região 1850-1540  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta mesma região 1850–1540  $\text{cm}^{-1}$  do espectro o facto de não ocorrer o aparecimento de bandas também permite a exclusão da presença do grupo carbonilo (C=O).

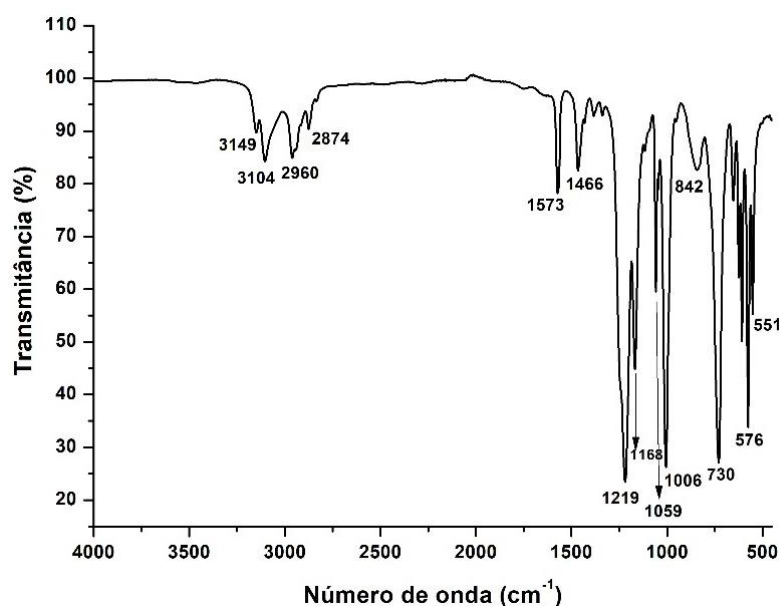
Bandas de elevada intensidade em regiões do espectro entre 900–650  $\text{cm}^{-1}$  resultam na identificação característica para os grupos funcionais S–H e C=C, que são de elevada importância na determinação da estrutura e na identificação do composto. A presença de uma sequência de bandas na região do espectro compreendida entre 900–600  $\text{cm}^{-1}$  geralmente indica a existência de estruturas não-aromáticas. A existência de bandas na região de baixa frequência 900–600  $\text{cm}^{-1}$ , permite também identificar a presença de dímeros de ácidos carboxílicos, aminas ou amidas e a existência de deformações por estiramento fora do plano. A região compreendida entre 1000–600  $\text{cm}^{-1}$  é indicativa de absorções de alcenos, [91].

A região intermédia 1300–900  $\text{cm}^{-1}$  é considerada de difícil interpretação já que esta região apresenta bandas obtidas por modos vibracionais devidos a interações entre as moléculas. No caso de deformação por estiramento derivada de um grupo O–H de um álcool, a absorção aparece na região de maior frequência do espectro e a posição da banda de absorção do grupo C–O na região de 1260–1000  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se associada à absorção O–H de um álcool. Já a existência de grupo derivado de ésteres requer a presença de uma banda de um grupo carbonilo que é confirmada com a observação de uma banda forte com deformação por estiramento na região 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$ , [90,92].

O ácido oleico é um ácido carboxílico, possui na sua constituição o grupo funcional COOH. Este é também intitulado de ácido gordo insaturado por possuir na sua cadeia de 18 carbonos uma ligação C=C. Os ácidos carboxílicos apresentam geralmente uma banda forte para o grupo C=O entre 1730–1700  $\text{cm}^{-1}$ . O grupo funcional O–H por estiramento é identificado no espectro pela presença de uma banda muito larga entre 3400–2400  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente centrada em 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Se no espectro a banda larga indicativa da presença de O–H por estiramento estiver acompanhada pela presença de uma banda referente ao grupo funcional C=O, então estamos perante um ácido carboxílico.

Relativamente ao líquido iónico na sua constituição é possível encontrar um composto heterocíclico, grupo funcional S=O. A maioria dos compostos heterocíclicos apresentam bandas com elevada intensidade e muito finas.

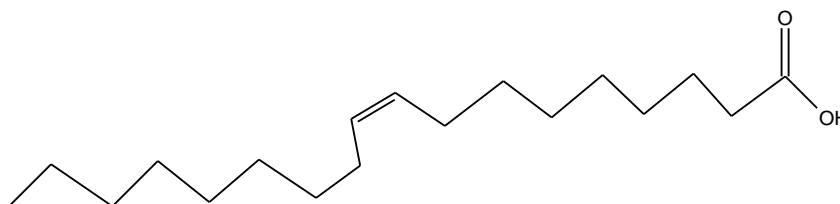
Deste modo a confirmar a eficiência do processo de recuperação do LI, após lavagem com água e secagem a 105 °C na estufa, foram realizadas análises FTIR. Assim, nas Figuras 31, 33, 34 e 36 são apresentados os espectros individuais do LI, ácido oleico, da amostra recuperada após extração correspondente à mistura de 20 % (m/m) (ver Tabela 21, pág.61), e amostra recuperada da aplicação dos três métodos estudados num ensaio com reação, respetivamente. De seguida será apresentada a descrição dos espectros com a identificação dos respetivos grupos constituintes. A Figura 31 apresenta o espectro FTIR obtido para a identificação dos grupos funcionais constituintes do LI em estudo (ver Figura 11, Pág.28).



**Figura 31** – Espectro FTIR para o líquido iônico [BMIM][MeSO<sub>4</sub>].

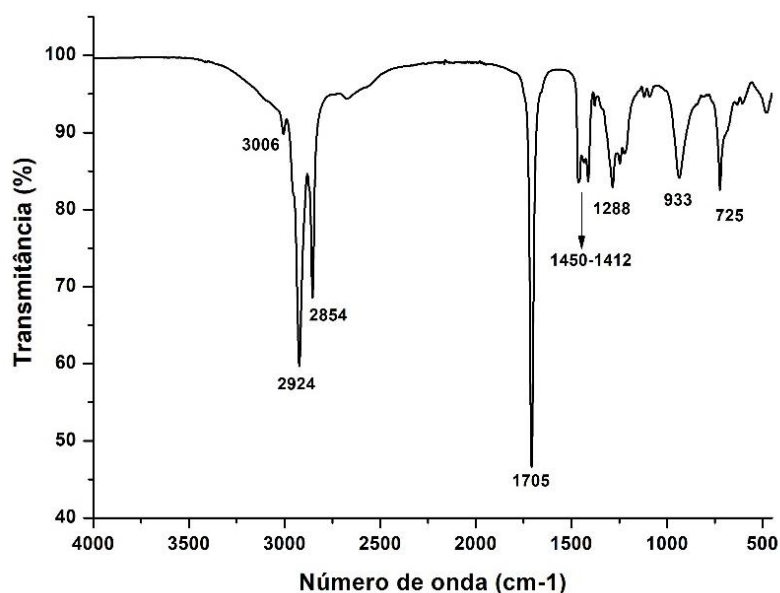
Os compostos heterocíclicos são característicos por apresentarem ligações duplas e usualmente apresentam vibrações na zona 1573, 1466 e 1400 cm<sup>-1</sup> [91]. Na região compreendida entre 3149-3104 cm<sup>-1</sup> as bandas apresentadas no espectro são características de sais de amins quaternárias [92]. Por outro lado, na região do espectro compreendida entre 2960-2874 cm<sup>-1</sup> as bandas apresentam absorções do grupo funcional C-H derivado de vibrações por estiramento e por vibrações fora do plano na banda de absorção 1466 cm<sup>-1</sup>. Como os anéis contendo ligações do grupo CH=CH apresentam bandas na zona de absorção 900-700 cm<sup>-1</sup>, então a banda encontrada no comprimento de onda 842 cm<sup>-1</sup> está associada a este tipo de vibrações [91]. As bandas encontradas na zona de absorção 1219, 1166 e 1006 cm<sup>-1</sup> são características das vibrações de valência do grupo funcional S=O. O grupo funcional SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> associado às vibrações características da presença do grupo sulfato são encontradas na zona de absorção 576 e 551 cm<sup>-1</sup>[90].

O ácido oleico é um ácido carboxílico, pois possui um grupo funcional COOH, com uma cadeia longa de 18 carbonos. É também classificado como ácido gordo insaturado por possuir uma ligação C=C, Figura 32.



**Figura 32** – Estrutura do ácido oleico,  $C_{18}H_{34}O_2$ .

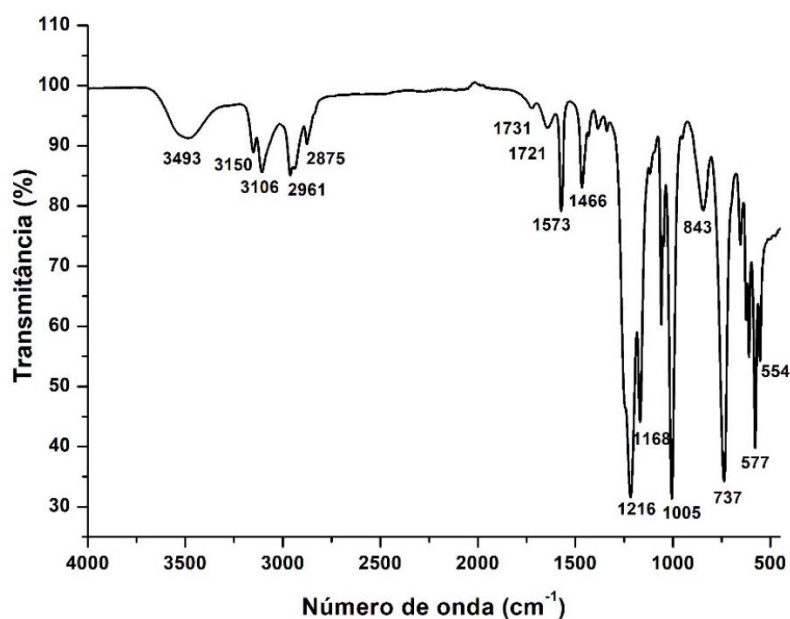
A Figura 33 apresenta o espectro FTIR obtido para a identificação dos grupos funcionais constituintes do ácido oleico.



**Figura 33** – Espectro FTIR para o ácido oleico,  $C_{18}H_{34}O_2$ .

Analisando a Figura 33, verifica-se a presença da absorção na região  $2924\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ , associada a uma ligação O–H forte, derivada de uma deformação por estiramento, geralmente centrada em  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A banda  $1705\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação C=O associada à presença do grupo carbonila, geralmente encontrada na região  $1725\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , em  $1450\text{--}1412\text{ cm}^{-1}$ , são encontradas as bandas associadas às ligações C–H derivadas da presença do grupo metil. Em  $1288\text{ cm}^{-1}$  a banda está associada à ligação C–O que ocorre pela deformação por estiramento geralmente compreendida entre  $1300\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda  $933\text{ cm}^{-1}$  no espectro encontra-se atribuída ao dobramento O–H fora do plano.

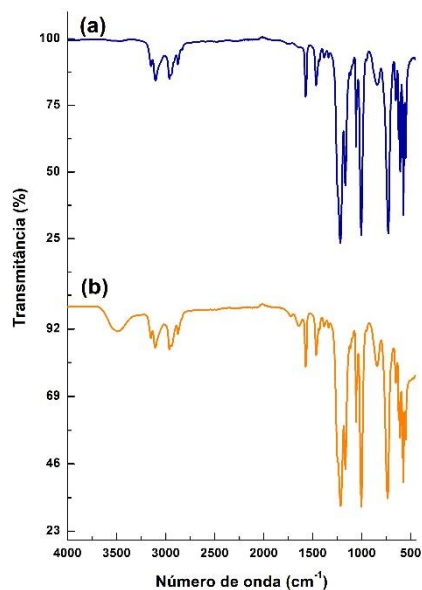
A Figura 34 apresenta o espectro FTIR obtido para a identificação dos grupos funcionais constituintes da amostra recuperada usando uma mistura com 20 % de LI e ácido oleico.



**Figura 34** – Espectro FTIR para a recuperação do líquido iônico (ensaio a 20%).

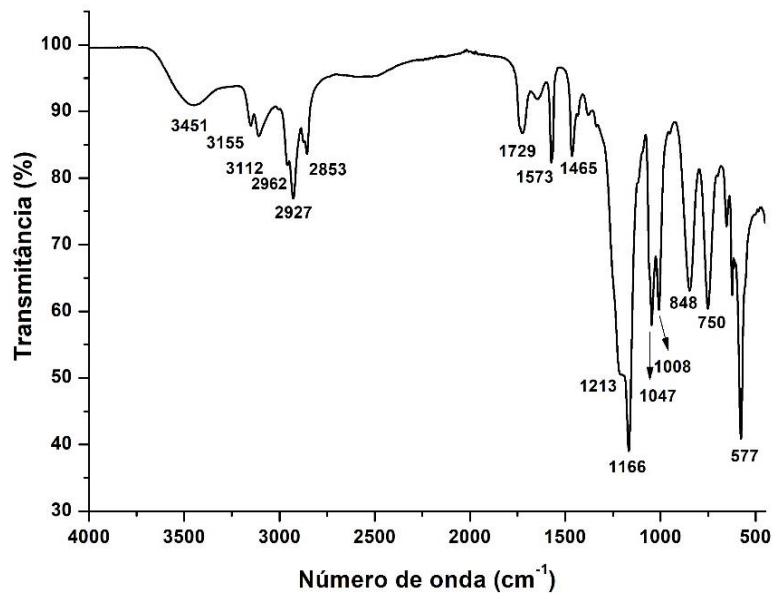
Analisando a Figura 34 e comparando com a Figura 31 verificamos a presença de absorção na região  $3493\text{ cm}^{-1}$ , o que constitui uma diferença do que se observava no espectro do LI (ver Figura 31); esta absorção é característica do grupo funcional  $\text{CH}_2$ . Neste espectro é possível visualizar alguma contaminação proveniente do ácido oleico, explicada pela ocorrência das bandas  $3150$  e  $3106\text{ cm}^{-1}$ , bandas características dos grupos funcionais dos ácidos carboxílicos. A presença do grupo carboxílico devido à presença de ácido oleico é também verificada na zona de absorção  $1731$  e  $1721\text{ cm}^{-1}$  [90]. Todas as restantes zonas dos espectros apresentam uma correlação significativa.

Na Figura 35 são apresentados os espectros obtidos para o líquido iônico e para a amostra correspondente recuperada considerando o ensaio realizado usando uma mistura com 20 % (m/m) de catalisador.



**Figura 35** – Espectros FTIR para: (a) LI e (b) amostra recuperada para o ensaio a 20% (m/m).

A Figura 36 apresenta o espectro FTIR obtido para a identificação dos grupos funcionais constituintes da amostra recuperada após a aplicação dos três métodos de recuperação estudado, secagem na estufa e evaporador rotativo e lavagem com acetato de etilo.

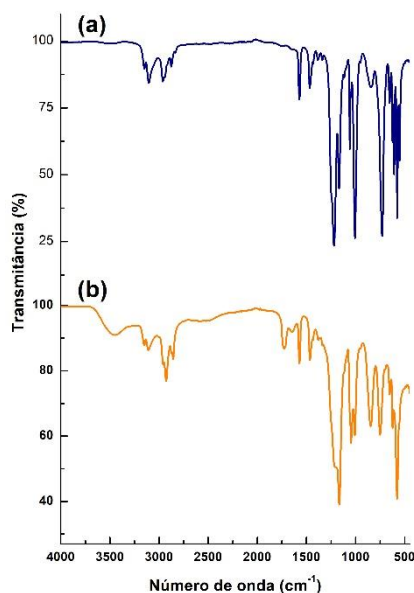


**Figura 36** – Espectro FTIR para recuperação do líquido iônico (ensaio com reação – aplicados os três passos de recuperação).

A amostra foi estudada aplicando os três métodos de recuperação pois foi continha substância(s) além do líquido iônico, que não eram possíveis de identificar. Analisando a Figura 36 e comparando com a Figura 31 verificamos a presença de absorção na região

3451  $\text{cm}^{-1}$ , o que constitui uma diferença do que se observava no espectro do LI (ver Figura 31); esta absorção é característica do grupo funcional  $\text{CH}_2$ . Neste espectro é possível visualizar alguma contaminação proveniente do ácido oleico, explicada pela ocorrência das bandas 3155 e 3112  $\text{cm}^{-1}$ , bandas características dos grupos funcionais dos ácidos carboxílicos. A presença do grupo carboxílico devido à presença de ácido oleico é também verificada na zona de absorção 1729 e 1573  $\text{cm}^{-1}$  [90].

As bandas do espectro identificadas entre 2962–2853  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo funcional C–H por vibrações por estiramento e a vibrações fora do plano na banda de absorção 1465  $\text{cm}^{-1}$ , ligações do grupo  $\text{CH}=\text{CH}$  na zona de absorção 900–700  $\text{cm}^{-1}$ , encontradas a 848  $\text{cm}^{-1}$  [91]. O aparecimento da banda 1213  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao grupo funcional C–O derivado da absorção O–H de um álcool, a região é compreendida entre 1260–1000  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas do espectro encontradas em 1166, 1047 e 1008  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas às vibrações de valência do grupo funcional C–O de ésteres normalmente encontrados na região 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$  [90]. A comparação do espectro para o LI e o obtido para o processo de recuperação do ensaio realizado com reação para os três passos de recuperação, encontra-se na Figura 37.



**Figura 37**– Espectros FTIR para: (a) LI e (b) amostra recuperada para ensaio com reação – aplicados os três passos de recuperação.

## 5.7. Representação esquemática global do processo de recuperação do líquido iónico

Na Figura 38 apresenta-se um esquema resumo realizado para melhor compreensão dos processos testados na recuperação do líquido iónico, assim como as vantagens e desvantagens associados a estes métodos de recuperação.

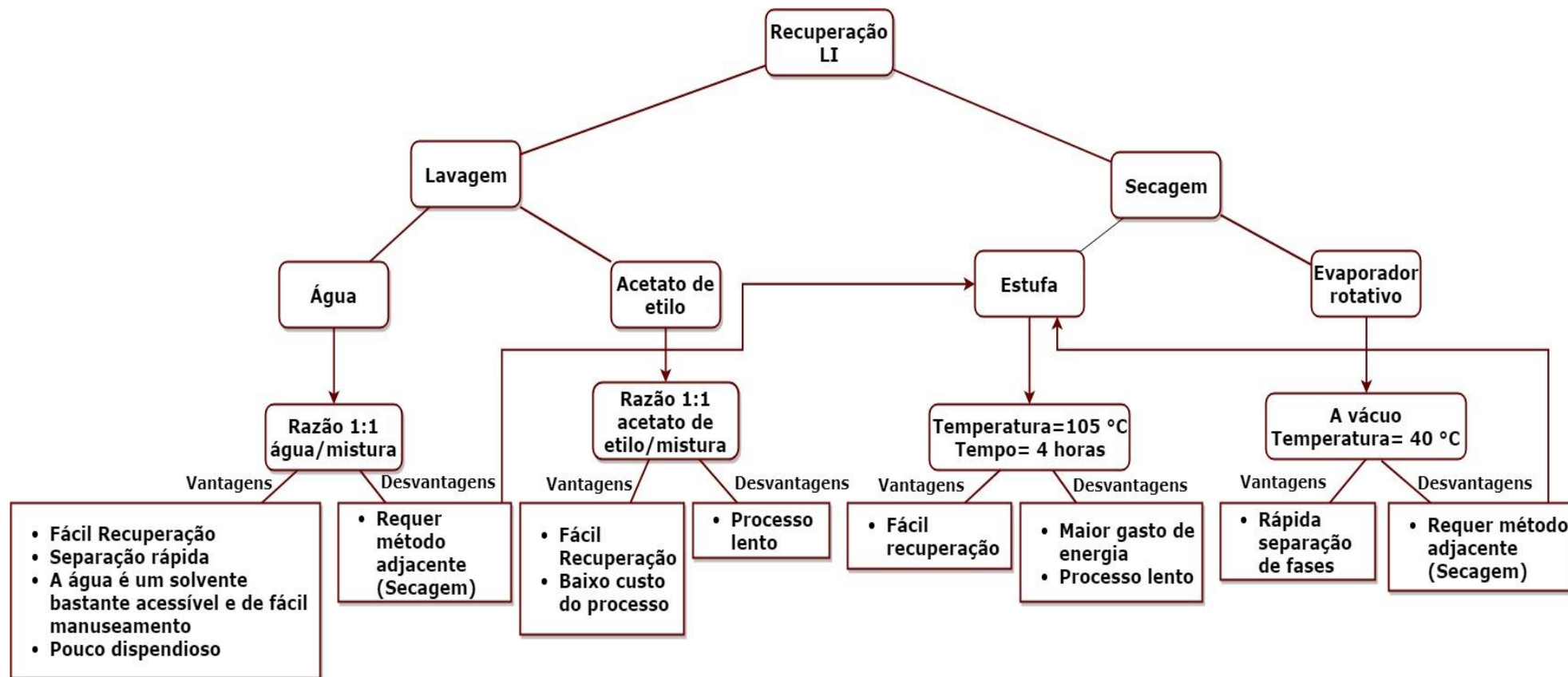


Figura 38 – Resumo esquemático dos diferentes métodos usados na recuperação do líquido iónico.

## 6. Conclusões

O presente trabalho procurou determinar a capacidade do líquido iônico [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. No desenvolvimento do trabalho foram estudados os fatores de maior influência na reação de esterificação na presença do referido líquido iônico. Deste modo os parâmetros tempo de reação, e razão molar foram estudados de forma a determinar as condições ótimas da reação.

No estudo das condições ótimas com variação do tempo de reação obteve-se o melhor resultado para a conversão de 92,4 %, calculado pela diferença de acidez, para um tempo de reação de 8 horas, 10% (m/m) de catalisador e uma razão molar ácido oleico/metanol de 1:10, para uma temperatura de 65 °C. Realizando o cálculo da conversão, considerando as massas das fases aquosa e orgânica para a realização do cálculo, verificou-se que o melhor valor de conversão obtido foi 69,97 %, também nas mesmas condições. Da análise dos resultados conclui-se que apesar da conversão apresentar o valor mais elevado para um tempo reacional de 8 horas, a conversão obtida para um tempo reacional de 5 horas é bastante similar, 90,9 %, verificando-se uma tendência para a estabilização dos valores de conversão. Deste modo, considera-se que um aumento do tempo de reação superior a 5 horas não altera de modo significativo a conversão da reação. Além de que na análise realizada para determinação do conteúdo de FAMES o melhor valor encontrado, 58,9 %, foi para um tempo de reação de 5 horas.

O estudo da variação da razão molar ácido oleico/metanol foi realizado até um tempo reacional de 4 horas, 10 % (m/m) de líquido iônico para uma temperatura de 65 °C. O melhor resultado para o valor de conversão de 55,6 % foi encontrado para uma razão molar 1:6 AO/MeOH.

Dos parâmetros estudados, os valores ótimos encontrados foram um tempo reacional de 4 horas e razão molar ácido oleico/metanol de 1:6.

O estudo da cinética da reação foi realizado de modo a determinar a energia de ativação da reação de esterificação catalisada pelo líquido iônico 1-butil-3metilimidazólio metilsulfato. O estudo foi realizado para as temperaturas de 45, 50 e 65 °C e o valor estimado para energia de ativação foi de 57,9 kJ/mol, considerando uma cinética de segunda ordem em relação ao ácido oleico. O resultado obtido para a energia de

ativação mostra que a utilização do presente líquido iónico como catalisador na reação de esterificação apresenta dependência em relação à temperatura e que esta é um parâmetro importante a ser estudado neste tipo de sistemas reacionais. Para melhores conclusões em relação à viabilidade do líquido iónico como catalisador é necessário realizar estudos cinéticos em uma gama mais abrangente de temperaturas e/ou aumentar as temperaturas estudadas.

Relativamente ao estudo da recuperação do líquido iónico, tratando-se este de um líquido iónico hidrofílico, o seu processo de recuperação pode ser realizado usando água no processo de lavagem. Os resultados obtidos mostraram que a lavagem usando água como solvente é o método mais eficaz encontrado, recuperando-se amostras com correlação de 0,9602 do espectro FTIR em relação ao do LI original.

A aplicação do método de lavagem usando água como solvente, diminui os custos associados à necessidade à recuperação do líquido iónico aquando da necessidade de utilização de outro tipo de solventes, como em casos anteriormente referidos onde era usado o acetato de etilo.

## **6.1. Trabalhos Futuros**

Para que seja possível retirar uma conclusão sobre a aplicabilidade do líquido iónico 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato na produção de biodiesel será necessário proceder à realização de mais estudos usando o líquido iónico mencionado. Algumas sugestões de trabalhos futuros são:

- (i) Estudo das variáveis, quantidade de catalisador e temperatura de forma a determinar quais as condições ótimas destes parâmetros na reação.
- (ii) Estudo da variação da energia de ativação intervalos de temperatura mais elevados.
- (iii) Estudar a aplicação do líquido iónico 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato na reação de transesterificação de triglicérides usando matérias-primas com elevada acidez.
- (iv) Desenvolver um estudo mais aprofundado sobre a recuperação do líquido iónico 1-butil-3-metil imidazólio metilsulfato através do método de lavagem com água ou outros solventes adequados.
- (v) Aplicar o processo de recuperação desenvolvido no estudo do número de ciclos que o líquido iónico consegue realizar sem que ocorra perda significativa de rendimento da reação.

## 7. Referências

1. <http://www.recicloteca.org.br> Consultado em: 20/10/2017.
2. <http://www.overshootday.org/> Consultado em: 08/11/2017.
3. Al-Nimr, M.A.: *Energy Conversion and Management*. (2007).
4. Sajjadi, B., Raman, A.A.A., Arandiyan, H.: A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models, 63, 62-92 (2016).
5. Wu, Q., Chen, H., Han, M., Wang, D., Wang, J.: Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Bronsted acidic ionic liquids. *Ind. Eng. Chem.* 46, 7955–7960 (2007).
6. 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 Process. Technol.*, 90(5), 701-704 (2009).
7. Roman, F.F.: Biodiesel production through esterification applying ionic liquids as catalysts. Tese de Mestrado, Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, 33-34 (2018).
8. Demirbas, Demirbas A., Muhammet. F.: Algae as a New Source of Biodiesel. *Green En. and Tec.*, 1, 49-74 (2010).
9. Bozbas, K.: Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. 12(2), 542-552 (2008).
10. Lewis, M.: Biofuel mandates cause global warming, scientists say. *Comp. Enter. Inst.* (2007).
11. Van, G., Shanks, J., Pruszko, B., Clements, R., Knothe, D.G.: Biodiesel Production Technology. *Natl. Renew. Energy Laboratory*. 1, 30-40 (2004).
12. Ramos, M.J., Fernández, C.M., Casas, A., Rodrigues, L., Pérez, A.: Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour. Technol.* 100, 261–268 (2009).
13. Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Knothe, G.: Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. *Bioresour. Technol.* 99, 875–879 (2008).
14. Sanford, S.: Feedstock and Biodiesel Characteristics Report. *Renew. Energy Group, Inc.* 47-88 (2009).
15. Barnwal, B.K., Sharma, M.P.: Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 9, 363–368 (2005).

16. Mittelbach M., Renschmid C.: Biodiesel: the comprehensive handbook. Universidade de Michigan, (2004).
17. Rocha, J.D., Andreani L.: Use of Ionic Liquids in Biodiesel Production- a Review. *Brazilian J. Chem. Eng.*, 29, 1–13 (2012).
18. Suarez, P. a. Z., Santos, A.L.F., Rodrigues, J.P., Alves, M.B.: Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quim. Nova.*, 32, 768–775 (2009).
19. Ma, F., Hanna, M.A.: Biodiesel production: A review. *Bio. Tech.*, 70(1), 1-15 (1999).
20. Dupont, J., Suarez, P.A.Z., Meneghetti, M.R., Meneghetti, S.M.P.: Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides. *Energy Environ. Sci.*, 2, 1258–1265 (2009).
21. Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I.A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S.: A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 2070–2093 (2012).
22. Lôbo, I.P., Luis, S., Ferreira, C., Serpa, R., Cruz, D.: Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nov.*, 32, 1596–1608 (2009).
23. Mohammad Fauzi, A.H., Amin, N.A.S., Mat, R.: Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid : Multi-objective optimization and kinetic study. *Appl. Energy.*, 114, 809–818 (2014).
24. Berrios, M., Siles, J., Martín, M.A., Martín, A.: A kinetic study of the esterifications of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel Process. Technol.*, 86, 2383–2388 (2007).
25. Ullah, Z., Bustam, M.A., Man, Z., Khan, A.S., Muhammad, N., Sarwono, A.: Preparation and kinetics study of biodiesel production from waste cooking oil using new functionalized ionic liquids as catalysts. *Renew. Energy.*, 114, 755–765 (2017).
26. Jain, S., Sharma, M.P., Rajvanshi, S.: Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process. Technol.*, 92, 32–38 (2011).
27. Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L.: Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1638–1643 (1984).

28. Mittelbach, M., B. Pokits, and A.S.: Production and fuel properties of fatty acidmethyl esters from used frying oil. In Liquid Fuels from Renewable Resources. In: Proc. of an Alternative Energy Conference. 74–78 (1992).
29. Mittelbach, M., Pokits, B., Silberholz, A.: Diesel fuel derived from vegetable oils, IV: production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. Liquid fuels from renewable resources, Proceedings of the alternative energy conference. Am. Soc. Agric. Eng., 37(11), 623-626 (1994).
30. European Committee for Standardization. EN14214:Automotive fuels-Fatty acids methyl esters (FAME) for diesel engines- Requirements and test methods, (2003).
31. Decreto Lei n° 89/2008 de 30 de Maio.
32. Decreto Lei n° 42/2016 de 28 de Dezembro.
33. <http://revistabusinessportugal.pt/appb-a-alternativa-ecologica-aos-combustiveis-fosseis/> Consultado em: 20/01/2018.
34. Fang, Z., Smit, R.L., Qi, X.: Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids. *Biofuels and Biorefineries*. 1, 29-59 (2014).
35. Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Fernando, W.J.N., Kim, J.: Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Process. Technol.* 90(12), 1502-1514 (2009).
36. Knothe, G., Van, G.J., Krahl, J.: *The Biodiesel Handbook*. Am. Oil Chem. Soc. 122–136 (2005).
37. Corrêa, S.M., Arbilla, G.: Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmos. Environ.*, 3, 54-68 (2006).
38. Mittelbach, M., Renschmidt, C.: *Biodiesel:The Comprehensive Handbook.*, 111-119 (2006).
39. Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P., Guo, Y.: *Bioresources Technologies.*, 97, 250-256 (2006).
40. <https://www.portalenergia.com/biocombustiveisvantagens-e-desvantagens> Consultado em: 20/10/2017.
41. Van Gerpen, J.: Biodiesel processing and production. *Fuel Process. Technol.* 86, 1097–1107 (2005).
42. UFOP-Supply report 2016/2017 © AMI 2017.
43. <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/indicadores/materias-primas-utilizadas-na-producao-de-biocombustiveis/> Consultado em: 27/02/2018.

44. Gamba, M., Lapis, A.A.M., Dupont, J.: Supported Ionic Liquid Enzymatic Catalysis for the Production of Biodiesel. *Adv. Synth. Catal.*, 350(1), 160-164 (2008).
45. Wen, Z., Yu, X., Tu, S.T., Yan, J., Dahlquist, E.: Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Appl. Energy*. 87, 743–748 (2010).
46. Canakci, M., Gerpen, J. Van: Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *Trans. ASAE (American Soc. Agric. Eng., 42(5), 1203-1210 (1999).*
47. Bart, J.C.J., Palmeri, N., Cavallaro, S.: Biodiesel catalysis. *Biodiesel Sci. Technol.* 322–385 (2010).
48. Meher, L., Vidyasagar, D., Naik, S.: Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 10, 248–268 (2006).
49. Welton, T.: Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem Rev.*, 99, 2071–2083 (1999).
50. Hurley, F.H., Wier, T.P.: Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J. Electrochem. Soc.*, 98(5), 203-206 (1951).
51. Green, M.D., Long, T.E.: Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. *Jornal Pol. Rev.*, 49(4), 291-314 (2009).
52. Dupont, J.: On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15(3), 341-350 (2004).
53. Liu, Q.S., LiU, J., Liu, X.X., Zhang, S.T.: Density, dynamic viscosity, and electrical conductivity of two hydrophobic functionalized ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.*, 90, 39-45 (2015).
54. Zhou, Z.-B., Matsumoto, H., Tatsumi, K.: Low-melting, Low-viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: N-Alkyl(alkyl ether)-N-methylpyrrolidinium Perfluoroethyltrifluoroborate. *Chem. Lett.* 33, 1636–1637 (2004).
55. Visser, A.E., Reichert, W.M., Swatloski, R.P., Willauer, H.D., Huddleston, J.G., Rogers, R.D.: Characterization of hydrophilic and hydrophobic ionic liquids: Alternatives to volatile organic compounds for liquid-liquid separations. *Ion. Liq.* 818, 289–308 (2002).
56. Liu, C.-Z., Wang, F., Stiles, A.R., Guo, C.: Ionic liquids for biofuel production: Opportunities and challenges. *Appl. Energy.*, 92, 406-414 (2012).
57. Mohammad, A., Inamuddin: Green Solvents II: Properties and applications of ionic liquids. 2, 79-119 (2012).

58. Troter, D.Z., Todorović, Z.B., Dokić-Stojanović, D.R., Stamenković, O.S., Veljković, V.B.: Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel production: A review. *Ren. and Sust. En. Rev.*, 61, 473-500 (2016).
59. Bürgi, T., Baiker, A.: *Advances in Catalysis*. 50, 227–283 (2006).
60. Martins, M.A.P., Frizzo, C.P., Moreira, D.N., Zanatta, N., Bonacorso, H.G.: Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. *Chem. Rev.*, 108 (6), 2015–2050 (2008).
61. Smith, R.L.: *Production of Biofuels and Chemicals with Ultrasound.*, 4, 35-185 (2015).
62. Zhao, H., Baker, G.A.: Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 88, 3-12 (2013).
63. J.P.Infante, V.A.Huszagh: Is there a new biosynthetic pathway for lung surfactant phosphatidylcholine?, *Trend. in Bioch. Sci.*, 2, 131-133 (1987).
64. Skrebets, T.E.: Physicochemical Properties and Structure of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methyl Sulfate. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 92, 746–748 (2018).
65. Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., Li, S.: Ionic Liquids Physicochemical Properties.1 , 1-176 (2009).
66. Guo, F., Fang, Z., Tian, X.F., Long, Y.D., Jiang, L.Q.: One-step production of biodiesel from *Jatropha* oil with high-acid value in ionic liquids. *Bioresour. Technol.* 102, 6469–6472 (2011).
67. Fang, D., Yang, J., Jiao, C.: Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis. *ACS Catal.* 1, 42–47 (2011).
68. Li, K.X., Chen, L., Yan, Z.C., Wang, H.L.: Application of pyridinium ionic liquid as a recyclable catalyst for acid-catalyzed transesterification of *jatropha* oil. *Catal. Letters*. 139, 151–156 (2010).
69. Han, M., Yi, W., Wu, Q., Liu, Y., Hong, Y., Wang, D.: Preparation of biodiesel from waste oils catalysed by a Bronsted acidic ionic liquid. *Bioresour. Technol.* 100, 2308–2310 (2009).
70. Elsheikh, Y.A., Man, Z., Bustam, M.A., Yusup, S., Wilfred, C.D.: Bronted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. *Energy Convers. Manag.* 52, 804–809 (2011).
71. Man, Z., Elsheikh, Y.A., Bustam, M.A., Yusup, S., Mutalib, M.I.A., Muhammad, N.: A Brønsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil. *Ind. Crops Prod.* 41, 144–149 (2013).

72. Liu, S.Z., Wang, K., Li, L., Li, S., Yu, F., Liu, Z.S.: *Renewable Sustainable Energy*. 26, 3314-3323 (2013).
73. Qiang, Z., LI Changbo, Z.H.: Investigation of piperylene C5 petroleum resin hydrogenation upgrading process. *Appl. Chem. Ind.* 1724–1726 (2009).
74. Luo, H., Fan, W., Li, Y., Nan, G.: Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. *Bioresour. Technol.* 140, 337–341 (2013).
75. Abreu, F.R., Alves, M.B., Macedo, C.C.S., Zara, L.F., Suarez, P.A.Z.: New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. *J. Mol. Catal. A Chem. Soc.*, 23(7), 1201-1208 (2005).
76. Li, J., Peng, X., Luo, M., Zhao, C.J., Gu, C.B., Zu, Y.G., Fu, Y.J.: Biodiesel production from *Camptotheca acuminata* seed oil catalyzed by novel Brønsted-Lewis acidic ionic liquid. *Appl. Energy.*, 115, 438-444 (2014).
77. Han, L.G., Bao, H., Wang, M.L.: Ultrasound-assisted epoxidation of soybean oil catalyzed by stearic acid. *China Oils Fats.* 106(9), 42–45 (2010).
78. Handy, S.: *Ionic Liquids. Curr. State Art.* (2015).
79. Azcune, I., Genua, A., Luzuriaga, A.R., Odriozola, I.: Applications of Ionic Liquids in Polymer. *Sci. Technol.*, 69-102 (2015).
80. European Standard (EN): European Committee for Standardization EN 14104:Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME)- Determination of acid value., 1-11 (2003).
81. European Committee for Standardization EN 14103: Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents., 1–11 (2003).
82. Goes, H.H.: Estudo da produção de biodiesel catalisada por líquidos iônicos. Tese de Mestrado, Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, 41-42 (2018).
83. David F., Sandra P., V.A.: Column selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters., 1218(20), 3056-3063 (2005).
84. Karmakar, A., Karmakar, S., Mukherjee, S.: Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 101, 7201–7210 (2010).
85. Organization GCC Standardization.: Animal and vegetable fats and oils — Gas chromatography of fatty acid methyl esters —Part 2: Preparation of methyl esters of fatty acids. (2011).

86. Zhang, A., Zhang, Y. Li, C. Li, P. Chen, J., Xiao, Z.: Synthesis of biodiesel using new basic ionic liquid as catalyst. *Appl. Chem. Ind.* 38, 167–170 (2009).
87. Li X.F., Wang Y., Zhao H., L.C.H.: Synthesis of a new basic ionic liquid and its application in catalyzing preparation of biodiesel. *Pet. Prog. Sect.* 28, 201–206 (2012).
88. Tao D.G., Zhang X.L., Hu N., Li M.Z., C.X.S.: Kinetics study of the esterification of acetic acid with methanol using low-corrosive Bronsted acidic ionic liquids as catalysts. *Int. J. Chem. React. Eng.* 10, 1–17 (2012).
89. Pereiro A., R.A.B.: Azeotrope-breaking using [BMIM] [MeSO<sub>4</sub>] ionic liquid in an extraction column. *Sep. Purif. Technol.* 62, 733–738 (2008).
90. Silverstein M.Robert, Webster X. Francis, K.J.D.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds.*, 83-138 (2005).
91. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S.: *Introduction to Spectroscopy.*, 26-115 (2001).
92. Dharaskar, S.A., Wasewar, K.L., Varma, M.N., Shende, D.Z., Yoo, C.K.: Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arab. J. Chem.* 9, 578–587 (2016).

## ANEXO A – PROPRIEDADES DOS REAGENTES

Tabela A.1 – Propriedades dos reagentes.

Reagente	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Pureza (%)	Massa volúmica (g.cm <sup>-3</sup> )	CAS
Ácido oleico	282,46	13	194	90	0,89	112– 80– 1
[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	250,32	–	–	≥95	1,216	401788– 98– 5
Metanol	32,04	98	65	99,9	0,79	67– 56– 1
Etanol	46,06	-114,3	78,35	99,9	0,789	64– 17– 5
n- heptano	100,21	-96,6	99,4	99,0	0,681	142– 82– 5
sulfato de sódio anidro	142,04	884	1429	99	2,70	7757– 82– 6
Ácido clorídrico	36,46	-114,8	48	37	1,18	7647– 01– 7732– 18– 5
KOH	56,11	360	1320	≥85	2,12	215– 181– 3
Dietil éter	74,12	-116	35	99	0,71	60– 29– 7
Bórax	381,37	743	1575	99,5	1,73	215– 540– 4
Metil heptadecanoato	284,48	29,8	152	≥99	–	1731– 92– 6
Fenolftaleína	318,32	262,5	–	99,0	1,28	77– 09– 8
Vermelho de metilo	269,31	179	–	–	0,791	493– 52– 7
Trifluoreto de boro	99,85	–	–	10	–	373– 57– 9

\*p.f.-ponto de fusão; \*p.e.-ponto de ebulição

## ANEXO B – DETERMINAÇÃO DO VALOR DA ACIDEZ PARA O TEMPO DE REAÇÃO

**Tabela B.1** – Massas de ácido oleico, líquido iônico iniciais e de biodiesel obtida após reação.

<b>Tempo (horas)</b>	<b>Massa LI</b>	<b>Volume MeOH (mL)</b>
3	0,5645	8,20
4	0,5789	
5	0,5773	
6	0,5717	
7	0,5728	
8	0,5632	

**Tabela B.2** – Valores da titulação na determinação do valor de acidez.

<b>Tempo (h)</b>	<b>C<sub>KOH</sub> (mol/L)</b>	<b>Massa (g)</b>			<b>V<sub>KOH</sub> (mL)</b>		
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	0,074	0,5201	0,5111	0,5179	4,40	4,50	4,40
<b>4</b>	0,074	0,5068	0,5094	0,5060	2,50	2,50	2,50
<b>5</b>	0,074	0,5046	0,5041	0,5081	1,84	1,94	1,92
<b>6</b>	0,074	0,5056	0,5019	0,5019	1,88	1,82	1,85
<b>7</b>	0,074	0,5027	0,5020	0,5012	1,59	1,58	1,60
<b>8</b>	0,074	0,5077	0,5054	0,5071	1,60	1,59	1,60

**ANEXO C – MASSA DE BIODIESEL, CONCENTRAÇÃO DE PADRÃO INTERNO E CONTEÚDO DE FAMES**

**Tabela C.1** – Condições usadas na determinação do conteúdo de FAMES.

<b>Tempo (h)</b>	<b>Massa de biodiesel (mg)</b>	<b>C<sub>PI</sub> (mg/mL)</b>
<b>4</b>	263,9	10,26
<b>5</b>	263,9	10,26
<b>6</b>	257,8	10,26
<b>7</b>	251,7	10,26
<b>8</b>	254,3	9,672

## ANEXO D – ESTUDO CINÉTICO A 45 °C

**Tabela D.1**– Condições da reação de esterificação.

Condições				
Massa AO (g)	Massa LI (g)	Temperatura (°C)	V <sub>MeOH</sub> (mL)	Ca <sub>0</sub> (mol/L)
22,04	2,2032	45	18,9	1,7192

**Tabela D.2** – Valor de acidez determinado para cada amostra retirada.

Tempo (min)	Massa (g)		V <sub>KOH/MeOH</sub> (mL)		Acidez (mg KOH/g amostra)		
	1	2	1	2	1	2	Média
0	0,2526	0,2571	7,00	7,10	103,83	103,47	103,65
15	0,2574	0,2521	6,90	7,00	100,44	104,03	102,23
30	0,2537	0,2542	6,80	6,80	100,42	100,23	100,33
60	0,2532	0,2545	6,60	6,60	97,66	97,16	97,41
90	0,2586	0,2529	6,40	6,20	92,73	91,85	92,29
120	0,2558	0,2581	6,10	6,10	89,35	88,55	88,95
180	0,2587	0,2549	5,70	5,70	82,55	83,78	83,17
240	0,2554	0,2530	5,50	5,40	80,68	79,97	80,33

**Tabela D.3** – Resultados experimentais e calculados usados na determinação da ordem de reação.

Tempo (min)	Acidez (mgKOH/gAMOSTRA)	Conversão (%)	Ca	lnCa	1/Ca	1/Ca <sup>2</sup>
			Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2	Ordem 3
0	103,6	0,00%	1,7192	0,5418	0,5816	0,3383
15	102,2	1,36%	1,6958	0,5281	0,5896	0,3477
30	100,3	3,21%	1,6641	0,5093	0,6009	0,3610
60	97,4	6,02%	1,6158	0,4798	0,6188	0,3830
90	92,3	10,96%	1,530	0,4258	0,6532	0,4267
120	88,9	14,18%	1,4754	0,3889	0,6777	0,4593
180	83,2	19,76%	1,3795	0,3217	0,7248	0,5254
240	80,3	22,50%	1,3324	0,2869	0,7505	0,5632

**Tabela D.4** – Estatísticas do ajuste linear para cada ordem de reação.

	Ca	lnCa	1/Ca	1/Ca <sup>2</sup>
Número de pontos	8	8	8	8
Graus de liberdade	6	6	6	6
Soma residual dos quadrados	0,0034	0,0010	3,2109E-4	4,3073E-4
Pearson's R	0,9885	0,9919	0,9942	0,9957
R <sup>2</sup>	0,9735	0,9812	0,9867	0,9899

**Tabela D.5** – Ajuste da equação linear para os resultados obtidos.

	<b>Interceção (b)</b>	<b>declive (a)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Ca</b>	1,7092	-0,0017	0,9735
<b>lnCa</b>	0,5392	-0,0011	0,9812
<b>1/Ca</b>	0,5809	7,4871E-4	0,9867
<b>1/Ca<sup>2</sup></b>	0,3341	9,9593E-4	0,9899

## ANEXO E – ESTUDO CINÉTICO A 50 °C

**Tabela E.1** – Condições da reação de esterificação.

Condições				
Massa AO (g)	Massa LI (g)	Temperatura (°C)	V <sub>MeOH</sub> (mL)	Ca <sub>0</sub> (mol/L)
33,17	3,3046	50	28,3	1,7231

**Tabela E.2** – Valor de acidez determinado para cada amostra retirada.

Tempo (min)	Massa (g)		V <sub>KOH/MeOH</sub> (mL)		Acidez (mg KOH/g amostra)		
	1	2	1	2	1	2	Média
0	0,2560	0,2524	7,00	7,00	113,51	115,13	114,32
15	0,2543	0,2528	6,70	6,60	109,38	108,38	108,88
30	0,2559	0,2575	6,50	6,60	105,45	106,40	105,93
60	0,2516	0,2547	6,20	6,40	102,30	104,31	103,31
90	0,2556	0,2539	6,00	5,90	97,45	96,47	96,96
120	0,2576	0,2558	5,60	5,70	90,25	92,51	91,38
180	0,2575	0,2523	4,90	4,90	79,00	80,63	79,81
240	0,2245	0,1379	4,10	2,60	75,82	78,27	77,04

**Tabela E.3** – Resultados experimentais e calculados usados na determinação da ordem de reação.

Tempo (min)	Acidez (mg KOH/g amostra)	Conversão (%)	Ca	lnCa	1/Ca	1/Ca <sup>2</sup>
			Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2	Ordem 3
0	114,3	0,00%	1,7230	0,5440	0,5803	0,3368
15	108,9	4,76%	1,6409	0,4953	0,6093	0,3713
30	105,9	7,35%	1,5964	0,4678	0,6263	0,3923
60	103,3	9,64%	1,5570	0,4427	0,6422	0,4124
90	97,0	15,19%	1,4613	0,3793	0,6843	0,4682
120	91,4	20,07%	1,3771	0,3200	0,7261	0,5272
180	79,8	30,19%	1,2028	0,1847	0,8313	0,6911
240	77,0	32,61%	1,1611	0,1494	0,8611	0,7416

**Tabela E.4** – Estatísticas do ajuste linear para cada ordem de reação.

	<b>Ca</b>	<b>lnCa</b>	<b>1/Ca</b>	<b>1/Ca<sup>2</sup></b>
<b>Número de pontos</b>	8	8	8	8
<b>Graus de liberdade</b>	6	6	6	6
<b>Soma residual dos quadrados</b>	0,0077	0,0030	0,0014	0,0036
<b>Pearson's R</b>	0,9867	0,98985	0,99042	0,9887
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9692	0,9764	0,9778	0,9738

**Tabela E.5** – Ajuste da equação linear para os resultados obtidos.

	<b>Interceção (b)</b>	<b>Declive (a)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Ca</b>	1,6848	-0,0024	0,9692
<b>lnCa</b>	0,5290	-0,0017	0,9764
<b>1/Ca</b>	0,5832	0,0012	0,9778
<b>1/Ca<sup>2</sup></b>	0,3304	0,0018	0,9738

## ANEXO F – ESTUDO CINÉTICO A 65 °C

**Tabela F.1** – Condições da reação de esterificação.

Condições				
Massa AO (g)	Massa LI (g)	Temperatura (°C)	V <sub>MeOH</sub> (mL)	Ca <sub>0</sub> (mol/L)
22,82	2,2566	65	18,9	1,7406

**Tabela F.2** – Valor de acidez determinado para cada amostra retirada.

Tempo (min)	Massa (g)		V <sub>KOH/MeOH</sub> (mL)		Acidez (mg KOH/g amostra)		
	1	2	1	2	1	2	Média
0	0,2539	0,2522	7,20	7,20	106,25	106,96	106,61
15	0,2512	0,2570	6,70	6,80	99,93	99,13	99,53
30	0,2521	0,2570	6,10	6,20	90,66	90,39	90,52
60	0,2557	0,2550	5,40	5,40	79,12	79,34	79,23
90	0,2523	0,2501	4,70	4,70	69,80	70,41	70,10
120	0,2552	0,2536	4,28	4,24	62,84	62,64	62,74
180	0,2522	0,2535	3,64	3,64	54,08	53,80	53,94
240	0,2524	0,2555	3,18	3,24	47,20	47,51	47,36

**Tabela F.3** – Resultados experimentais e calculados usados na determinação da ordem de reação.

Tempo (min)	Acidez (mg KOH/g amostra)	Conversão (%)	Ca	lnCa	1/Ca	1/Ca <sup>2</sup>
			Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2	Ordem 3
0	106,6	0,00%	1,7405	0,5542	0,5745	0,3300
15	99,5	6,63%	1,6250	0,4856	0,6153	0,3786
30	90,5	15,09%	1,4779	0,3906	0,6766	0,4577
60	79,2	25,68%	1,2936	0,2574	0,7730	0,5975
90	70,1	34,24%	1,1445	0,1350	0,8737	0,7633
120	62,7	41,15%	1,024	0,0240	0,9762	0,9530
180	53,9	49,40%	0,8806	-0,1271	1,1355	1,2894
240	47,4	55,58%	0,7732	-0,2572	1,2932	1,6725

**Tabela F.4** – Estatísticas do ajuste linear para cada ordem de reação.

	Ca	lnCa	1/Ca	1/Ca <sup>2</sup>
Número de pontos	8	8	8	8
Graus de liberdade	6	6	6	6
Soma residual dos quadrados	0,0662	0,0174	0,0018	0,0050
Pearson's R	-0,9608	-0,9853	0,9981	0,9984
R <sup>2</sup>	0,9103	0,9659	0,9955	0,9963

**Tabela F.5** – Ajuste da equação linear para os resultados obtidos.

	<b>Interceção (b)</b>	<b>Declive (a)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Ca</b>	1,6123	-0,0040	0,9103
<b>lnCa</b>	0,4961	-0,0034	0,9659
<b>1/Ca</b>	0,5858	0,0030	0,9955
<b>1/Ca<sup>2</sup></b>	0,2877	0,0056	0,9963