

Estudo da produção de biodiesel por transesterificação catalisada por líquidos iônicos

Higgor Henrique Dias Goes

Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia Ambiental no âmbito do Programa de Dupla Diplomação com a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Londrina-PR.

Orientado por:

Professor Doutor Paulo Miguel Pereira de Brito
Professor Doutor António Manuel Esteves Ribeiro
Professora Doutora Lisandra Ferreira de Lima

Bragança

2018

**Estudo da produção de biodiesel por transesterificação
catalisada por líquidos iónicos**

Higgor Henrique Dias Goes

Orientado por:

Professor Doutor Paulo Miguel Pereira de Brito
Professor Doutor António Manuel Esteves Ribeiro
Professora Doutora Lisandra Ferreira de Lima

Bragança, outubro de 2018.

*Às minhas avós Aldevina e Maria,
aos meus pais Sergio e Vanessa e
aos meus irmãos Ana e Hiaggo.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer a Deus por sempre estar presente em minha vida, guiando meus passos e proporcionando todas as experiências incríveis que realizei durante minha vida acadêmica.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus Londrina*, e ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB) pelos ensinamentos e pela oportunidade única. E também agradeço a todos os envolvidos em ambas as instituições que fizeram parte do meu crescimento pessoal e profissional ao longo desses anos de graduação.

Um agradecimento especial aos professores orientadores do IPB, Professor Doutor Paulo Brito e Professor Doutor António Ribeiro que me ajudaram e inspiraram em todo o desenvolvimento deste projeto. Agradeço também à Professora Doutora Lisandra Ferreira de Lima da UTFPR, grande amiga que sempre acreditou serem meus sonhos possíveis e que me motiva a ser uma pessoa melhor. Obrigado por todas as orientações e ensinamentos.

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Ana Queiroz pela ajuda durante o desenvolvimento do trabalho e a Doutora Isabel Patrícia Fernandes pelo suporte durante as análises do FTIR.

Às colegas de laboratório Fernanda Roman, Cristiana Brás e Ana Baú, obrigado pela companhia e ensinamentos compartilhados.

Sou eternamente grato à minha família, que sempre me apoiou em todos os momentos e acreditou que tudo isso seria possível.

Aos queridos professores Orlando de Carvalho e Raquel Ratz que se tornaram grandes amigos, agradeço a confiança e aos bons momentos.

Sou grato aos bons e velhos amigos do Brasil, especialmente, Adriana Xavier, Bianca Meneghel, Rafaela Gallindo, Rita de Cássia, Wellington Oliveira e Thiago Moreschi que sempre estiveram comigo em todos os momentos.

Por fim, agradeço as amizades que Portugal me presenteou, em especial, Catarina Pessegueiro, Higor Cerqueira, Lídia Rocha, Bianca Auwarter e Diego Jacob.

A todos, o meu Obrigado!

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível gerado a partir de biomassa renovável capaz de substituir o gasóleo em motores a combustão. No presente trabalho, estudou-se a influência da aplicação do líquido iónico 1-metilimidazólio hidrogenossulfato [HMIM]HSO₄ na catálise da reação de transesterificação das misturas de triglicerídeos presentes em um óleo simulado pela incorporação de ácido oleico num óleo alimentar usado. A influência dos parâmetros: percentual de incorporação de ácido oleico (20 % e 40 %), razão molar óleo/metanol (1:20 e 1:40) e tempo de reação (4 h e 8 h) foi estudada utilizando uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) a partir de um planeamento experimental baseado num Fatorial Total 2³, avaliando duas respostas: a conversão do óleo simulado e o conteúdo em FAME no biodiesel produzido. Na análise dos resultados experimentais obtidos, conclui-se que para ambas as respostas, os três fatores estudados foram significativos. As condições reacionais mais favoráveis para a resposta conversão correspondem a um tempo de reação de 8 h, razão molar óleo/metanol 1:40, incorporação de ácido oleico de 20 %, temperatura de 90 °C e uma dosagem de 10 %wt. do catalisador LI, com uma conversão média de 96.6 %. As condições reacionais mais favoráveis para a resposta conteúdo em FAME correspondem a uma incorporação de ácido oleico de 40 %, tempo de reação de 8 h, razão molar óleo/metanol 1:20, temperatura de 90 °C e uma dosagem de 10 %wt. do catalisador LI, com uma conversão média de 36.5 %. A recuperação e reutilização do líquido iónico foi estudada nas seguintes condições: incorporação de ácido oleico de 40 %, razão molar óleo/metanol em 1:40, tempo de reação de 8 h, temperatura 90 °C e dosagem de LI como catalisador em 10 %wt., em cinco ensaios consecutivos. Obteve-se uma taxa de conversão decrescente ao decorrer dos ensaios, porém maior que 85 %, enquanto que o conteúdo em FAME se manteve próximo da média de 35 % nos primeiros quatro ensaios e 30 % no quinto ensaio. Para promover a reação de transesterificação do óleo alimentar usado, estudou-se igualmente a utilização em simultâneo do LI e NaOH nas seguintes condições: temperatura 90 °C, tempo de reação 8 h, dosagem de LI 10 %wt., razão molar óleo/metanol de 1:40 e dosagem em NaOH de 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % e 100 % do valor 0.4 %wt. utilizado como referência. Todas as reações apresentaram taxas de conversão elevadas, 90 %, e conteúdos de FAME menores que 1 %, indicando a saponificação da reação pelo NaOH e a esterificação pelo LI. Em conclusão, o LI não foi capaz de promover a reação de

transesterificação, porém apresentou ótimos resultados como catalisador da reação de esterificação.

Palavras-chave: Biodiesel; Óleo Alimentar Usado; Transesterificação; Líquidos Iônicos; Recuperação e Reutilização.

ABSTRACT

Biodiesel is a liquid biofuel generated from renewable biomass capable of replacing diesel in combustion engines. In the present work, it is studied the influence of the application of 1-methylimidazolium hydrogen sulfate [HMIM]HSO₄ ionic liquid in the catalysis of the transesterification reaction of the triglyceride mixtures present in a simulated oil through the incorporation of oleic acid in a waste cooking oil. The influence of the percentage incorporation of oleic acid (20 % and 40 %), molar ratio oil/methanol (1:20 and 1:40) and reaction time (4 h and 8 h) was studied by a response surface methodology (RSM) from an experimental planning based on a Full Factorial Design 2³, evaluating two responses: the conversion of the simulated oil and the FAME content on the produced biodiesel samples. The experimental results obtained show that for both responses, the three studied factors were significant. The best reaction conditions for the conversion response were a reaction time of 8 h, molar ratio 1:40, incorporation of oleic acid of 20 %, temperature of 90 °C and dosage of 10 % wt. of the catalyst achieving an average conversion of 96.6 %. The best reaction conditions for FAME response were 40 % oleic acid incorporation, reaction time 8 h, molar ratio of 1:20, a temperature reaction of 90 °C and 10 %wt. catalyst dosage for an obtained mean conversion of 36.5 %. Recovery and reuse of the IL occurred under the following conditions: incorporation of 40 % oleic acid, molar ratio oil/methanol 1:40, reaction time of 8 h, temperature 90 °C and dosing of 10 %wt. catalyst in five consecutive experiments. A decreasing conversion rate was achieved over the course of the measurements, more than 85 %, while the FAME content remained near an average of 35 % in the first four experiments and fell to 30 % in the fifth recover experiment. To promote the transesterification reaction of the waste cooking oil, the use of the IL and NaOH simultaneously was tested under the following conditions: temperature 90 °C, reaction time 8 h, dosage of IL 10 %wt., molar ratio oil/methanol 1:40 and dosage of NaOH ranging from 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % and 100 % of the reference value of 0.4 %wt.. All reactions showed high conversion rates, 90 % and very low FAME contents, less than 1 %, indicating saponification of the NaOH reaction and esterification by IL. In conclusion, the IL was not able to promote the transesterification reaction, however presented excellent results as a catalyst for the esterification reaction.

Keywords: Biodiesel; Waste Cooking Oil; Transesterification; Ionic Liquids; Recover and Recycling.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
ABREVIATURAS	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. OBJETIVOS.....	2
1.3. ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DO TRABALHO	3
2. CONTEXTUALIZAÇÃO	4
2.1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS	4
2.2. GASÓLEO	6
2.3. BIOCMBUSTÍVEIS.....	8
3. BIODIESEL	11
3.1. BIODIESEL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL	11
3.2. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	13
3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	18
3.4. MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	19
3.4.1. Esterificação	20
3.4.2. Transesterificação	21
3.4.3. Catalisadores	24
3.4.4. Parâmetros do processo	26
4. LÍQUIDOS IÔNICOS	27
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	27
4.2. PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	28
4.3. LÍQUIDOS IÔNICOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	29
4.3.1. Reação de transesterificação aplicando Líquidos Iônicos.....	29
4.3.2. Líquidos Iônicos aplicados na produção de biodiesel.....	30
5. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	34
5.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	34

5.1.1. Matéria-prima, reagentes e indicadores	34
5.1.2. Equipamentos.....	34
5.2. METODOLOGIA	35
5.2.1. Reação de transesterificação	35
5.2.2. Determinação do índice de acidez e da conversão.....	36
5.2.3. Determinação do conteúdo em FAME por GC-FID	37
5.2.4. Análise qualitativa utilizando o FT-IR.....	41
5.2.5. Derivatização por BF ₃	41
5.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERATÓRIAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO ÁCIDO SIMULADO.....	42
5.3.1. Condições experimentais	42
5.3.2. Metodologia experimental e estimativa das condições ótimas	42
5.4. APLICAÇÃO DO LI E DO NAOH COMO CATALISADORES SIMULTÂNEOS NUM ESTÁGIO.....	43
5.4.1. Condições experimentais	43
5.5. RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	46
6.2. DESIGN EXPERIMENTAL.....	49
6.2.1. Análise da Conversão do óleo simulado	50
6.2.1.1. Análise de variância	50
6.2.1.2. Análise residual	52
6.2.1.3. Efeito dos fatores	53
6.2.1.4. Modelo matemático	58
6.2.1.5. Estimativa das melhores condições	58
6.2.2. Análise do conteúdo em FAME do óleo simulado	59
6.2.2.1. Análise de variância	59
6.2.2.2. Análise residual	60
6.2.2.3. Efeito dos fatores	61
6.2.2.4. Modelo matemático	65
6.2.2.5. Estimativa das melhores condições	65
6.2.3. Análise qualitativa por espectroscopia de infravermelhos (FT-IR)	66

6.3. APLICAÇÃO DE LI E NAOH COMO CATALISADORES SIMULTÂNEOS NUM ESTÁGIO	68
6.4. RECUPERAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO	70
7. CONCLUSÕES	74
7.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fornecimento de energia primária em escala mundial por fontes não renováveis.....	5
Figura 2 - Modelo de destilação fraccionada do petróleo.	7
Figura 3 - Consumo anual e mensal de gasóleo em Portugal.....	8
Figura 4 - Quota de energia renovável no consumo final bruto de energia.....	9
Figura 5 - Quota de energia renovável no transporte.	9
Figura 6 - Produção mundial de biodiesel nos anos 2007 e 2017.	11
Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel em Portugal em 2017.	15
Figura 8 - Reação de esterificação.....	20
Figura 9 - Mecanismos da reação de esterificação.	21
Figura 10 - Reação de transesterificação.....	21
Figura 11 - Etapas da reação de transesterificação.....	22
Figura 12 - Mecanismo da reação de transesterificação para catalisador básico.	23
Figura 13 - Mecanismo da reação de transesterificação para catalisador ácido.....	24
Figura 14 - Esquema de preparação do LI [HMIM]HSO ₄	29
Figura 15 - Mecanismo de transesterificação com o LI [HMIM]HSO ₄	30
Figura 16 - Configuração do reator para a reação de transesterificação.	35
Figura 17 - Fases separadas em tubos de centrífuga.	35
Figura 18 - Fases separadas em frascos.....	36
Figura 19 - Equipamento de cromatografia gasosa equipado com detector FID utilizado nas análises de FAME.	37
Figura 20 - Análise da mistura padrão contendo 37 FAME da amostra adquirida utilizando a SupelcoWax-10 instalada no GC-FID do LQA.....	38
Figura 21 - Análise da mistura padrão contendo 37 FAME numa coluna DB-wax utilizado como comparação.	39
Figura 22 - Amostras antes e depois da recuperação do LI.....	45
Figura 23 –Análise por cromatograma gasosa de uma amostra de OAU.....	47

Figura 24 - Análise por cromatograma gasosa de uma amostra de ácido oleico.....	48
Figura 25 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (conversão).	52
Figura 26 – Resíduos vs. Valores previstos (conversão).....	53
Figura 27 - Gráfico de cubo para conversão.	54
Figura 28 - Efeitos principais para a conversão.	54
Figura 29 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela incorporação do ácido oleico (A) e a razão molar óleo/metanol (B) e gráfico de interação dessas variáveis.....	55
Figura 30 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela incorporação do ácido oleico (A) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis....	56
Figura 31 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela razão molar óleo/metanol (B) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.	57
Figura 32 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (conteúdo em FAME).	60
Figura 33 – Resíduos vs Valores previstos (conteúdo em FAME).	61
Figura 34 - Gráfico de cubo para conteúdo em FAME.	61
Figura 35 - Efeitos principais para o conteúdo em FAME.....	62
Figura 36 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela incorporação do ácido oleico (A) e a razão molar óleo/metanol (B) e gráfico de interação dessas variáveis.	62
Figura 37 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela incorporação do ácido oleico (A) e tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.....	63
Figura 38 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela razão molar óleo/metanol (B) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.....	64
Figura 39 - Espectro de infravermelho do óleo alimentar usado.....	66
Figura 40 - Espectro de infravermelho do ácido oleico.....	67
Figura 41 - Espectro de infravermelho para o biodiesel.....	68
Figura 42 - Variação da conversão durante a recuperação do LI.	71
Figura 43 - Variação do conteúdo em FAME durante a recuperação do LI.	71
Figura 44 - Massas de LI inicial (ensaio 1) e das amostras da fase de LI recuperadas (ensaios 2 a 5).	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel	13
Tabela 2 - Estimativa do conteúdo de óleo e produtividade para diferentes matérias-primas	15
Tabela 3 - Distribuição dos Ácidos Gordos em diferentes matérias-primas de biodiesel (% wt.)	17
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas médias e mais comuns do biodiesel e diesel..	18
Tabela 5 – Algumas especificações para o biodiesel de acordo com a norma EN14214/2008.....	18
Tabela 6 - Resumo das condições de temperatura encontradas na literatura	33
Tabela 7 - Ordem de eluição, nome, ID e tempo de retenção para cada FAME presentes na amostra.....	39
Tabela 8 - Fatores e níveis para o Design Fatorial	42
Tabela 9 - Condições aplicadas com os códigos dos valores e os valores reais.....	43
Tabela 10 – Valores de percentagem de NaOH utilizados na segunda etapa.....	44
Tabela 11 - Parâmetros variantes nas reações "brancas": percentagem de NaOH	44
Tabela 12 - Índice de acidez e variáveis de cálculo para o OAU e AO	46
Tabela 13 - Perfil de ácidos gordos para o óleo alimentar usado (%wt.).....	47
Tabela 14 - Perfil de ácidos gordos para o ácido oleico (%wt.).....	49
Tabela 15 - Design experimental, condições reais e respostas experimentais	50
Tabela 16 - ANOVA para conversão com $\alpha=0.05$	51
Tabela 17 - Melhores condições para a conversão	58
Tabela 18 - ANOVA para o conteúdo em FAME com $\alpha=0.05$	59
Tabela 19 - Melhores condições para o conteúdo em FAME	65
Tabela 20 - Conversão das amostras com catalisadores em conjunto e amostras brancas	69
Tabela 21 – Conteúdo em FAME das amostras com catalisadores em conjunto e amostras brancas	70

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	Erro
ρ	Densidade (g/cm ³)
μ	Viscosidade (cP)
A	Área (m ²)
AGL	Ácidos Gordos Livres
AGN	Associação Portuguesa de Empresas de Gás Natural (Portugal)
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil)
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (Brasil)
AO	Ácido Oleico
APETRO	Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas (Portugal)
BF ₃	Trifluoreto de Boro
C	Carbono
C	Conteúdo em FAME (%)
C _o	Concentração (mg/mL ou mol/L)
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional (Portugal)
CE	Comissão Europeia
CH ₄	Metano
CNT	Confederação Nacional do Transporte (Brasil)
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
EN	Norma Europeia (<i>European norm</i>)
ENMC	Entidade Nacional para o Mercado de Combustível (Portugal)
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>)
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho (Transformada de Fourier)
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama
GEE	Gases do Efeito Estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
H	Hidrogénio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
[HMIM]HSO ₄	1- Metilimidazólio Hidrogenossulfato
IA	Índice de Acidez (mg KOH/g amostra)
ID	Número de Identificação
IEA	Agência Internacional de Energia (<i>International Energy Agency</i>)

KOH	Hidróxido de Potássio
LI	Líquido Iônico
LQA	Laboratório de Química Analítica
m	Massa (g)
MM	Massa molar (g/mol)
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NO _x	Óxidos de Azoto
N ₂ O	Óxido nitroso
O	Oxigênio
OAU	Óleo Alimentar Usado
SO ₂	Dióxido de Enxofre
UE	União Europeia
V	Volume (mL)
wt (%)	Porcentagem em massa
X	Conversão (%)

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO

Historicamente, o crescimento económico é dependente da produção de energia criando-se uma pressão sobre as fontes de energias fósseis. Durante a década de 1970, com a diminuição da oferta e o aumento do preço dos combustíveis não renováveis, a humanidade deparou-se com a necessidade de consciencializar-se e associar de forma benéfica o desenvolvimento económico com a conservação dos recursos naturais, levando a uma procura de formas alternativas e sustentáveis de energia (Piva, 2010; Konishi *et al.*, 2014). Consequentemente, as dificuldades ambientais são assuntos de grandes eventos mundiais com o objetivo de diminuir as consequências negativas do desenvolvimento humano para o futuro (Piva, 2010).

A Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano em 1972, em Estocolmo, Suécia, marcou o início dos debates relacionados com os assuntos ambientais. O debate alertou sobre a importância de preservar e melhorar o ambiente, estabelecendo critérios e princípios comuns às nações, com o intuito de orientar e inspirá-las para um desenvolvimento sustentável (Stockholm Declaration, 1972).

Em 1992, a comunidade política internacional, na Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente e Desenvolvimento, Eco-92, no Rio de Janeiro, Brasil, admitiu a necessidade de conciliar o desenvolvimento socioeconómico com a exploração dos recursos naturais. Nessa conferência, os países comprometeram-se em estabelecer um desenvolvimento sustentável, através de ações com o objetivo de proteger o ambiente e proporcionar melhor qualidade de vida para a geração atual e futuras, principalmente em relação às reduções do consumo dos combustíveis fósseis e da liberação dos Gases do Efeito Estufa - GEE (Senado Federal, 2012).

Em 1997, os países desenvolvidos, considerados os principais responsáveis pela alteração do clima até o momento, assinaram um contrato de poder jurídico conhecido como Protocolo de Quioto, de forma a assegurar o compromisso de diminuir no primeiro período de valia do acordo (2008-2012) 5.2 % das emissões dos GEE relativas a 1990 (Comissão Europeia, 2003). Devido ao interesse por um desenvolvimento sustentável, diminuição da dependência dos combustíveis fósseis e da busca de formas alternativas,

sustentáveis e menos poluentes de energia, promoveu-se a pesquisa e o desenvolvimento dos biocombustíveis (Bhuiya *et al.*, 2014).

Diante deste histórico, destaca-se o início da produção do biodiesel, um biocombustível proveniente de biomassa renovável para utilização em motores a combustão ou geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil (Casa civil do Brasil, 2005).

O biodiesel é formado por Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (*Fatty Acid Methyl Esters*, FAME), a partir da reação química de Ácidos Gordos Livres (AGL) e/ou triglicerídeos com um álcool, na presença de um catalisador (Mendes, 2015). Como matéria-prima, podem ser utilizados, entre outros, óleos vegetais comestíveis (óleo de soja, óleo de girassol), óleos não comestíveis (óleo de jatropha, óleo de mamona), gorduras animais, óleos alimentares usados (OAU) e óleos extraídos de microalgas (Roman, 2018).

Os catalisadores são aplicados para aumentar a velocidade da reação. Para a transesterificação, os catalisadores básicos como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio são os mais utilizados. Alternativamente, podem-se utilizar líquidos iônicos (LI), os quais viabilizam um processo de produção de biodiesel ambientalmente sustentável. Dentre as suas características, tais substâncias possuem um potencial de recuperação e de reutilização, alta atividade catalítica, condições de operação simples e elevados valores de conversão com um tempo de reação reduzido (Ishak *et al.*, 2017).

1.2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consiste em estudar a influência da aplicação do líquido iônico 1-metilimidazólio hidrogenossulfato [HMIM]HSO₄ na catálise de reações de transesterificação de misturas de triglicerídeos presentes num óleo alimentar usado.

Outros objetivos, mais específicos, são:

- Caracterizar o óleo alimentar usado;
- Investigar a conversão de amostras artificialmente acidificadas do óleo alimentar usado em biodiesel e o conteúdo em FAME produzido, usando o líquido iônico ácido selecionado e baseado em imidazólio como catalisador;

- Otimizar alguns dos principais parâmetros do estudo: incorporação de ácido, tempo de reação, e razão molar óleo/metanol;
- Estudar a possibilidade da reação de transesterificação num estágio com o uso simultâneo de líquido iónico e hidróxido de sódio em pequenas quantidades;
- Estudar a utilização e a recuperação do líquido iónico como catalisador para produção de biodiesel por transesterificação.

1.3. ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está organizado em diferentes capítulos. O primeiro capítulo descreve a introdução do trabalho, que procura apresentar uma visão geral do estudo e dos seus objetivos. No segundo capítulo, apresenta-se um breve resumo sobre os combustíveis fósseis para uma contextualização sobre o tema. No terceiro capítulo, um estudo sobre o biodiesel é descrito, relatando sobre sua produção, matérias-primas viáveis, vantagens e desvantagens. No quarto capítulo, identifica-se uma revisão da literatura sobre os líquidos iónicos e sua utilização para a produção de biodiesel. No quinto capítulo é exposta a metodologia de estudo aplicada no desenvolvimento deste trabalho. No sexto capítulo são apresentados os resultados e a discussão sobre os mesmos. Por fim, no sétimo capítulo, apresentam-se as principais conclusões obtidas e algumas propostas para trabalhos futuros.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO

2.1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Proveniente de plantas, animais e microrganismos fossilizados, os combustíveis fósseis tiveram origem há milhares de anos em regiões de altas profundidades. A utilização destas fontes de energia não renováveis alavancou o desenvolvimento tecnológico, industrial, agrícola e de transportes, o qual influenciou por grande período os processos produtivos, modelos económicos e a cultura da sociedade (Carvalho, 2008). Grande parte das necessidades energéticas mundiais são suprimidas por fontes fósseis como o petróleo, o carvão mineral e o gás natural (Meher *et al.*, 2006).

O carvão mineral é constituído por uma mistura de compostos orgânicos sólidos formados por carbono, oxigénio, azoto e enxofre. As principais utilizações do carvão mineral estão associadas ao consumo em centrais termelétricas e indústrias para geração de calor e cogeração de vapor na produção de eletricidade (ANEEL, 2008).

O gás natural, é composto por uma mistura de gases com predominância do metano (CH₄). A sua utilização encontra-se na indústria como fonte de calor e geração de eletricidade, em automóveis como combustível, além de ser utilizado nos domicílios e edifícios para aquecimento do ambiente e na confeção de alimentos. Quando comparado com os demais combustíveis fósseis, o gás natural possui um custo inferior e uma menor emissão de poluentes (AGN, 2018).

O petróleo é caracterizado como um óleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos e compostos orgânicos de diversas massas moleculares à base de carbono, hidrogénio, oxigénio, enxofre e alguns metais (Carvalho, 2008). Para a sua utilização, é necessário aplicar o processo de refinação para obtenção de derivados e posterior utilização específica (ANEEL, 2008).

O fornecimento mundial de energia provenientes de fontes não renováveis no decorrer das últimas décadas aumentou gradativamente (Figura 1) devido ao crescimento populacional e à industrialização, resultando no esgotamento das reservas e no aumento nos preços dos combustíveis fósseis (Bhuiya *et al.*, 2014). O combustível de maior

utilização como fonte de energia, historicamente, é o petróleo, seguido do carvão mineral e do gás natural.

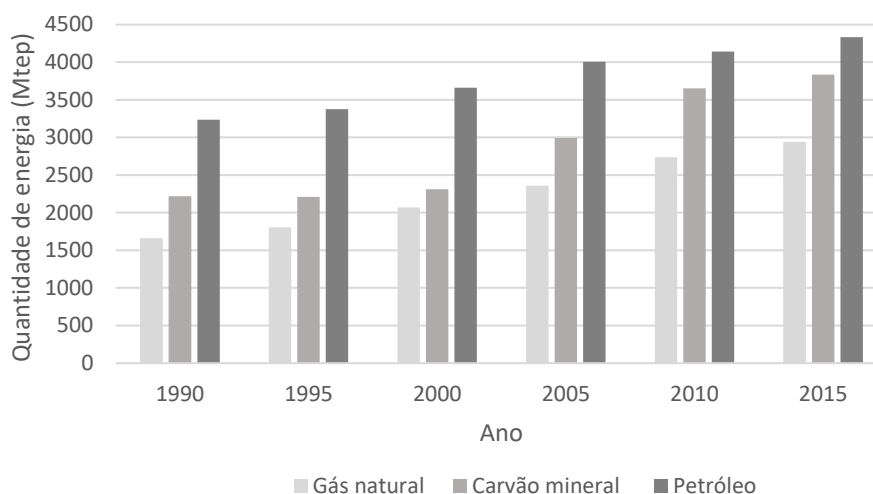


Figura 1 - Fornecimento de energia primária em escala mundial por fontes não renováveis.

Fonte: adaptado de IEA (2018).

Os valores da Fig. 1 estão representados pela unidade de energia conhecida como tonelada equivalente de petróleo (tep). Esta unidade é utilizada para comparar o valor calorífico das diversas formas de energia existentes com o petróleo, baseando-se na quantidade de energia que se obtém com uma tonelada de petróleo padrão.

De forma geral, as aplicações dos combustíveis fósseis são em queimas para obtenção de energia. Durante o processo de combustão, ocorre a liberação de contaminantes na atmosfera que são prejudiciais ao ambiente e à sociedade. Os poluentes e seus respectivos impactos na emissão de partículas ou gases são enumerados a seguir (ANEEL, 2005; ANEEL, 2008; CCDR, 2016):

- **Material particulado (PM):** Conjunto de substâncias minerais ou orgânicas sob a forma líquida ou sólida com dimensão na ordem de micrometros que se encontram em suspensão na atmosfera oriundas da combustão dos combustíveis fósseis. As partículas de pequenas dimensões são capazes de penetrar no sistema respiratório e podem atingir os alvéolos pulmonares e interferir nas trocas gasosas. A exposição permanente a essas partículas contribui para aumentar o risco de doenças respiratórias e cardiovasculares.
- **Monóxido de Carbono (CO):** Provém da queima incompleta dos combustíveis fósseis ou do processo de oxidação dos poluentes orgânicos da atmosfera. O CO

libertado reage com o ozono troposférico (O_3) transformando-se em CO_2 , contribuindo para a potencialização do Efeito Estufa.

- Dióxido de Carbono (CO_2): libertado durante a queima dos combustíveis fósseis sendo o principal responsável pela potencialização do Efeito Estufa.
- Metano (CH_4): Composto de maior abundância no gás natural e disponibilizado para natureza no processo de queimas dos demais combustíveis fósseis. Promove a potencialização do efeito estufa com uma capacidade de impacto 20 vezes maior que o CO_2 .
- Óxidos de azoto (NO_x): produzido a partir da queima dos combustíveis fósseis. Contribui significativamente para a formação de Smog¹, chuvas ácidas e potencialização do Efeito Estufa.
- Dióxido de Enxofre (SO_2): libertado principalmente pela queima do carvão mineral e do subproduto do petróleo denominado Fuelóleo. Em contato com a humidade, o SO_2 transforma-se em ácido sulfúrico (H_2SO_4), potencializando os efeitos negativos da chuva ácida sobre o meio ambiente.

Assim, o sector de transporte é um dos maiores consumidores de energia do mundo, logo após o sector industrial, e depende de combustíveis petroquímicos para seu funcionamento (Dermibas, 2009; Fauzi e Amin, 2013). Com esta situação, iniciou-se a pesquisa de alternativas à gasolina e ao gásóleo para diminuir a dependência das fontes de energias fósseis e a degradação ambiental (Verma e Sharma, 2016).

2.2. GASÓLEO

Na refinação do petróleo separam-se inúmeros derivados a partir da destilação fraccionada. A operação consiste na destilação do óleo bruto numa coluna de fracionamento a temperaturas elevadas com posterior condensação do seu vapor, no qual se formam compostos de diferentes massas moleculares e volatilidades (APETRO, 2018). O ponto de ebulição da substância é diretamente proporcional à sua massa molecular. As substâncias com maior massa molecular apresentam ponto de ebulição mais elevado. A separação é favorecida pela volatilidade: em maiores volatilidades apresenta-se

¹ Smog: Nevoeiro com presença de fumaça constituído por poluentes, principalmente o Dióxido de azoto (NO_2), formada sobre centros urbanos em determinadas condições atmosféricas, ocasionando a diminuição da visibilidade (ANEEL, 2005).

significativas diferenças de constituição entre a fase líquida e de vapor formada facilitando a separação (Maria *et al.*, 2002).

O gasóleo é obtido entre as temperaturas de 250 °C e 350 °C e possui na sua composição uma quantidade variável entre 14 e 20 carbonos. Assim, compostos que apresentem na sua composição um número menor de carbonos, possuirão um menor ponto de ebulição e serão retirados da destilação em etapas superiores à do gasóleo. Compostos com maiores números de carbonos serão retirados por etapas inferiores ao gasóleo, pois apresentam pontos de ebulição mais elevados. A Figura 2 representa uma torre de destilação fraccionada utilizada para a separação dos derivados do petróleo.

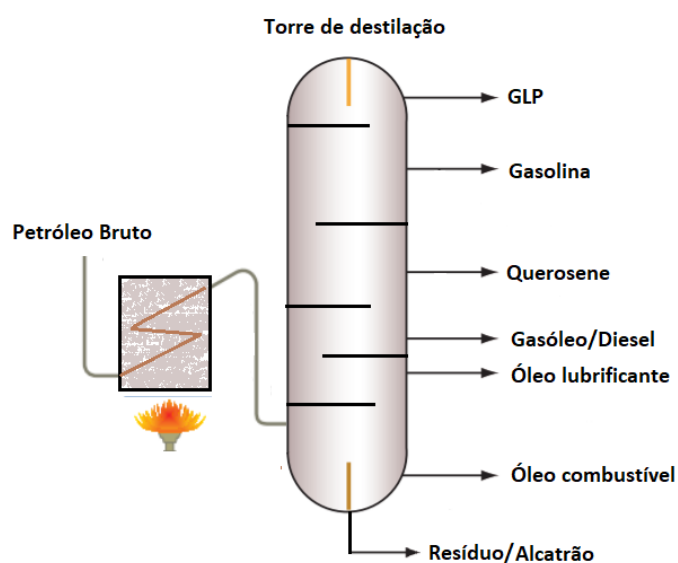
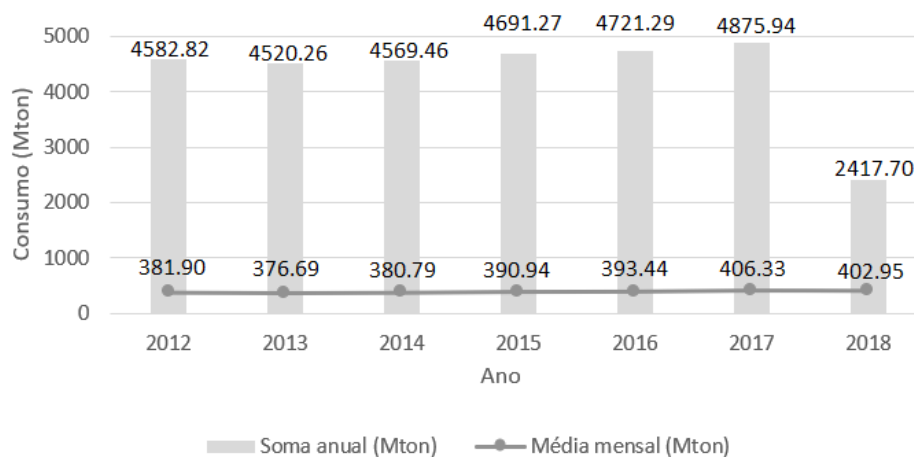


Figura 2 - Modelo de destilação fraccionada do petróleo.
Fonte: adaptado de Maria *et al.* (2002).

O gasóleo, constituído por hidrocarbonetos e menores proporções de azoto, enxofre e oxigênio, é utilizado como combustível em motores do ciclo Diesel, de combustão interna e ignição por compressão, em veículos rodoviários, ferroviários, marítimos e em geradores de eletricidade. Caracteriza-se como um produto de baixa volatilidade, inflamável, límpido, sem presença de impurezas, de nível médio de toxicidade, com odor forte e característico (CNT, 2012; ANP, 2017).

Em Portugal, o consumo de gasóleo aumentou no decorrer dos últimos anos, conforme se representa na Figura 3, que aponta o consumo total anual e a média mensal do consumo de Gasóleo no país, desde 2012 até junho de 2018.



Nota: Dados de 2018 obtidos até ao mês de junho.

Figura 3 - Consumo anual e mensal de gásóleo em Portugal.

Fonte: adaptado de ENMC (2018a).

O aumento no consumo de gásóleo denota a dependência da utilização dos combustíveis fósseis pela sociedade portuguesa. Esta realidade não é diferente de outros países da União Europeia (UE) e do mundo. Assim, a produção de biocombustíveis iniciou-se como alternativa de diminuir a dependência energética de combustíveis não renováveis, reduzir os custos com a importação, gerar aumento das possibilidades de energia disponíveis no país e mitigar os agravantes ambientais (Ambat *et al.*, 2018).

2.3. BIOCMBUSTÍVEIS

O desenvolvimento de fontes renováveis e alternativas de energia ocorre devido a uma dupla crise que está relacionada com a escassez das fontes de combustíveis fósseis e a degradação ambiental. Essas novas fontes devem ser caracterizadas, para um bom desempenho como biodegradáveis, de produção limpa, não tóxicas e em relação ao mercado, possuírem um custo competitivo com as fontes de energia existentes atualmente (Vieira *et al.*, 2014).

Assim, a produção de energia a partir de fontes de energia renováveis intensificou-se com o passar dos anos na UE, diminuindo a dependência das fontes fósseis. A Figura 4 retrata a quota renovável no consumo final bruto de energia na UE e nalguns países pertencentes a essa aliança. Considera-se como consumo final bruto, a soma do consumo apresentado pelo país/região, as perdas durante a distribuição e as perdas durante a transformação da energia.

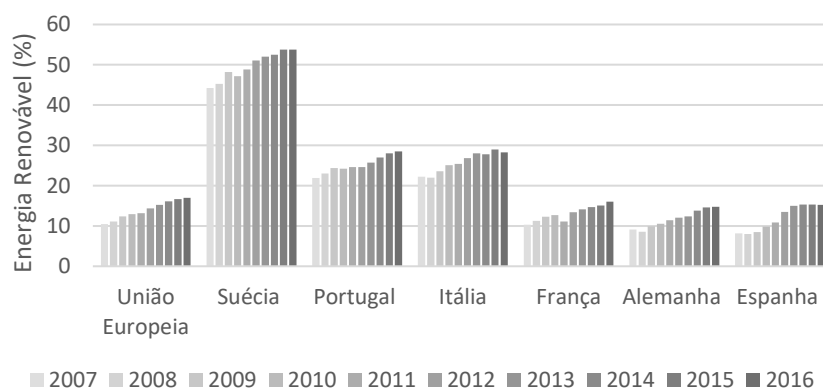


Figura 4 - Quota de energia renovável no consumo final bruto de energia.
Fonte: Eurostat (2018).

Na União Europeia, o 7º Programa Geral de Ação para 2020 em matéria do Ambiente, instituído em 2013, identificou ações prioritárias para um desenvolvimento sustentável para proteger o património natural. As atuações resumem-se em proteger a natureza e aumentar a resiliência ecológica, estimular o crescimento hipocarbónico (baixas emissões de carbono) com o uso eficiente dos recursos naturais e proteger o bem-estar e a saúde humana. Assim, algumas diretivas foram aprovadas estabelecendo metas a serem cumpridas até o ano de 2020.

A UE apresentou um aumento significativo na última década em relação ao uso de energias renováveis no sector dos transportes, porém ainda não o suficientemente desejado. De acordo com a Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, os Estados Membros deverão assegurar até o ano de 2020, um mínimo de 10 % de energia provenientes de fontes renováveis no consumo final de energia nos transportes.

A Figura 5 ilustra a situação de alguns países da UE perante o estabelecido pela Diretiva 2009/28/CE nos últimos anos e a evolução temporal da produção de energias renováveis.

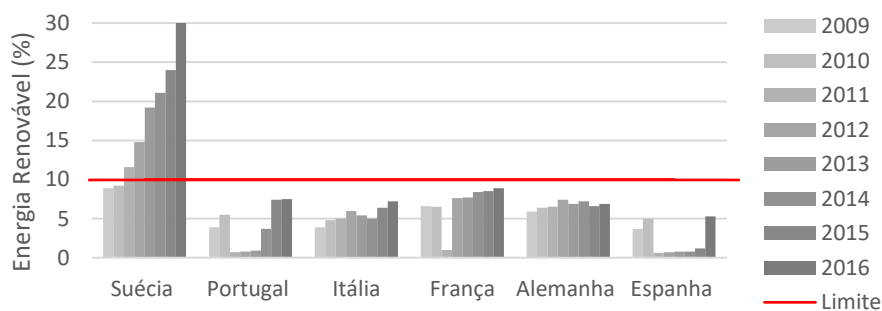


Figura 5 - Quota de energia renovável no transporte.
Fonte: Eurostat (2018).

De acordo com o Decreto de Lei nº 117/2010, de 25 de outubro, instituído em Portugal, entende-se por biocombustíveis todos os combustíveis líquidos ou gasosos originados de uma biomassa renovável utilizados em transportes. De acordo com a ANP (2018), tais combustíveis podem substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil em motores a combustão ou noutra geração de energia.

Os biocombustíveis possuem classificações de acordo com a origem da biomassa utilizada. Os biocombustíveis de Primeira Geração estão relacionados com a produção de energia a partir das mesmas matérias-primas destinadas ao sector alimentício (eg. soja e milho). Os biocombustíveis de Segunda Geração são obtidos por óleos vegetais não comestíveis (eg. jatropha, mamona, semente de algodão) ou materiais residuais (eg. óleo alimentar usado, gorduras animais e resíduos florestais). Os biocombustíveis de Terceira Geração são provenientes de algas e microalgas (Gabriel, 2015; Gomes e Sampaio, 2017).

Deste modo, alguns exemplos de biocombustíveis citados pelo Decreto de Lei nº 117/2010, de 25 de outubro, são o bioetanol (etanol produzido a partir de biomassa), biogás (gás combustível produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos) e o biodiesel (éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, com qualidade de gasóleo para utilização como combustíveis).

Apesar de serem produzidos por fontes renováveis de energia, os biocombustíveis durante a sua queima emitem poluentes atmosféricos. No entanto, algumas ações integram de forma positiva no ciclo do carbono, suavizam a intensificação do Efeito Estufa e mitigam as ações climáticas. Entre elas, as espécies vegetais produzidas como matéria-prima para esses combustíveis absorvem o CO₂ durante o seu desenvolvimento e neutralizam as emissões da queima. Outra alternativa, é a utilização de biocombustíveis em misturas com os combustíveis fósseis que resulta em queimas com menores emissões (Silva, 2014).

Contudo, existe uma dependência histórica e atual da sociedade humana para sua expansão e desenvolvimento com os combustíveis fósseis, que promove a escassez das reservas, aumento nos preços e contribuição para o aquecimento global. Em contrapartida, as fontes renováveis de energia surgem como forma de satisfazer as necessidades crescentes de energia da humanidade com caráter alternativo, ecologicamente sustentável, eficientes, rentáveis e com menor emissão de poluentes (Banković-Ilić *et al.*, 2014; Bhuiya *et al.*, 2014)

3. BIODIESEL

3.1. BIODIESEL COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

De acordo com o Decreto de Lei nº 152-c/2017, instituído em Portugal, o biodiesel é um biocombustível formado por FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos) produzidos a partir de óleos vegetais ou animais com a qualidade de combustível para motores diesel. Este biocombustível de combustão interna com ignição por compressão é capaz de substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil com a mesma finalidade (Casa civil do Brasil, 2005).

De acordo com a revisão estatística apresentada pela *British Petroleum* – BP (2018), as indústrias de biodiesel na América e Europa têm apresentado um elevado e significativo crescimento na produção deste biocombustível. De acordo com os dados apresentados na Figura 6, a Europa domina a produção de biodiesel e apresentou uma grande evolução no decorrer da última década.

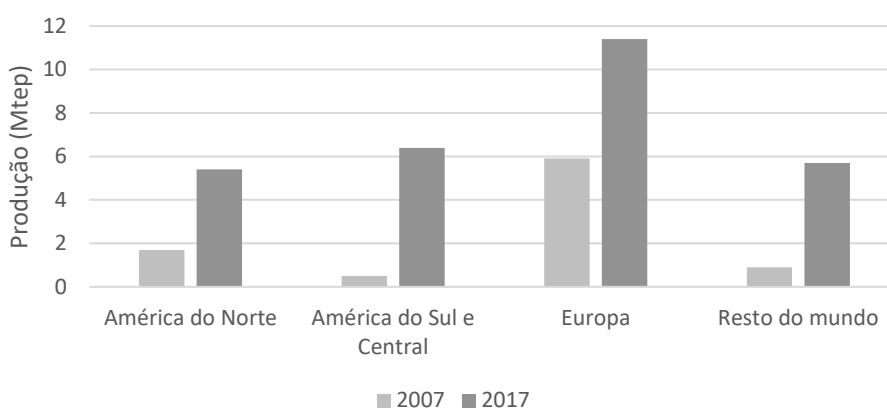


Figura 6 - Produção mundial de biodiesel nos anos 2007 e 2017.

Fonte: British Petroleum (2018).

Assim, a produção de biodiesel apresenta benefícios para o ambiente, economia, sociedade e para o sector dos transportes. A sua utilização, ocasiona um amplo conjunto de vantagens técnicas e de segurança quando comparados com o gasóleo.

Em relação às questões ambientais, o biodiesel apresenta biodegradabilidade, baixa toxicidade e maior eficiência na combustão, que ocasiona melhorias na qualidade do ar

pela redução nas emissões da maioria dos Gases do Efeito Estufa² (GEE). A produção de biodiesel de primeira geração estimula o potencial sequestro de carbono pelo consumo de CO₂ no cultivo de oleaginosas (Demirbas, 2009a). No caso de um biodiesel de segunda geração, é possível o encaminhamento de substâncias poluidoras como a gordura animal e o óleo alimentar usado, para um descarte correto, ajudando no prolongamento da vida útil dos aterros sanitários e facilitando o tratamento das águas residuais nas Estações de Tratamento de Águas Residuais - ETAR (Silva, 2009; Mendes, 2015).

Segundo Zortea (2015), a produção de biodiesel diminui a dependência do petróleo e da importação de energia. Isto, porque possibilita a diversificação da matriz energética nacional e uma maior segurança energética ao país, bem como potencia a exportação do biocombustível. É uma alternativa de grande valia para Portugal, por exemplo, que não possui reservas de combustíveis fósseis (Mendes, 2015).

A geração de emprego e conseqüentemente a renda para os sectores da agricultura e da indústria são grandes benefícios sociais que proporciona a produção do biodiesel. Além disso, o investimento em tecnologias e inovação são grandes estratégias para a produção do biocombustível, que possibilita um aumento do desenvolvimento local e regional (Demirbas, 2009a). A diminuição das emissões de gases e partículas para a atmosfera contribui positivamente para a saúde da população, diminuindo os efeitos negativos dos poluentes sobre as doenças respiratórias e cardiovasculares (Braga *et al.*, 2001).

Segundo Knothe e Steidley (2005), o biodiesel apresenta um aumento da lubricidade do motor favorecendo o funcionamento e a redução do desgaste mecânico durante a sua utilização. Além disso, devido ao seu ponto de fulgor, representa um transporte e armazenamento mais seguros devido ao baixo risco de explosão (Zuniga *et al.*, 2011).

No entanto, o biodiesel apresenta também algumas desvantagens quando comparado com o gasóleo. O custo do biodiesel é comparativamente maior ao diesel de origem fóssil e o fator com maior peso no custo final são as matérias-primas utilizadas para sua produção. Além disso, a competitividade agrícola pode ocasionar um aumento nos preços dos

² Segundo o Portal do Estado do Ambiente - Rea (2018), são considerados GEE: Dióxido de carbono (CO₂), Metano (CH₄), Óxido nitroso (N₂O), Hidrofluorcarbonetos (HFCs), Perfluorcarbonetos (PFCs), Hexafluoreto de enxofre (SF₆) e Trifluoreto de azoto (NF₃). São ainda considerados GEE indiretos: Monóxido de carbono (CO), Dióxido de enxofre (SO₂), Óxidos de azoto (NO_x) e Compostos orgânicos voláteis (COVs).

alimentos quando destinados a um combustível de primeira geração e prejudicar a biodiversidade pela invasão para cultivo em áreas florestais (Carvalho e Ribeiro, 2012; Mendes, 2015).

Durante a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, a geração da glicerina em grandes volumes é uma desvantagem considerável. Este subproduto, em termos comercializáveis, possui valor de venda reduzido e conseqüentemente um retorno financeiro baixo para o custo total de produção.

Quando conservado a baixas temperaturas, poderá ocorrer a cristalização do líquido e resultar no aumento da viscosidade. O armazenamento por longos períodos não é indicado devido a degradabilidade do composto. E apesar de ser uma fonte renovável, o biodiesel apresenta emissões de NO_x ligeiramente maiores (Demirbas, 2008).

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel possui uma ampla diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para sua produção, como as plantas oleaginosas (comestíveis ou não), óleo alimentar usado, gorduras animais, óleos de algas e microalgas, conforme pode ser visualizado na Tabela 1. A grande diferença apresentada entre estas matérias-primas é o custo de produção e suas propriedades físico-químicas, assim como as do biodiesel produzido. Esses fatores influenciam na tecnologia aplicada em todo o processo, no rendimento das conversões e na qualidade do produto final (Ramos *et al.*, 2016).

Tabela 1 - Principais matérias-primas para a produção de biodiesel.

Óleos comestíveis	Óleos não comestíveis	Gordura animal	Outras fontes
Soja	Jatropha curcas	Banha de porco	Algas
Colza	Mahua (Madhuca indica)	Sebo bovino	Microalgas
Farelo de arroz	Pongamia pinnata	Óleo de peixe	Bactérias
Cevada	Camelina sativa	Gordura de ave	
Trigo	Semente de algodão		
Milho	Cumaru		
Coco	Karanja ou konge		
Canola	Moringa oleífera		
Palma	Semente de tabaco		
Amendoim	Pó de café usado		
Girassol	Óleo alimentar usado		

Fonte: adaptado de Atabani *et al.* (2012); Verma e Sharma (2016).

A viabilidade da escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel está relacionada com o baixo custo de aquisição e a grande escala de produção. O preço da mesma pode variar entre 70 a 95 % do custo total de produção e sua disponibilidade é dependente do clima regional, localização geográfica, condições do solo e as práticas agrícolas (Atabani *et al.*, 2012; Ullah *et al.*, 2015).

Na utilização dos óleos comestíveis, é dispensável a operação de pré-tratamento para a produção de biodiesel, porém possui um alto custo de compra relacionado com a procura como fonte de alimento e conseqüentemente a competição com o mercado alimentício em relação às áreas de cultivo (Roman, 2018; Verma e Sharma, 2016).

Os óleos vegetais não comestíveis não geram conflitos com o sector alimentício, pois possuem na sua composição substâncias com potencial tóxico para a saúde humana e podem ser facilmente cultivadas em áreas impróprias para as culturas alimentares. Em relação à sua obtenção, apresentam um custo inferior quando comparado com as culturas comestíveis. Em contrapartida, o alto índice de ácidos gordos livres (AGL) pode dificultar o processo para obtenção de biodiesel (Bhuiya, 2014; Atabani *et al.*, 2012).

As gorduras animais destinadas para a produção do biodiesel é um resíduo abundante oriundo de instalações de processamento de alimentos no qual se geram grandes quantidades dessa fonte de lipídios. A sua utilização como matéria-prima possui um custo bem reduzido, visto que, evita a necessidade de descarte no meio ambiente. Por outro lado, são necessárias técnicas mais complexas no processo produtivo devido ao alto teor de ácidos gordos livres presentes (Adewale *et al.*, 2015; Banković-Ilić *et al.*, 2014).

O óleo alimentar usado (OAU) é obtido após os óleos vegetais comestíveis serem utilizados para confeção de alimentos e não serem utilizados para outras finalidades. A utilização dos OAU é uma alternativa potencial para diminuir ainda mais o custo de produção do biodiesel, com um preço de compra muito baixo ou nulo. As dificuldades apresentadas para a utilização desse tipo de óleo é a presença de impurezas, humidade e os grandes índices de ácidos gordos livres (Yaakob *et al.*, 2013; Ullah *et al.*, 2015).

As microalgas quando cultivadas em condições propícias apresentam elevadas taxas de crescimento e um alto teor de óleo. O seu desenvolvimento não compete com a produção de alimentos ou áreas florestais e podem ser produzidas em águas residuárias. O CO₂ requerido para as suas funções pode ser obtido a partir dos gases de combustão do

biocombustível. No entanto, o processo de produção de biomassa em elevadas quantidades e o processo de extração do óleo devem possuir um custo baixo (Chisti, 2007; Gouveia *et al.*, 2018).

Em Portugal, as matérias-primas mais utilizadas são: o OAU, a Colza e a Soja, que contém parcelas de produção nacional e compra por importação. A Figura 7 ilustra a percentagem de cada uma delas utilizadas para a produção de biodiesel em Portugal para o ano de 2017.

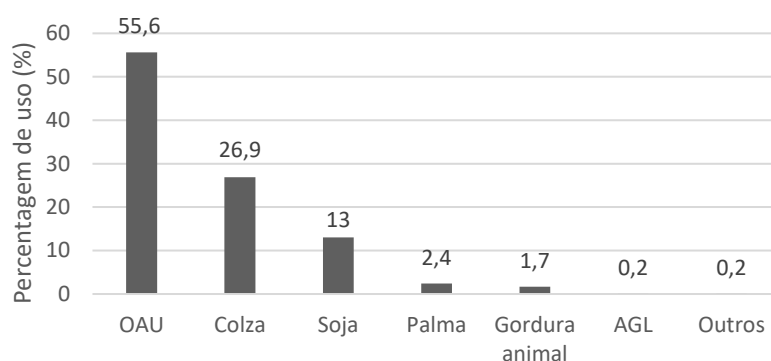


Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel em Portugal em 2017.
Fonte: adaptado de ENMC (2018b).

Cada matéria-prima possui um conteúdo de óleo passível de extração e um rendimento por área. A Tabela 2 demonstra a estimativa desses parâmetros para diversas matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Tabela 2 - Estimativa do conteúdo de óleo e produtividade para diferentes matérias-primas.

Comestíveis	Conteúdo de óleo	Rendimento de óleo
	(%)	(L/ha/ano)
Soja	15-20	446
Colza	38-46	1190
Farelo de arroz	15-23	823
Oliva	45-70	1059
Milho	48	172
Canola	45-45	-
Palma	30-60	5950
Amendoim	45-55	1059
Girassol	25-35	952
Não comestíveis		
Jatropha curcas	30-40	1892
Pongamia pinnata	27-39	225-2250 (kg/há)
Semente de algodão	18-25	325
Moringa oleifera	40	-
Microalgas	30-70	58700-136900

Fonte: adaptado de Ambat *et al.* (2018); Atabani *et al.* (2012).

Cada óleo extraído, possui uma composição química particular de ácidos gordos constituintes (C_{xx}:_y), dependendo de sua origem. As variações desses compostos estão relacionadas com o número de carbonos na cadeia (xx) e a presença de insaturação (y). A Tabela 3, mostra a composição de ácidos gordos presentes em diferentes óleos passíveis para a produção de biodiesel.

Os principais ácidos gordos destacados são: o ácido láurico (C₁₂:₀), ácido mirístico (C₁₄:₀), ácido palmítico (C₁₆:₀), ácido palmitoleico (C₁₆:₁), ácido esteárico (C₁₈:₀), ácido oleico (C₁₈:₁), ácido linoleico (C₁₈:₂), ácido α -linoleico ou γ -linoleico (C₁₈:₃), ácido araquídico (C₂₀:₀), ácido gadoleico (C₂₀:₁) e o ácido behénico (C₂₂:₀).

Tabela 3 - Distribuição dos Ácidos Gordos em diferentes matérias-primas de biodiesel (% wt.).

ID	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
Saturação	Saturado	Saturado	Saturado	Insaturado	Saturado	Insaturado	Insaturado	Insaturado	Saturado	Insaturado	Saturado
Comestíveis											
Soja	-	-	6-10.5	0.35-2	2-5	16.5-30	50-60	5-11	-	-	-
Colza	-	-	3.49-4	-	0.55-2.3	62-77.8	14.1-32	1.8-8.23	-	-	-
Farelo de arroz	-	0.5	18.8-19.1	-	2.4-2.55	40.4-43.1	33.2-36.1	0.6-2	0.7	-	-
Oliva	-	9.7-10	0.46	1.74-3	72-85	5.8-12	0-1	-	-	-	-
Milho	-	-	11.9	-	2.0	24.9	33.65	-	-	-	-
Coco	45-53	16-21	7-10	-	1.65-4	5-10	1-2.5	-	-	-	-
Canola	-	-	4.37	-	2	61.6	20.38	8.47	0.665	1.35	0.33
Palma	0.2-0.9	0.5-2	37.80-48	0.15-0.4	2.7-6	36-44	9-12.20	0.17-0.53	0.06-0.11	0.33	-
Amendoim	-	-	8-9	-	2-3	50-65	20-30	0.54	1.05	2.16	2.74
Girassol	-	-	5-10.58	-	2-6	15-40	30-73.73	3-8.19	-	-	-
Não comestíveis											
Jatropha curcas	-	0.1-15.3	14.1-14.62	0.5-1.47	6.8-7.36	34.3-46.8	14.1-36	0-0.3	0.2-0.3	3.6	-
Pongamia pinnata	-	11.65	3.7-7.9	-	2.4-8.9	44.5-71.3	10.8-18.3	0.1-3.5	2.2-4.7	-	-
Semente de algodão	-	-	22.96-28.33	-	0.8-1.3	13.27-18.3	59.13	0.2	-	-	-
Moringa oleifera	-	-	6.5	2	6	72.2	1	-	4	2	-
Gordura animal											
Banha de porco	-	1.7	23.2	27	10.4	42.8	19.1	64.7	-	-	-
Sebo bovino	-	23.3	19.3	-	42.4	2.9	0.9	2.9	-	-	-
Gordura de ave	-	0.5-3.1	19.82-24	5.8	3.06-5.8	37.62-38.2	23.8	1.9	-	-	-
Outras fontes											
Microalgas	-	12-15	10-20	-	-	-	-	-	-	-	-
Óleo alimentar usado	-	0.19	4.1-26.5	0.8-2.4	1.4-10.9	21.2-44.7	32.8-55.2	0.2-5.9	0.55-2.30	3.6	0.65

Fonte: adaptado de Ambat *et al.* (2018), Banković-Ilić *et al.* (2014), Sajjadi *et al.* (2016); Verma e Sharma (2016).

3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

As propriedades físico-químicas do biodiesel possuem uma pequena variação de acordo com a matéria-prima utilizada na sua produção. A Tabela 4 apresenta uma comparação das propriedades físico-químicas do biodiesel com as do diesel de origem fóssil.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas médias e mais comuns do biodiesel e diesel.

Propriedade	Unidade	Diesel	Biodiesel
Densidade (a 15°C)	g/cm ³	0.838-0.872	0.852-0.922
Viscosidade cinética (a 40°C)	mm ² /s	2.5-5.7	2.2-17.14
Ponto de fulgor	°C	50-98	70-241
Número de Cetano	-	45-55	37.55-76.74
Poder calorífico	MJ/Kg	42-45.9	34.4-45.2

Fonte: adaptado de Sajjadi *et al.* (2016).

Para Portugal, a composição e as propriedades devem obedecer à EN 14214/2008. Algumas destas propriedades estabelecidas na norma são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Algumas especificações para o biodiesel de acordo com a norma EN14214/2008.

Especificação	Unidade	Valores limites	
		Mínimo	Máximo
Conteúdo de Ester	% (m/m)	96.5	-
Densidade (a 15°C)	g/cm ³	0.86	0.9
Viscosidade cinética (a 40°C)	mm ² /s	3.5	5.0
Ponto de fulgor	°C	101	-
Número de Cetano	-	51	-
Acidez	mgKOH/g	-	0.50

Fonte: EN14214 (2008).

O estudo destas propriedades permite a monitorização da qualidade da queima e das emissões, o desempenho do motor e a segurança no transporte e no manuseamento do biocombustível. Os próximos parágrafos descrevem as propriedades físico-químicas presentes na Tabela 4 e suas principais correlações com a utilização dos combustíveis nos motores diesel.

A densidade, quantidade de massa por volume de combustível, influencia na alimentação do motor. A injeção ocorre com volume constante de combustível, quando em densidades elevadas, a mistura ar/combustível na combustão possui maior massa de óleo para a queima e provoca a combustão incompleta. Com baixas densidades, a mistura ar/combustível apresenta-se com maiores concentrações de ar, podendo causar perda de potência do motor e aumento do consumo de combustível (Zuniga *et al.*, 2011).

A viscosidade de um combustível é representada pela resistência do fluido ao escoamento e está diretamente relacionada com o funcionamento do sistema de injeção e na eficiência da combustão. Quanto maior for a viscosidade apresentada pelo óleo, menor é a eficiência do sistema de injeção, menor a área superficial das gotículas introduzidas na combustão, menor a evaporação do combustível e conseqüentemente uma queima incompleta (Lôbo *et al.*, 2009).

O ponto de fulgor descreve a menor temperatura em que o combustível liberta vapores sujeitos a propagar uma chama, pela mistura inflamável com o ar, a partir de uma fonte de ignição. Quanto maior for o ponto de fulgor, mais seguro será o manuseamento, o transporte e o armazenamento do combustível (Zuniga *et al.*, 2011).

O número de cetano representa a qualidade da ignição, o tempo entre o início da injeção do combustível e o início da combustão. Um maior número de cetano representa uma ignição rápida seguida de uma combustão suave e completa. Essa propriedade está relacionada com o comprimento da cadeia (diretamente proporcional) e a presença de insaturação (inversamente proporcional). Valores muito elevados podem impedir o tempo de mistura ar/combustível e provocar a queima incompleta, valores muito baixos podem representar falhas no funcionamento do motor (Lôbo *et al.*, 2009; Zuniga *et al.*, 2011).

O poder calorífico estabelece a quantidade de energia que está disponível no combustível. Quanto maior o poder calorífico maior é a energia do combustível (Lôbo *et al.*, 2009).

Assim, com a comparação das propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 4, pode-se perceber que o biodiesel apresenta uma densidade moderadamente superior, um ponto de fulgor elevado e um número de cetano maior quando comparado ao diesel, sendo vantagens para o biocombustível. Porém, o poder calorífico apresentado pelo biocombustível é ligeiramente inferior e a viscosidade maior que a do diesel, o que requer uma atenção sobre esses parâmetros para estar de acordo com as especificações (Tabela 5).

3.4. MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Existem diversos processos para obtenção de biodiesel, os mais comuns são a esterificação e a transesterificação. Em ambos os casos, são necessários lipídios e um álcool na presença de um catalisador para a obtenção de monoésteres.

As matérias-primas para a produção de biodiesel são variadas e existem diferenças nas proporções de lipídios que constituem os óleos/gorduras. Os óleos e gorduras possuem na sua composição triglicerídeos e componentes de menores estruturas como os Ácidos Gordos Livres (AGL). Os triglicerídeos são ésteres de glicerol com três cadeias alifáticas de comprimento variável entre 12 e 24 carbonos. Os AGL são constituídos por ácidos carboxílicos que variam no número de carbono e no grau de saturação (Narasimharao *et al.*, 2007).

Para a reação, diferentes tipos de álcoois podem ser utilizados, entretanto o metanol e o etanol são os mais comuns. A escolha adequada depende do custo do reagente e da disponibilidade industrial. O álcool em excesso é usado para manter o equilíbrio químico em direção ao produto devido à natureza reversível da reação (Borges e Diaz, 2012; Singh e Singhi, 2010).

3.4.1. Esterificação

A esterificação é a reação química entre ácidos gordos (ácidos carboxílicos) com um álcool na presença de um catalisador para a produção de biodiesel (ésteres) e água – Figura 8.

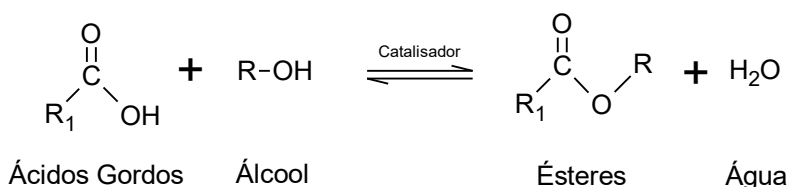


Figura 8 - Reação de esterificação.
Fonte: adaptado de Borges e Diaz (2012).

O mecanismo da reação de esterificação ocorre pela substituição nucleofílica do grupo acila (Figura 9). O catalisador ácido realiza uma protonização do meio reacional (1), protona o átomo de oxigênio do grupo carbonilo (2) e deixa o ácido carboxílico mais reativo e propenso ao ataque nucleofílico do álcool (3) pela quebra da ligação π existente (4), formando-se um intermediário tetraédrico. Posteriormente, um próton de álcool transfere-se para um hidroxilo (5). Assim, o electrão presente no outro hidroxilo reconstrói a ligação π C-O (6), elimina a molécula de água (7) e forma um éster protonado (8). Por fim, a perda de um próton origina o éster (9) e regenera o catalisador (1) (Cavalcante *et al.*, 2015).

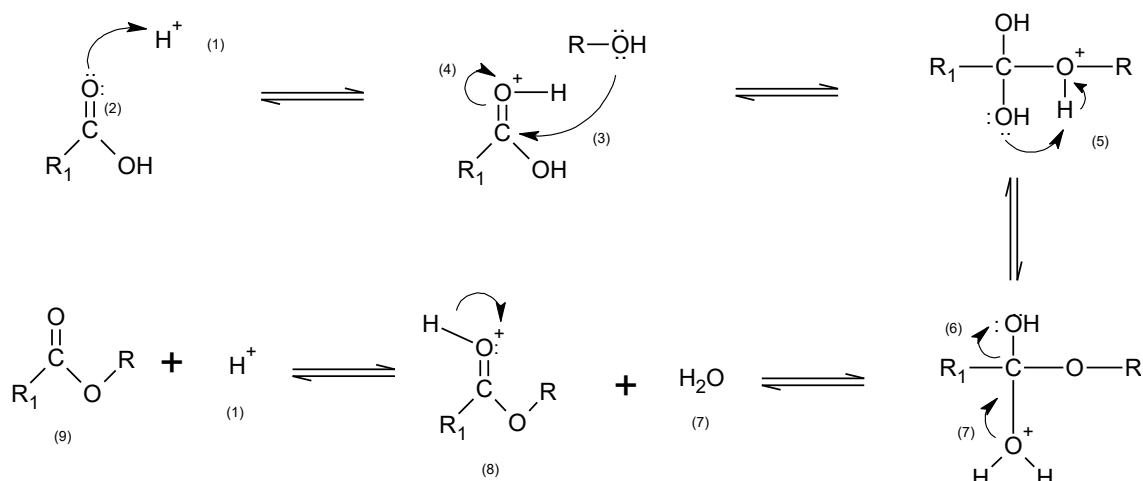


Figura 9 - Mecanismos da reação de esterificação.
Fonte: adaptado de Cavalcante *et al.* (2015).

3.4.2. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos (éster) e álcool na presença de um catalisador que resulta na produção de biodiesel (ésteres) e glicerol (subproduto). Pela estequiometria, são necessários 3 mol de álcool para 1 mol de triglicerídeo para gerar 1 mol de glicerol e 3 mol de ésteres (ver Figura 10). O método consiste na sequência de três reações reversíveis consecutivas, onde os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, seguidos da conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e da conversão dos monoglicerídeos em glicerol, produzindo um éster em cada etapa da reação, como se representa na Figura 11 (Borges e Diaz, 2012).

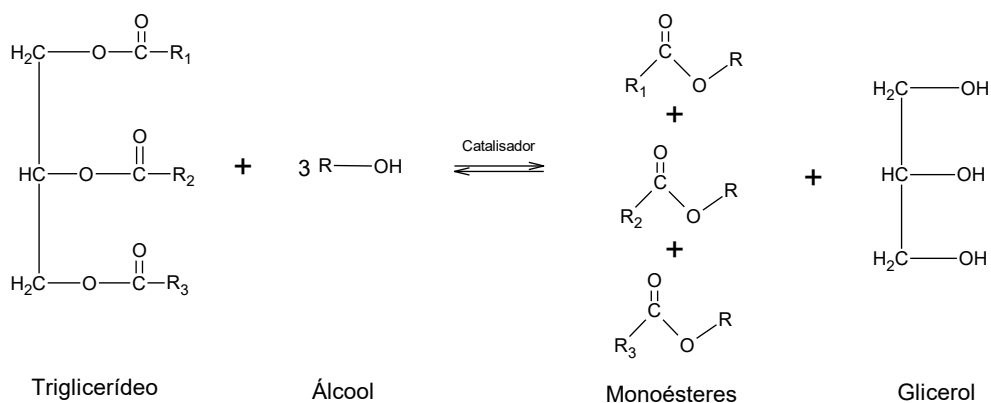


Figura 10 - Reação de transesterificação.
Fonte: adaptado de Narasimharao *et al.* (2007).

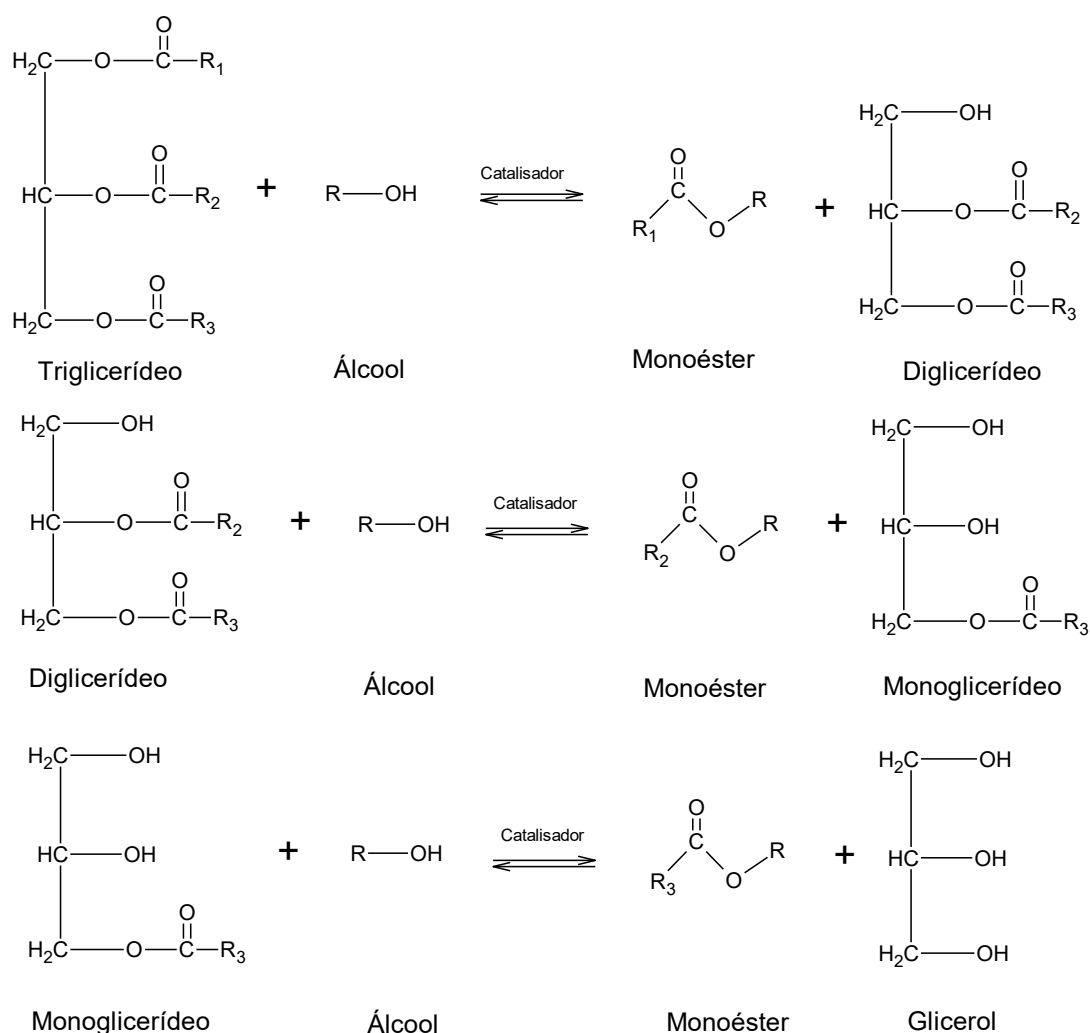


Figura 11 - Etapas da reação de transesterificação.
Fonte: adaptado de Borges e Diaz (2012).

O mecanismo para a reação de transesterificação com catálise básica (Figura 12) inicia-se na reação entre o álcool e o catalisador formando um alcóxido desprotonado (i). O alcóxido nucleofílico ataca o grupo carbonilo do lipídio (1) e forma um intermediário tetraédrico (ii) pela quebra da ligação π C-O (2). O rearranjo é realizado pela molécula na reconstituição da ligação π (3) com a eliminação de um novo alcóxido desprotonado e resultando na formação de um éster. A água e o alcóxido formados pelas etapas anteriores reagem e formam um diglicerídeos e um novo íão hidróxido desprotonado (Meneghetti *et al.*, 2013). O mecanismo de reação repete-se até à formação do glicerol.

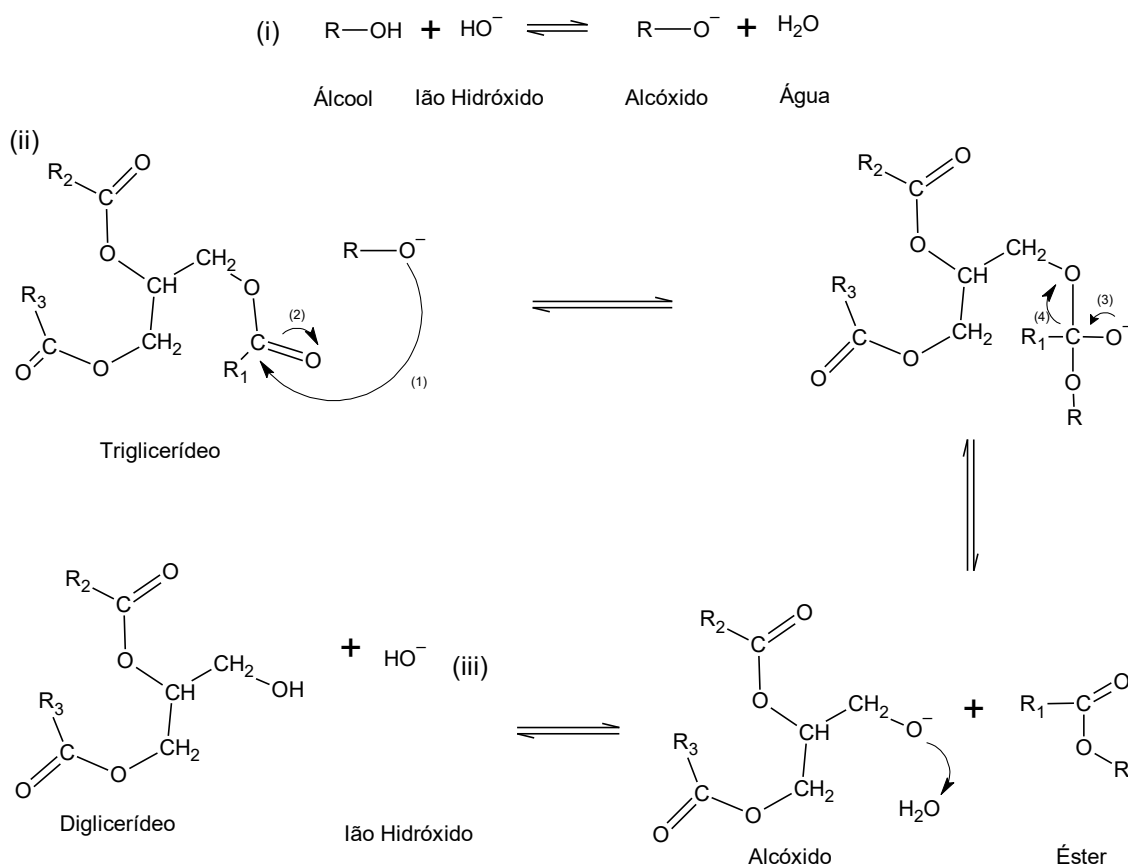


Figura 12 - Mecanismo da reação de transesterificação para catalisador básico.
Fonte: Meneghetti *et al.* (2013).

O mecanismo para a reação de transesterificação com catálise ácida (Figura 13) ocorre com a protonação do oxigênio do grupo carbonilo (1) e deixa a cadeia propensa ao ataque nucleofílico do álcool (2) pela quebra da ligação π existente (3) formando-se um intermediário tetraédrico. Posteriormente, um próton do álcool (4) transfere-se para o oxigênio ligado ao carbono do carbonilo e ao carbono da cadeia do triglicerídeo (5). Assim, um glicerol é eliminado (6) para formar um éster protonado devido a reconstrução da ligação π no hidroxilo (7). Por fim, a perda de um próton origina o éster (8) e regenera o catalisador (Narasimharao *et al.*, 2007; Meneghetti *et al.*, 2013). Por processos semelhantes serão formados os monoglicerídeos e o glicerol.

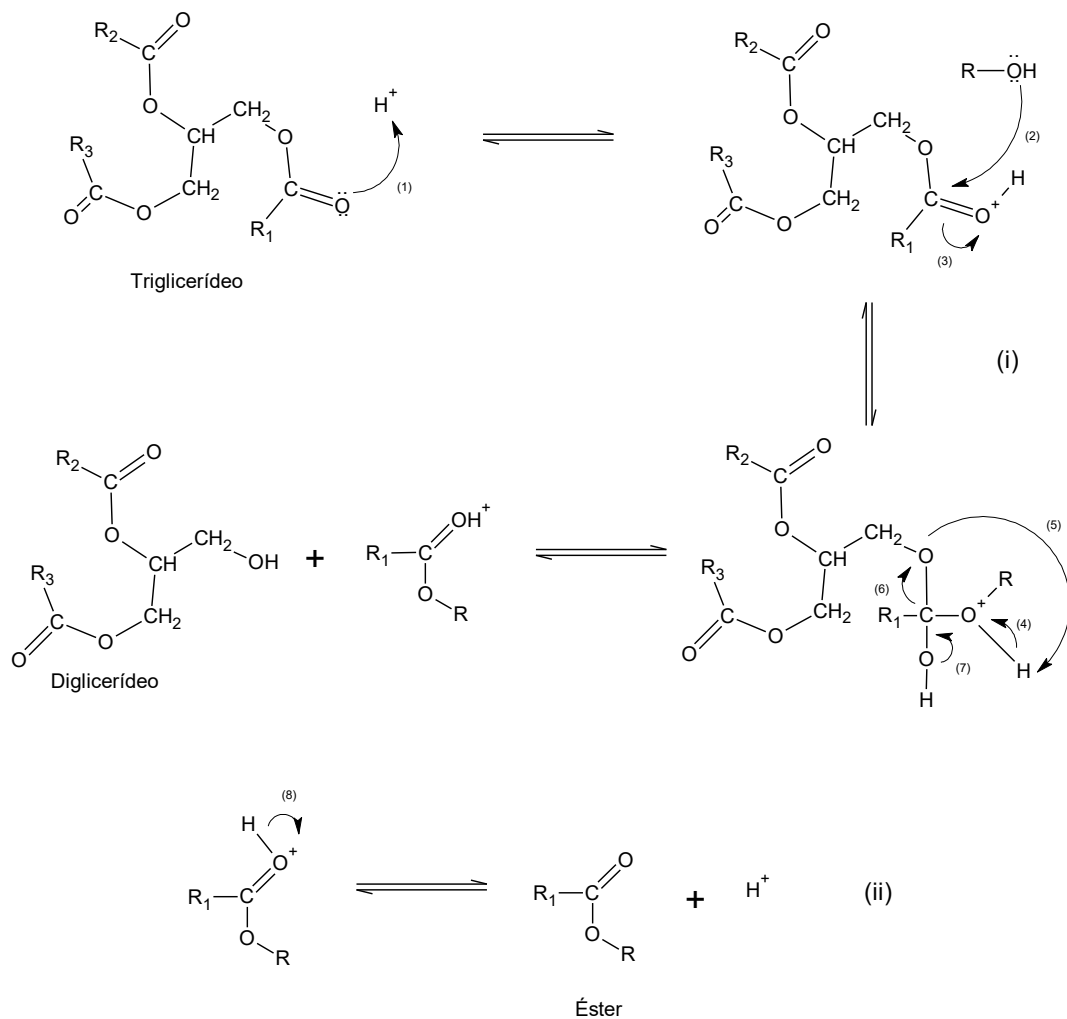


Figura 13 - Mecanismo da reação de transesterificação para catalisador ácido.
Fonte: Meneghetti *et al.* (2013).

3.4.3. Catalisadores

Os catalisadores possuem a capacidade de aumentar a velocidade da reação sem serem consumidos no processo, não interferir no equilíbrio químico e possibilitarem um caminho de reação com energia de ativação mais baixa (Atkins e Jones, 2012).

Os catalisadores podem ser divididos em homogêneos, presente na mesma fase e estado físico que a reação ocorre, ou em heterogêneos, operando numa fase diferente em que a reação acontece (Atkins e Jones, 2012). Ambos os tipos de catalisadores podem ser classificados como ácidos e básicos.

Podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos ácidos: óxidos de metal sulfatado, heteropoliácidos e resinas de troca iônica ácida. Como exemplos de catalisadores

heterogêneos básicos tem-se o óxido de zinco, óxido de cálcio e o óxido de estrôncio. Os principais catalisadores homogêneos ácidos são o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido sulfônico e ácido fosfórico e os catalisadores homogêneos básicos mais usais são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (Yaabok *et al.*, 2013).

Para a reação de esterificação, os catalisadores homogêneos ácidos como o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o ácido clorídrico (HCl) são os mais utilizados em casos de óleos com elevados conteúdos de AGL (Zabeti *et al.*, 2007). A utilização destes catalisadores ácidos possui um custo baixo, porém é arriscada devido serem substâncias perigosas e apresentarem ações corrosivas e problemas relacionados com o seu armazenamento. No final da reação, os catalisadores ácidos para serem removidos precisam de ser neutralizados por uma lavagem aquosa alcalina (Borges e Diaz, 2012; Cavalcante *et al.*, 2015). Em reações com catalisadores ácidos, os tempos de reação são longos, são necessárias temperaturas elevadas e requerem uma excessiva quantidade de álcool para manter o equilíbrio da reação para a formação do produto (Banković-Ilić *et al.*, 2014).

Para a reação de transesterificação, os catalisadores homogêneos básicos e ácidos podem ser utilizados, porém, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (KOH) são os mais utilizados industrialmente. Em comparação com os catalisadores ácidos, os alcalinos apresentam reações mais rápidas, maiores eficiências catalíticas, menor custo e não é necessário temperaturas elevadas para que ocorra a reação (Yaakob *et al.*, 2013).

Na utilização de catalisadores básicos na transesterificação, deve-se garantir o uso de matérias-primas de melhor qualidade, com baixo teor de AGL. A presença desses compostos conduz a reação de saponificação com o catalisador alcalino (formação de sabão), perda do catalisador, redução da produtividade de éster dificultando a separação do biodiesel e da glicerina na etapa de purificação. Do mesmo modo, uma transesterificação alcalina em presença de água (procedente da matéria-prima ou como produto da esterificação) pode conduzir a saponificação (Meneghetti *et al.*, 2013).

Uma alternativa para os catalisadores químicos é a utilização de enzimas. A sua utilização não possibilita a ocorrência da saponificação e não exige quantidades altas de álcool. Todavia, o custo de obtenção é elevado e a fácil desativação das lipases pelo metanol são complicações que tornam o uso industrial moroso (Adewale *et al.*, 2015; Helwani *et al.*, 2009).

Atualmente, o uso de Líquidos Iônicos como catalisadores das reações de esterificação e transesterificação são considerados uma alternativa limpa e promissora aos catalisadores convencionais (Ullah *et al.*, 2015).

3.4.4. Parâmetros do processo

O processo mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação (Yaakob, *et al.*, 2013). Alguns parâmetros influenciam o rendimento de biodiesel durante este processo, como o tipo e concentração do catalisador, razão molar óleo/álcool, tempo de reação e temperatura de reação.

A escolha do tipo de catalisador irá depender das vantagens e desvantagens apresentadas no capítulo 3.4.3. As concentrações utilizadas no processo variam entre 0.4 e 2%wt. do óleo (Meher *et al.*, 2006).

A razão molar óleo/álcool é um dos parâmetros mais importantes para a reação. Devido à reversibilidade da reação, o álcool em excesso é de extrema importância para que o sentido da reação aconteça como desejado (Verma e Sharma, 2016).

O tempo de reação influencia a formação dos ésteres, onde maiores tempos de reação potencializam um aumento no rendimento (Meher *et al.*, 2006).

A temperatura da reação está relacionada com o tempo de reação e rendimento de biodiesel. Temperaturas próximas do ponto de ebulição do álcool apresentam bons resultados de rendimento (Yaakob *et al.*, 2013). O aumento da temperatura possibilita o aumento da velocidade de reação e maiores rendimentos de acordo com as propriedades físicas e químicas do óleo. A separação de fases após a reação torna-se mais fácil com o aumento da temperatura de reação (Verma e Sharma, 2016).

4. LÍQUIDOS IÔNICOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LI) são considerados sais constituídos por íons que apresentam pontos de fusão abaixo de 100 °C. Na sua composição química, apresentam um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Os cátions possuem frequentemente um anel aromático com moléculas de azoto ou fósforo que dispersam carga positiva com uma cadeia linear alquila. Os ânions têm simetria na sua estrutura molecular e apresentam uma carga negativa nos seis ou quatro átomos ligados no átomo central (Silva, 2004; Freemantle, 2010; Wasserscheid e Welton, 2008).

Recentemente, os LI são utilizados para substituir solventes orgânicos e catalisadores nas reações químicas. As maiores vantagens associadas aos LI são: apresentarem baixa pressão de vapor, inflamabilidade nula, estabilidade térmica, reciclabilidade e boa solubilidade em muitas substâncias orgânicas e inorgânicas (Ishak *et al.*, 2016; Hajipour *et al.*, 2008). Entretanto, o alto custo dos LI é uma desvantagem considerável na utilização dessas substâncias, logo a recuperação e reuso ao processo torna-se importante para a viabilidade da sua aplicação (Roman, 2018).

Em relação à sua acidez e basicidade, os LI são divididos em dois grupos. Um LI de acordo com a Teoria de Brønsted, é considerado ácido se atuar como dador de prótons e básico se for um receptor de prótons. Na Teoria de Lewis, um LI com estrutura para ser receptor de electrões é considerado ácido e básico se for dador de electrões (Ishak *et al.*, 2016).

Para a produção de biodiesel, os líquidos iônicos ácidos de Brønsted são preferíveis devido à alta atividade catalítica e à possibilidade de utilização para a reação de transesterificação já que utilizam matérias-primas com altos conteúdos de ácidos gordos livres, prevenindo o problema de saponificação da reação. Em contrapartida, LI ácidos requerem elevadas temperaturas e longos tempos de reação (Han *et al.*, 2013).

De acordo com seu comportamento químico, os líquidos iônicos são classificados também em próticos e apróticos. Os LI apróticos possuem na sua estrutura cátions orgânicos volumosos como o imidazólio ou o piridínio e ânions como o Br⁻, Cl⁻, HSO₄⁻ e não contêm prótons em torno dos centros de cargas positivas (Mai *et al.*, 2014). Os LI

próticos são formados pela transferência direta de prótons de um ácido de Brønsted para uma base. Os ácidos utilizados na reação são fortes e o equilíbrio químico da reação unidirecional produz sais completamente iônicos sem subprodutos residuais (Oliver-Bourbiogu *et al.*, 2010).

De acordo com a sua solubilidade em água, os LI podem ser hidrofóbicos (imiscível em água) ou hidrofílicos (miscível em água), de acordo com o anião presente na sua estrutura. Os líquidos iônicos hidrofílicos possuem aniões passíveis de realizar fortes ligações de hidrogênio e quanto maior a basicidade do anião, maior a sua solubilidade em água (Moniruzzaman e Goto, 2011).

4.2. PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Devido às inúmeras possibilidades de sínteses de LI, as propriedades físico-químicas destas substâncias variam de acordo com a combinação de cátions e aniões. Uma das grandes vantagens dos LI é a possibilidade de sintetizar um composto para uma aplicação específica e obter propriedades particulares (Andreano e Rocha, 2012). Algumas propriedades são importantes para a compreensão da ação dessas substâncias, como a faixa de líquido e a estabilidade térmica, densidade, viscosidade, ponto de fusão e toxicidade.

A faixa de líquido é o nível de temperatura entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição de uma substância. Os líquidos iônicos possuem faixas de líquido maiores do que os solventes clássicos. Em temperaturas baixas, apresentam forma cristalina e em temperaturas altas não evaporam, pois são considerados termicamente estáveis por apresentarem pressões de vapor insignificantes (Freemantle, 2010).

As propriedades densidade e viscosidade dos líquidos iônicos apresentam, ambas, valores maiores do que tais propriedades da água ($\rho_{(20^{\circ}\text{C})} = 0.9982 \text{ g/cm}^3$ e $\mu_{(20^{\circ}\text{C})} = 1.003 \text{ cP}$). Os valores de densidade variam entre 1.0 a 2.4 g/cm^3 . Os valores de viscosidade são em até três vezes maiores do que os solventes tradicionais, variando entre 66 a 1110 cP (Oliver-Bourbiogu *et al.*, 2010; Wasserscheid e Welton, 2008).

A redução do ponto de fusão dos LI está associada com o tamanho do cátion presente na constituição, a sua composição orgânica e a simetria presente na estrutura molecular. Líquidos iônicos que apresentam maiores cátions orgânicos e maior simetria apresentam

um decréscimo no ponto de fusão. O tamanho do anião também influencia o ponto de fusão, aniões maiores apresentam um acréscimo no ponto de fusão (Wasserscheid e Welton, 2008).

A toxicidade do LI depende da composição de seus aniões e catiões. O uso de catiões orgânicos e aniões inorgânicos podem produzir LI de baixa toxicidade ou não tóxicos. De forma geral, os LI sintetizados a partir de imidazólio possuem menor índice de toxicidade do que em relação aos LI à base de fosfônio e amônio (Moniruzzaman e Goto, 2011).

Uma das maiores preocupações na obtenção do biodiesel é o custo de produção. Como alternativas, a reutilização dos catalisadores após uma etapa de recuperação é uma característica apresentada pelos líquidos iônicos que possibilita reduzir o custo de produção e minimizar a produção de resíduos químicos (Ishak *et al.*, 2016).

4.3. LÍQUIDOS IÔNICOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

4.3.1. Reação de transesterificação aplicando Líquidos Iônicos

Como exemplo, temos o LI ácido de Brønsted, aprótico e hidrofílico [HMIM]HSO₄, 1-metilimidazólio hidrogenossulfato sintetizado a partir da reação química entre 1-metilimidazólio e ácido sulfúrico concentrado na presença de um solvente como o acetonitrilo (Figura 14).

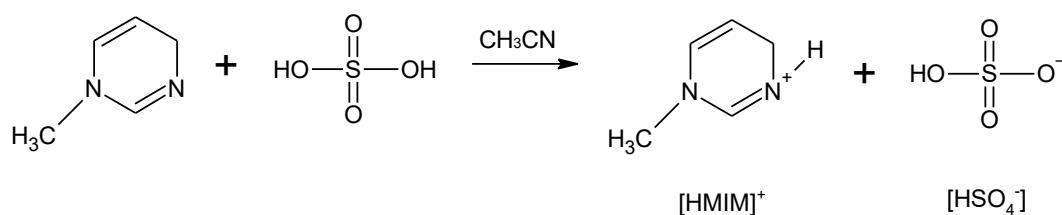


Figura 14 - Esquema de preparação do LI [HMIM]HSO₄.
Fonte: adaptado de Hajipour *et al.* (2008).

O mecanismo da reação de transesterificação de triglicerídeos utilizando o líquido iônico ácido como catalisador é demonstrado na Figura 15. Esse mecanismo ocorre de forma similar aos catalisadores ácidos clássicos. No mecanismo para a reação de transesterificação com catálise ácida ocorre a protonação do oxigênio do grupo carbonilo pelo catião do LI (1) e deixa a cadeia propensa ao ataque nucleofílico do álcool (2) pela

quebra da ligação π existente (3), formando-se um intermediário tetraédrico. Assim, um próton do álcool (4) transfere-se para o oxigênio ligado ao carbono do carbonilo e ao carbono da cadeia do triglicerídeo (5). Posteriormente, um glicerol é eliminado (6) para formar um éster protonado devido a reconstrução da ligação π no hidroxilo (7). Por fim, a perda de um próton origina o éster (8) e regenera o catalisador. (Narasimharao *et al.*, 2007; Menehetti *et al.*, 2013). Por processos semelhantes serão formados os monoglicerídeos e o glicerol.

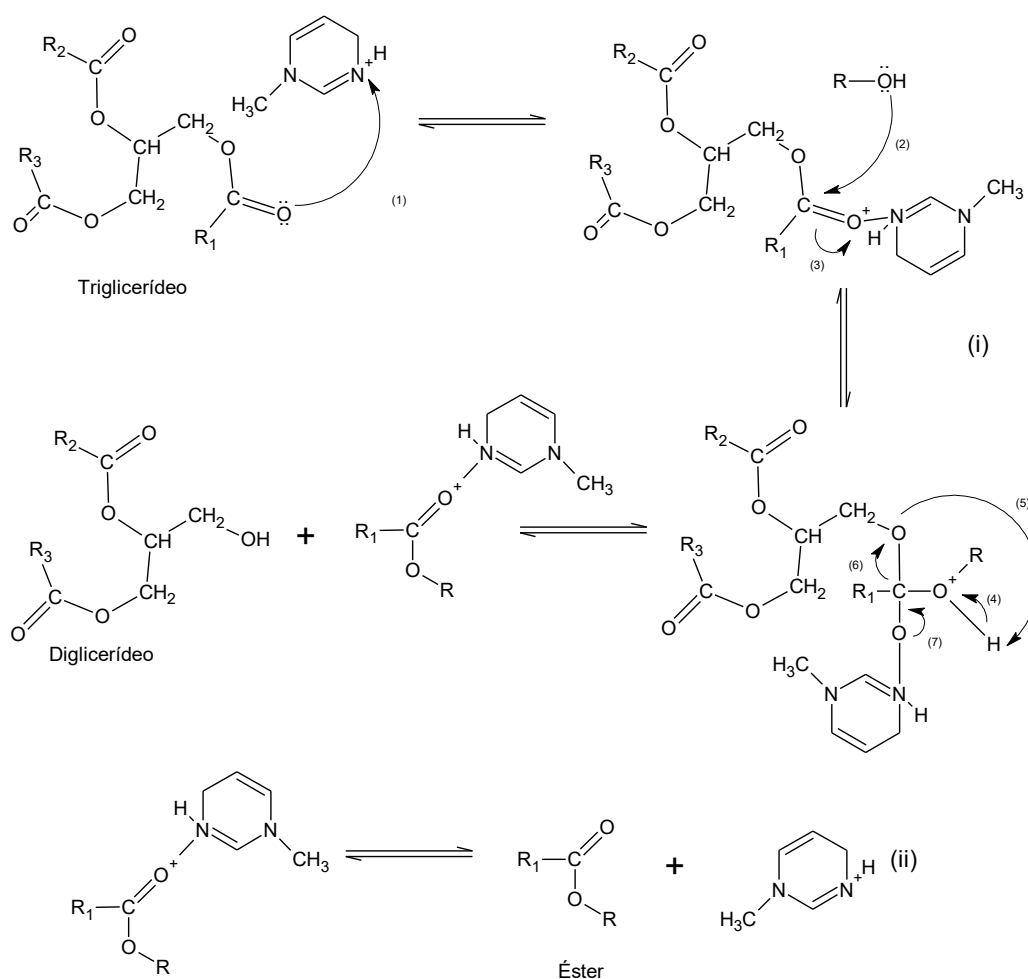


Figura 15 - Mecanismo de transesterificação com o LI [HMIM]HSO₄.
Fonte: adaptado de Caldas *et al.* (2016).

4.3.2. Líquidos Iônicos aplicados na produção de biodiesel

A aplicação de líquidos iônicos para a produção de biodiesel é uma alternativa promissora. Estes compostos apresentam grande potencial pela eficiência na conversão, baixo risco de contaminação ambiental, potenciam a conversão de AGL e triglicerídeos

presentem em matérias-primas de baixo custo sem pré-tratamento para remoção de humidade e possibilitam a reutilização, o que diminui os custos do processo e viabilizam sua utilização (Andreani e Rocha, 2012). Assim, diversos investigadores desenvolveram trabalhos com foco na produção de biodiesel aplicando líquidos iónicos.

Li *et al.* (2008), estudaram a reação de transesterificação para produção de biodiesel com óleo de colza, metanol e 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM]HSO₄ como catalisador e alcançaram em condições ótimas uma conversão de 95 %. Para a reação, os parâmetros ótimos determinados foram: temperatura de reação 150 °C, tempo de reação 5 horas, razão molar óleo/metanol 1:8 e 0.08 mol de catalisador. Os pesquisadores concluíram que o líquido iónico apresentou estabilidade e poderia ser recuperado e reutilizado para outras reações.

Yan-Qin (2010), preparou uma reação de transesterificação com óleo de soja, metanol e o 1-butil-3-metil-imidazólio hidrogenossulfato, [BMIM]HSO₄ e condições ótimas foram: temperatura de reação 100 °C, tempo de reação 12 h, razão molar óleo/metanol 1:14 e dosagem de LI em 8% wt. obteve uma conversão de 90 %. O autor afirmou a estabilidade do catalisador e a possibilidade de recuperação e reutilização em outras reações.

Em 2011, Eiseikh *et al.* (2011) obtiveram 91.2 % de conversão na produção de biodiesel a partir do óleo de palma, metanol e 1-butil-3-metil-imidazólio hidrogenossulfato, [BMIM]HSO₄ nas condições ótimas. Os autores realizaram a reação à temperatura de 160 °C durante 2 h com agitação de 600 rpm, razão molar de 1:12 e uma dosagem de 4.4 %wt. de catalisador. Para melhoria dos parâmetros, os pesquisadores ainda realizaram uma segunda reação utilizando 1 % KOH wt. durante 50 min, com uma temperatura de 60 °C, resultando num rendimento de 98.4 %.

Guo *et al.* (2013), estudaram, utilizando duas matérias-primas independentes, a produção de biodiesel a partir do ácido oleico e óleo de *Jatropha* com metanol e 1-butil-3-metil-imidazólio tosilato [BMIM]TS. Com o ácido oleico, as condições aplicadas foram: temperatura 140 °C, tempo de reação 5 h, razão molar óleo/metanol 1:2 e 1 mol de catalisador. Para o óleo de *Jatropha*, as condições aplicadas foram: temperatura 200 °C, tempo de reação 5 h, razão molar óleo/metanol 1:12 e 9 mol de catalisador. As conversões do ácido oleico e do óleo de *Jatropha* foram, respectivamente, de 93 % e 63.7 %. Assim, os autores concluíram a necessidade de adicionar pequenas quantidades de catalisadores clássicos para aumentar a conversão do óleo.

Fauzi e Amin (2013), utilizaram o ácido oleico para produção de biodiesel juntamente com o metanol e o 1-butil-3-metil-imidazólio hidrogenossulfato, [BMIM]HSO₄. Os investigadores obtiveram uma conversão de 80.4% nas seguintes condições: temperatura 87 °C, tempo de reação 5.2 h, razão molar óleo/metanol de 1:9 e 0.06 mol de catalisador. Os autores ainda relataram a utilização do LI cinco vezes apresentando apenas pequenos decréscimos nas taxas de conversão.

Utilizando como matéria-prima óleo usado e como catalisador o 1-(3-ácido sulfônico)propil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato [HO₃S-PMIM]HSO₄, Liu *et al.* (2013), conseguiram um rendimento de 96 % de biodiesel. Os autores realizaram a reação à temperatura de 120 °C, tempo de reação de 8 h, razão molar óleo/metanol 1:12, utilizando 15 g de óleo e 2 g do catalisador. Além disso, a reutilização do líquido iônico foi possível por cinco vezes com rendimentos próximos de 93 %.

Yue *et al.* (2015), realizaram a produção de biodiesel com ácido oleico, metanol e 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM]HSO₄ como catalisador e alcançaram uma conversão de 92.5 %. Para a reação, os parâmetros utilizados foram: tempo de reação 6 h, razão molar óleo/metanol 1:4 e 3.5 mL de catalisador. Os pesquisadores reutilizaram o líquido iônico por nove vezes com os valores de conversão superiores a 85 %.

Xu *et al.* (2015), prepararam uma reação de transesterificação com óleo de mamona, metanol e 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM]HSO₄ e com as melhores condições de temperatura de reação 77 °C, tempo de reação 4 h, razão molar óleo/metanol 1:6 e dosagem de LI em 12 %wt. obtiveram um conteúdo em FAME de 89.82 %. Os autores relataram a reutilização do LI por quatro vezes sem perda da atividade catalítica.

Roman (2018), em seu estudo da produção de biodiesel a partir de ácido oleico, metanol e 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM]HSO₄ atingiu em condições ótimas reacionais a conversão de 95 % e rendimento de FAME de 90 %. Para a conversão os parâmetros determinados foram: temperatura 110 °C, tempo 8 h, razão molar óleo/metanol 1:15 e dosagem do catalisador de 15 %wt.. Para o rendimento de FAME os parâmetros determinados foram: temperatura 110 °C, tempo 8 h, razão molar óleo/metanol 1:14 e dosagem do catalisador de 13.5 %wt.

A Tabela 6 resume os estudos apresentados neste tópico.

Tabela 6 - Resumo das condições de temperatura encontradas na literatura.

Óleo	Catalisador	T (°C)	Tempo (h)	Razão molar óleo/metanol	Dosagem Catalisador	Conversão ^a Produtividade ^b Conteúdo FAME ^c	Referência
Óleo de Colza	[HMIM]HSO ₄	150	5	1:8	0.08 mol	95 % ^a	Li et al. (2008)
Soja	[BMIM]HSO ₄	100	12	1:14	8 %wt.	90 % ^a	Yan-Qin (2010)
Óleo de Palma	[BMIM]HSO ₄	160	2	1:12	4.4 %wt.	91.2 % ^a	Elsheikh et al. (2011)
Ácido oleico	[BMIM]TS	140	5	1:2	1 mol	93 % ^a	Guo et al. (2013)
Óleo de Jatropha	[BMIM]TS	200	5	1:12	9 mol	63.7 % ^a	Guo et al. (2013)
Ácido oleico	[BMIM]HSO ₄	87	5.2	1:9	0.06 mol	80.4 % ^a	Fauzi e Amin (2013)
Óleo Usado	[HO ₃ S-pmim] HSO ₄	120	8	1:12	2 g	96 % ^b	Liu et al. (2013)
Ácido oleico	[HMIM]HSO ₄	-	6	1:4	3.5 mL	92.5 % ^a	Yue et al. (2015)
Óleo de mamona	[HMIM]HSO ₄	77	4	1:6	12 %wt.	89.82 % ^c	Xu et al. (2015)
Ácido oleico	[HMIM]HSO ₄	110	8	1:15	15 %wt.	95 % ^a	Roman (2018)
Ácido oleico	[HMIM]HSO ₄	110	8	1:14	13.5 %wt.	90 % ^c	Roman (2018)

5. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

5.1.1. Matéria-prima, reagentes e indicadores

A matéria-prima utilizada para as reações de transesterificação foi um óleo alimentar usado que foi caracterizado quantitativa e qualitativamente. O ácido oleico (tech. 90 %) foi obtido da ThermoFisher (Alemanha). O líquido iónico 1-metilimidazólio hidrogenossulfato (95 %) e a mistura dos 37 FAME foram adquiridos à Sigma Aldrich (Suíça).

Pela Carlo Erba Reagentes (França) foram adquiridos o metanol, n-heptano (99 %), etanol absoluto anidro e o sulfato de sódio anidro. O éter dietílico, hidróxido de potássio, bórax e o indicador vermelho de metilo foram obtidos pela Riedel-de-Haën (Alemanha). O metil heptadecanoato (97 %) foi adquirido pela Tokyo chemical (Japão) e o ácido clorídrico (37 %) pela Fisher Chemical (Reino Unido). O indicador fenolftaleína (99 %) foi adquirido pela Panreac Química (Espanha).

5.1.2. Equipamentos

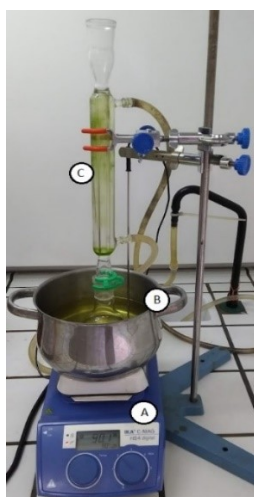
A reação para a produção de biodiesel foi realizada numa placa de aquecimento com controlo automático de temperatura e agitação (IKA, modelo C-MAG HS4 digital) e um condensador de refluxo com água. Para a separação de fases foi utilizada uma centrífuga (SIGMA, modelo 2-4). Para a secagem foi utilizada uma estufa (SCIENTIFIC, series 9000). As massas das amostras foram medidas com uma balança analítica (AE, modelo ADA 210/C).

O conteúdo em FAME foi analisado por Cromatografia Gasosa (GC) (marca VARIAN, modelo 3800) equipado com detector de ionização de chama (FID), equipado com uma coluna capilar Supelcowax10 (30m x 0.25mm x 0.25 μ m). Os espectros de FTIR (Fourier-transform Infrared Spectrometer) foram obtidos na ABB Inc. FTIR, modelo MB3000, (Quebec, Canadá) em modo de transmissão utilizando um acessório ATR horizontal de reflexão única Miracle da Pike Technologies (Madison, WI, EUA).

5.2. METODOLOGIA

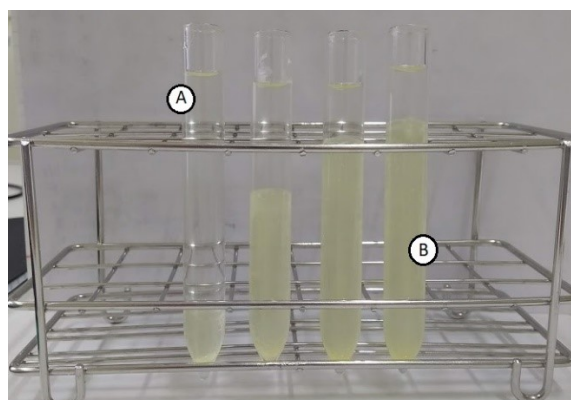
5.2.1. Reação de transesterificação

Foram adicionados, num balão de fundo plano de 100 mL, catalisador (LI), óleo usado (com ou sem incorporação de ácido oleico) e metanol, respectivamente, em diferentes proporções, com massas pré-definidas. A mistura foi aquecida em banho de parafina até à temperatura pretendida na placa de aquecimento sob controlo de temperatura, agitação automática e refluxo (Figura 16). Após o tempo de reação determinado, o balão com a mistura reacional foi retirado do banho, pesado e transferiu-se o conteúdo para tubos de centrifuga, sendo arrefecido em frigorífico a 4 °C durante 20 h. Após este período, a amostra foi centrifugada a 3000 rpm durante 20 min para separação total das duas fases (Figura 17).



Nota: A: Placa de aquecimento; B: Banho de parafina; C: Condensador de refluxo de metanol.

Figura 16 - Configuração do reator para a reação de transesterificação.



Nota: A: Fase aquosa; B: Fase orgânica.

Figura 17 - Fases separadas em tubos de centrifuga.

Com uma pipeta de Pasteur, as fases foram separadas em frascos distintos e identificadas, como demonstrado na Figura 18.



Figura 18 - Fases separadas em frascos

Ambas as fases foram pesadas e armazenadas em frigorífico a 4 °C até à realização das análises posteriores.

5.2.2. Determinação do índice de acidez e da conversão

O índice de acidez foi utilizado para determinar a quantidade de ácidos gordos livres presentes na amostra. A determinação do índice de acidez foi realizada de acordo com a Norma Europeia EN 14140/2003. Foram adicionados num erlenmeyer 1 g da amostra medida numa balança analítica. Em seguida, foram adicionados ao erlenmeyer, 25 mL do solvente, éter dietílico e etanol absoluto anidro 1:1 (v/v) e 5 gotas de fenolftaleína. Posteriormente, esta solução foi titulada com uma solução metanólica de KOH até se atingir uma coloração rosada.

O Índice de Acidez (IA) é calculado em termos de mg de KOH por g da amostra, através de equação:

$$IA \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g} \right) = \frac{V_{KOH} \times C_{0,KOH} \times MM_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (1)$$

onde:

- V_{KOH} : Volume da solução de KOH utilizada na titulação, em mL;
- $C_{0,KOH}$: Concentração da solução de KOH, em mol/L;
- MM_{KOH} : Massa molar de KOH, em g/mol. (56,1 g/mol);
- $m_{amostra}$: Massa da amostra, em g.

A conversão foi estimada pela comparação dos valores de acidez anterior (inicial) e posterior (final) à reação, de acordo com a equação:

$$X (\%) = \frac{IA_{inicial} - IA_{final}}{IA_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

onde:

- X: Conversão da amostra, em percentagem (%);
- $IA_{inicial}$: Índice de acidez da amostra anterior à reação, em mg KOH/g;
- IA_{final} : Índice de acidez da amostra posterior à reação, em mg KOH/g.

5.2.3. Determinação do conteúdo em FAME por GC-FID

A cromatografia gasosa foi utilizada para determinar o teor de FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos) na amostra, de acordo com a Norma Europeia EN 14103/2003.

Após a separação das fases em frascos, a fase orgânica de cada amostra foi levada à estufa para secagem a 105 °C durante 4 h. As amostras de biodiesel foram preparadas em frasco de vidro de 10 mL, pela adição de 250 mg do biodiesel, 5 mL de metil heptadecanoato preparado em heptano numa concentração de aproximadamente 10 mg/mL (utilizado como padrão interno) e sulfato de sódio anidro em quantidade suficiente para retirar toda a humidade presente. Dessa mistura, retirou-se 1 µL de amostra sendo injetada no equipamento de cromatografia gasosa (Figura 19).

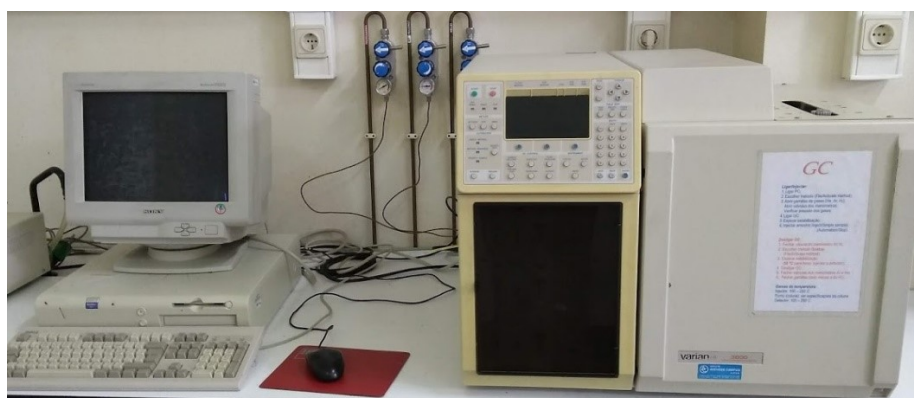


Figura 19 - Equipamento de cromatografia gasosa equipado com detector FID utilizado nas análises de FAME.

A temperatura inicial do forno foi de 50 °C durante 1 min, com posterior rampa de temperatura de 25 °C/min até 200 °C, seguida de uma rampa de temperatura de 3 °C/min

até 230 °C, mantendo-se essa temperatura por mais 23 min, totalizando assim uma corrida de 40 min.

O caudal de hélio utilizado foi de 1 mL/min, com uma temperatura de injeção de 250 °C, temperatura no detector FID de 250 °C, e a razão de divisão (split) de 1:25.

Os tempos de retenção dos FAME nestas condições foram determinados pela análise de uma amostra padrão contendo 37 FAME, dentre eles os normalmente presentes no biodiesel conforme a legislação referente. O cromatograma obtido experimentalmente com o equipamento referido anteriormente é apresentado na figura 20.

A identificação de cada pico foi realizada pela comparação da ordem de eluição dos FAME da mistura padrão (Figura 20) com a disponibilizada pela Supelco (1996), e apresentada na Figura 21. A coluna utilizada pela Supelco foi uma DB-wax, que possui a mesma fase estacionária e dimensões da coluna utilizada neste trabalho, uma SupelcoWax10, permitindo a comparação de ambos os resultados.

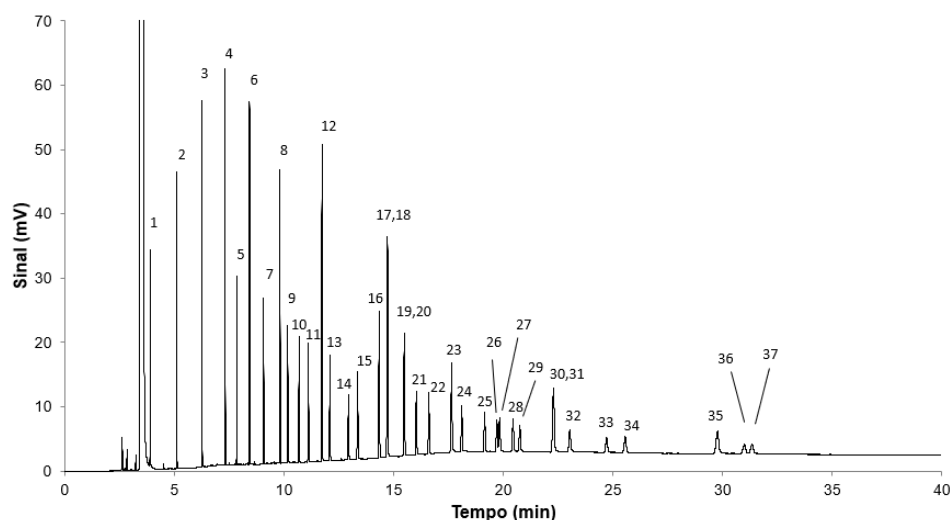


Figura 20 - Análise da mistura padrão contendo 37 FAME da amostra adquirida utilizando a SupelcoWax-10 instalada no GC-FID do LQA.

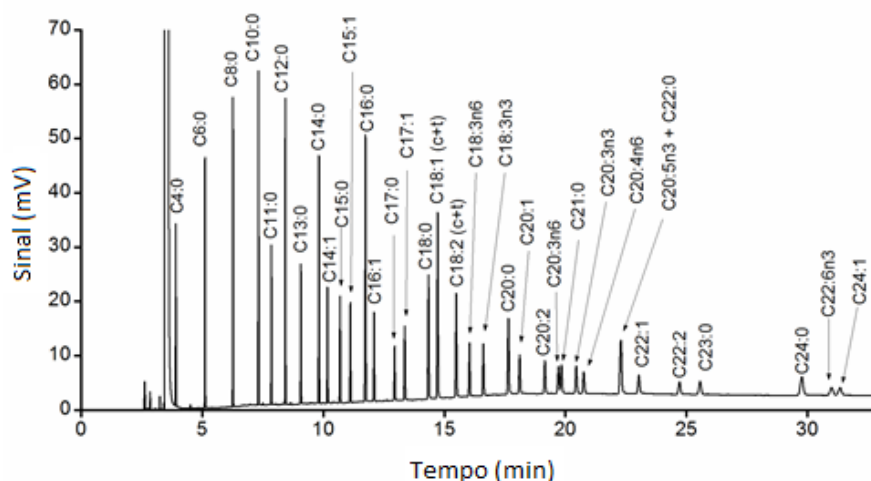


Figura 21 - Análise da mistura padrão contendo 37 FAME numa coluna DB-wax utilizado como comparação.

A Tabela 7, mostra os tempos de retenção obtidos para cada FAME representado na Figura 20, juntamente com o nome e o ID (número de identificação) do componente utilizado pela Supelco (Figura 21).

Tabela 7 - Ordem de eluição, nome, ID e tempo de retenção para cada FAME presentes na amostra.

Nº pico	Nome do pico	ID pico	Tempo de retenção (min)
1	Ester metílico de ácido butírico	C4:0	3.904
2	Ester metílico de ácido caprótico	C6:0	5.109
3	Ester metílico de ácido caprílico	C8:0	6.264
4	Ester metílico de ácido cáprico	C10:0	7.319
5	Ester metílico de ácido hendecanóico	C11:0	7.852
6	Ester metílico de ácido láurico	C12:0	8.429
7	Ester metílico de ácido tridecanóico	C13:0	9.071
8	Ester metílico de ácido mirístico	C14:0	9.818
9	Ester metílico de ácido miristoléico	C14:1	10.171
10	Ester metílico de ácido pentadecílico	C15:0	10.692
11	Ester metílico de ácido cis-10-pentanóico	C15:1	11.116
12	Ester metílico de ácido palmítico	C16:0	11.740
13	Ester metílico de ácido palmitoléico	C16:1	12.095
14	Ester metílico de ácido heptadecanóico	C17:0	12.942
15	Ester metílico de ácido cis-10-heptadecanóico	C17:1	13.362
16	Ester metílico de ácido esteárico	C18:0	14.345
17, 18	Ester metílico de ácido oleico	C18:1 (c+t)	14.723
	Ester metílico de ácido elaidico		
19,20	Ester metílico de ácido linoleico	C18:2 (c+t)	15.489
	Ester metílico de ácido lonolealáidico		
21	Ester metílico de ácido γ -linoléico	C18:3n6	16.039
22	Ester metílico de ácido α -linoléico	C18:3n3	16.609
23	Ester metílico de ácido araquídico	C20:0	17.648
24	Ester metílico de ácido cis-11-eicosanóico	C20:1	18.110
25	Ester metílico de ácido cis-11,14-eicosadinóico	C20:2	19.153
26	Ester metílico de ácido cis-8,11,14-eicosatrienóico	C20:3n6	19.711
27	Ester metílico de ácido heneicosanóico	C21:0	19.838
28	Ester metílico de ácido cis-11,14,17-eicosatrienóico	C20:3n3	20.449

Tabela 7 (continuação)

Nº pico	Nome do pico	ID pico	Tempo de retenção (min)
29	Ester metílico de ácido araquidônico	C20:4n6	20.757
30,31	Ester metílico de ácido cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico	C20:5n3 + C22:0	22.295
	Ester metílico de ácido behênico		
32	Ester metílico de ácido erúxico	C22:1	23.038
33	Ester metílico de ácido cis-13,16-docosadienóico	C22:2	24.718
34	Ester metílico de ácido tricosanóico	C23:0	25.566
35	Ester metílico de ácido lignocérico	C24:0	29.773
36	Ester metílico de ácido cis-4,7,10,13,16,19-docosa-hexaenóico	C22:6n3	31.001
37	Ester metílico de ácido nervónico	C24:1	31.352

Os tempos de retenção determinados foram utilizados posteriormente para identificar os FAME existentes nas amostras após a reação de transesterificação (biodiesel).

Após identificação dos picos, utilizou-se a área individual e a área total dos FAME presentes na amostra, para determinar o conteúdo em FAME presentes na amostra de acordo com a equação:

$$C(\%) = \frac{(\sum A_{FAME} - A_{PI})}{A_{PI}} \times \frac{C_{0,PI} \times V_{PI}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (3)$$

onde:

C: conteúdo em FAME na amostra, expresso como uma fração mássica, em %;

$\sum A_{FAMEs}$: Somatório das áreas dos FAME, entre C14:0 e C24:1;

A_{PI} : Área do pico representado pela solução do metil heptadecanoato;

$C_{0,PI}$: Concentração da solução de metil heptadecanoato, em mg/mL;

V_{PI} : Volume da solução de metil heptadecanoato utilizada, em mL;

$m_{amostra}$: massa da amostra, em mg.

A contribuição de cada FAME para o conteúdo total foi calculada para identificar os ésteres formados na reação. Assim, para cada FAME foi utilizado a equação:

$$C_n(\%) = \frac{A_{FAME(n)}}{A_{PI}} \times \frac{C_{0,PI} \times V_{PI}}{m_{amostra}} \quad (4)$$

onde:

C_n : Percentagem do FAME na amostra, expresso em fração mássica, em %;

A_{FAME} : Áreas do FAME;

A_{PI} : Área do pico representado pela solução do metil heptadecanoato;

$C_{0,\text{PI}}$: Concentração da solução de metil heptadecanoato, em mg/mL;

V_{PI} : Volume da solução de metil heptadecanoato utilizada, em mL;

m_{amostra} : massa da amostra, em mg.

Para o conteúdo em FAME foram considerados apenas os ésteres metílicos que apresentaram contribuição para o conteúdo total superior a 1%.

5.2.4. Análise qualitativa utilizando o FT-IR

Os espectros foram registrados entre 650 e 4000 cm^{-1} com uma resolução de 16 cm^{-1} e 32 varreduras cumulativas. Os espectros foram adquiridos usando o software Horizon MB v.3.4.

5.2.5. Derivatização por BF_3

A derivatização dos Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos por BF_3 foi utilizada para determinar a distribuição dos ácidos gordos presentes nas matérias-primas para a produção do biodiesel. Primeiro, realizou-se uma derivatização, ou seja, a transformação dos triglicerídeos e ácidos gordos presentes na amostra em ésteres metílicos e posterior identificação desses compostos por cromatografia gasosa.

Num frasco de 20 mL, adicionou-se 50 mg da amostra e 2.5 mL de solução de KOH (0.5 M). Posteriormente, este foi fechado e colocado numa estufa a 90 °C durante 10 min. Após este período, retirou-se da estufa e deixou-se arrefecer completamente. A seguir, no frasco à temperatura ambiente, adicionou-se 2 mL de BF_3 em solução de metanol (14 %). O frasco foi novamente fechado e colocado na estufa a 90 °C durante 30 min. Após esse período, retirou-se da estufa e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente.

De seguida, adicionou-se 3 mL de padrão interno (metil heptadecanoato) e realizou-se vortex para homogeneização. Adicionou-se 2 mL de uma solução saturada de Cloreto de sódio (NaCl) e fez-se novamente vortex. Posteriormente, a amostra foi levada a centrifuga por 5 min a 3000 rpm para a separação total das fases obtidas.

Após centrifugação, retirou-se 2 mL da fase superior e adicionou num frasco de 4 mL. Adicionou-se nesse frasco, sulfato de sódio anidro em quantidade suficiente para retirar toda a humidade presente. Depois, realizou-se a análise de cromatografia gasosa de acordo com a metodologia descrita na seção 5.2.3.

5.3. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERATÓRIAS NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM ÓLEO ÁCIDO SIMULADO

5.3.1. Condições experimentais

Foram utilizadas como matéria-prima para a reação de transesterificação, amostras de um óleo simulado pela incorporação do ácido oleico num óleo alimentar usado. Como catalisador usou-se o líquido iónico 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM]HSO₄.

Os parâmetros de reação fixados foram: temperatura, 90 °C, e percentagem de catalisador, 10 %wt..

5.3.2. Metodologia experimental e estimativa das condições ótimas

Com o objetivo de otimizar o processo e determinar os níveis dos fatores que apresentam o melhor desempenho para as variáveis de resposta, foi adotada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Esta metodologia baseia-se em técnicas matemáticas e estatísticas para ajuste polinomial dos dados experimentais e assim descrever o comportamento dos fatores e realizar previsões estatísticas (Bezerra *et al.*, 2008).

Para aplicação da MSR, um design experimental foi escolhido para gerar um conjunto de experiências por uma matriz que apresenta diferentes combinações dos níveis dos fatores estudados. O Design Fatorial 2³, possui três fatores com dois níveis e em duplicado, sendo eles: percentagem de ácido oleico incorporado (20 % e 40 %wt.), razão molar óleo/metanol (1:20 e 1:40) e tempo de reação (4 h e 8 h), como se apresenta na Tabela 8.

Tabela 8 - Fatores e níveis para o Design Fatorial.

Parâmetro	Código	Nível	
		-1	1
Ácido oleico incorporado (%)	A	20	40
Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	B	1:20	1:40
Tempo de reação (h)	C	4	8

Assim, determinou-se uma matriz de combinação com 16 ensaios. A Tabela 9 descreve os parâmetros escolhidos, o código aplicado e respectivos níveis e valores reais.

Tabela 9 - Condições aplicadas com os códigos dos valores e os valores reais.

Ordem	Código dos valores			Valores reais		
	A	B	C	Incorporação de AO (%)	Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	Tempo (h)
1	1	1	1	40	1:40	8
2	-1	-1	1	20	1:20	8
3	1	-1	-1	40	1:20	4
4	1	-1	-1	40	1:20	4
5	-1	1	1	20	1:40	8
6	1	-1	1	40	1:20	8
7	-1	-1	-1	20	1:20	4
8	-1	-1	-1	20	1:20	4
9	-1	-1	1	20	1:20	8
10	-1	1	-1	20	1:40	4
11	1	1	-1	40	1:40	4
12	1	1	-1	40	1:40	4
13	1	-1	1	40	1:20	8
14	-1	1	1	20	1:40	8
15	1	1	1	40	1:40	8
16	-1	1	-1	20	1:40	4

Cada ensaio foi realizado de acordo com o procedimento genérico de transesterificação como referido na secção 5.2.1. Duas respostas foram avaliadas: a conversão do óleo simulado (secção 5.2.2) e o conteúdo em FAME (secção 5.2.3).

5.4. APLICAÇÃO DO LI E DO NaOH COMO CATALISADORES SIMULTÂNEOS NUM ESTÁGIO

5.4.1. Condições experimentais

Estuda-se nesta segunda etapa, adições do catalisador básico (hidróxido de sódio) em diferentes quantidades, juntamente com o LI, de forma a estudar uma possível promoção da reação de transesterificação.

Foram adicionados ao erlenmeyer: o líquido iónico [HMIM]HSO₄, óleo alimentar usado e uma solução de metóxido contendo NaOH e metanol, respectivamente, de acordo com

a reação genérica de transesterificação descrita na secção 5.2.1. As reações foram realizadas em duplicado.

A massa de LI introduzido na reação foi constante (10 %wt.), e a quantidade de NaOH variou como referido na Tabela 10. A quantidade de catalisador NaOH adicionada, foi determinada a partir de 0.4 % em relação à massa de óleo utilizada, que corresponde ao definido como ‘valor padrão utilizado’. Segundo Meher *et al.* (2006), as concentrações utilizadas usualmente variam entre 0.4 e 2 %wt. do óleo. Com o intuito de maximizar os resultados e minimizar os custos, e na utilização em conjunto com o LI, escolheu-se o menor valor como a maior quantidade estudada.

Tabela 10 – Valores de percentagem de NaOH utilizados na segunda etapa.

Amostra	NaOH (%p.)
1	10
2	30
3	50
4	70
5	90
6	100

Nota: %p.: percentagem do valor padrão (0.4%wt.);

Também foram realizadas para comparação, análises da reação com os catalisadores individualmente e sem adição de qualquer catalisador denominados ensaios em “branco”, cujas condições são especificadas na Tabela 11. As reações foram realizadas em duplicado.

Tabela 11 - Parâmetros variantes nas reações "brancas": percentagem de NaOH.

Amostra	NaOH (%p.)	LI (%wt)
B1	0	10
B2	0	0
B3	100	0

Nota: %p.: percentagem do valor padrão; %wt: percentagem do peso do óleo.

Os parâmetros de reação foram: temperatura, 90 °C, tempo de reação, 8 h e razão molar óleo/metanol de 1:20.

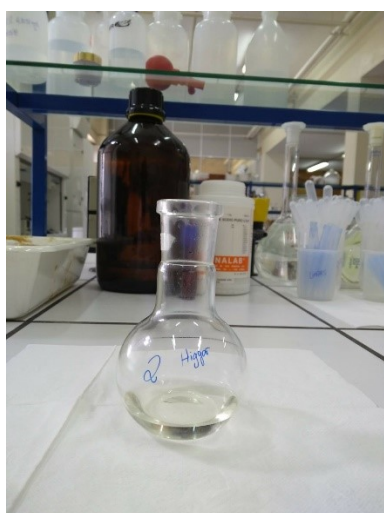
Duas análises foram avaliadas: a conversão do óleo simulado (secção 5.2.2) e o conteúdo em FAME (secção 5.2.3).

5.5. RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÓNICO

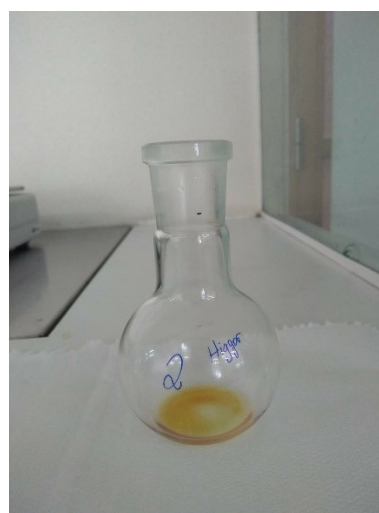
A recuperação do Líquido Iónico foi realizada para estimar o número de vezes em que o catalisador poderá ser utilizado sem que haja uma redução significativa da sua atividade catalítica.

Foram utilizadas como matéria-prima para a reação, amostras de um óleo simulado pela incorporação do ácido oleico num óleo alimentar usado, utilizando 1-metilimidazólio hidrogenossulfato, [HMIM] HSO₄ como catalisador. Cada corrida foi realizada de acordo com o procedimento genérico de transesterificação descrito na secção 5.2.1. Os parâmetros estabelecidos foram: temperatura, 90 °C, tempo de reação, 8 h, carga mássica do catalisador, 10 %wt., incorporação de ácido oleico, 40 %wt. e razão molar óleo/metanol, 1:40.

Assim, após a separação de fases por centrifugação, a fase aquosa foi separada para um erlenmeyer, posteriormente levado à estufa para secagem a 105 °C durante 1 h e mantido a 60 °C durante 15 h. A figura 22, mostra a diferença no aspecto da amostra recuperada antes e depois da secagem. Após o processo de secagem, uma nova reação com os mesmos parâmetros de operação foi realizada com a amostra de LI recuperado.



a. Anterior à secagem



b. Posterior à secagem

Figura 22 - Amostras antes e depois da recuperação do LI.

Na fase orgânica, duas respostas foram avaliadas: a conversão do óleo simulado (secção 5.2.2) e o conteúdo em FAME (secção 5.2.3).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A qualidade do biodiesel produzido depende das características físico-químicas das matérias-primas utilizadas no processo de produção (Ramos *et al.*, 2016). O óleo alimentar usado (OAU) e o ácido oleico (AO) foram caracterizados com a determinação do índice de acidez, a identificação do perfil de ácidos gordos e a verificação da composição por cromatografia gasosa.

O índice de acidez (IA) para as duas amostras de matéria-prima determinou-se de acordo com a equação (1), em triplicado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Índice de acidez e variáveis de cálculo para o OAU e AO.

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	C _{0 KOH} (mol/L)	V _b (mL)	IA (mg/g)	IA _{médio} (mg/g)
OAU	1.0357	0.44	0.07465	0.06	1.54	1.56
	1.0217	0.45	0.07465	0.06	1.60	
	1.0341	0.44	0.07465	0.06	1.54	
AO	0.5003	22.70	0.06994	0.06	177.57	177.04
	0.5213	23.50	0.06994	0.06	176.44	
	0.5371	24.30	0.06994	0.06	177.10	

O índice de acidez inicial encontrado para a amostra de OAU em estudo foi de 1.56 mg de KOH por grama de óleo. Phan e Phan (2009), nas suas amostras de óleos alimentares usados, encontraram uma variação de acidez entre 0.67 mg e 3.64 mg de KOH por grama de óleo. Demirbas (2009b), no seu estudo obteve-se para sua amostra de OAU o valor ácido de 1.32 mgKOH/g, resultado este muito próximo do determinado neste trabalho.

Para a amostra de ácido oleico, o índice de acidez determinado foi de 177 mg KOH/g de amostra. Visto que, o índice de acidez é utilizado para determinar a quantidade de ácidos gordos livres presentes na amostra e que o AO é um AGL, o alto valor encontrado é coerente. Em comparação com o OAU, o ácido oleico apresenta um valor ácido elevado e a mistura num óleo alimentar usado dá origem a um óleo simulado com alta acidez.

Posteriormente, identificou-se o perfil de ácidos gordos nas amostras pela derivatização dos Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME) por BF_3 e análise por cromatografia gasosa.

O perfil de ácidos gordos apresentados pelo óleo alimentar usado é apresentado na Figura 23. Essa análise foi realizada em duplicado, a partir de uma massa da amostra de 48.1 mg, volume de padrão interno 3 mL e com concentração do padrão interno de 10.147 mg/mL.

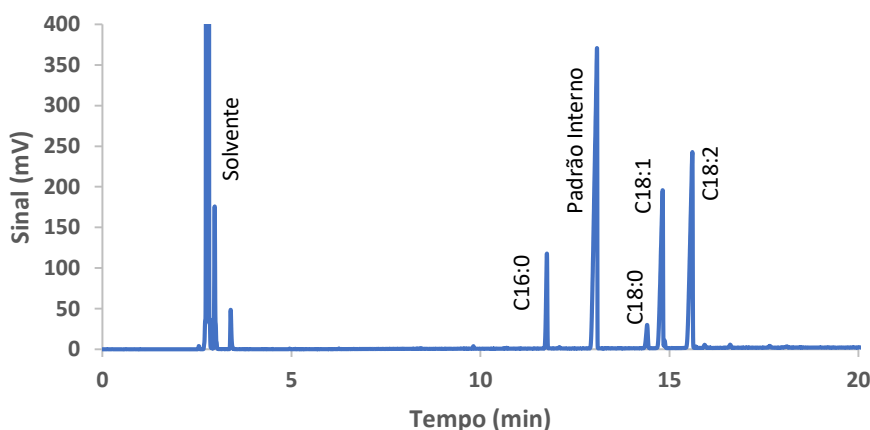


Figura 23 –Análise por cromatograma gasosa de uma amostra de OAU.

Pode-se observar que os principais ácidos gordos constituintes do OAU analisado são: o C16:0 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), C18:1 (ácido oleico) e o C18:2 (ácido linoleico). Na Tabela 13 apresenta-se a caracterização quantitativa de cada ácido gordo em relação à massa de óleo.

Tabela 13 - Perfil de ácidos gordos para o óleo alimentar usado (%wt).

ID pico	Réplica 1	Réplica 2	Média
	FAME (%)	FAME (%)	
C14:0	0.2	0.2	0.2
C15:0	0.1	0.1	0.1
C16:0	9.2	8.8	9.0
C16:1	0.1	0.1	0.1
C18:0	3.0	3.1	3.0
C18:1	27.1	27.8	27.4
C18:2	37.3	38.0	37.7
C18:3n6	0.3	0.4	0.4
C18:3n3	0.4	0.4	0.4
C20:0	0.2	0.2	0.2
C20:1	0.2	0.2	0.2
C20:5n3 + C22:0	0.5	0.6	0.5
C22:1	0.1	0.1	0.1
SOMA	78.8	79.9	79.3

Em comparação com a Tabela 4 na secção 3.3, os principais ácidos gordos constituintes do óleo em análise estão dentro da faixa de variação apresentada pela revisão bibliográfica. O perfil de OAU obtido é próximo do perfil de óleos alimentares usados estudados por Verma e Sharma (2016), com composições nos principais ácidos gordos de: C16:0 (4.1-26.5 %), C18:0 (1.4-10.9 %), C18:1 (38.6-44.7 %) e C18:2 (32.8-36.0 %). As características apresentadas por este óleo também são concordantes com o perfil em ácidos gordos típico de um óleo de girassol, pois de acordo com Ambat *et al.* (2018), a composição nos principais ácidos gordos presentes num óleo desse tipo foram: C16:0 (5-8 %), C18:0 (2-6 %), C18:1 (15-40 %) e C18:2 (30-70 %). Assim, pode-se concluir que a matéria-prima utilizada neste trabalho foi um óleo de girassol alimentar usado.

Na Figura 24, é identificado o perfil de ácidos gordos presentes na amostra de ácido oleico. A análise foi realizada em duplicado, a partir de uma massa da amostra de 27.4 mg, volume de padrão interno 3 mL e com concentração do padrão interno de 9.672 mg/mL.

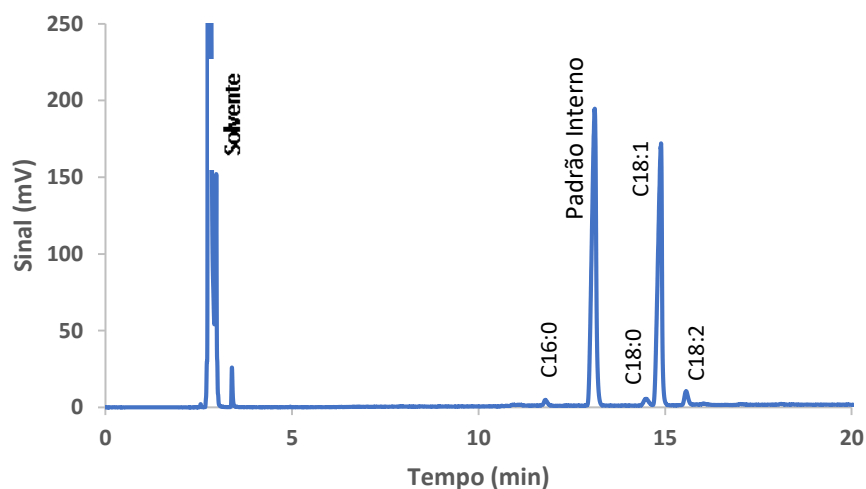


Figura 24 - Análise por cromatograma gasosa de uma amostra de ácido oleico.

Com o perfil de ácidos gordos presentes no ácido oleico, nota-se que na sua composição estão presentes outros ácidos gordos em menores quantidades. A Tabela 14 descreve o conteúdo em percentagem mássica de cada ácido gordo detetado nas amostras de ácido oleico utilizados como matéria-prima.

Tabela 14 - Perfil de ácidos gordos para o ácido oleico (%wt).

ID pico	Réplica 1	Réplica 2	Média
	FAME (%)	FAME (%)	
C15:1	0.2	0.3	0.2
C16:0	1.6	1.8	1.7
C18:0	2.8	2.9	2.9
C18:1	87.2	87.3	87.3
C18:2	4.6	4.5	4.5
C18:3n6	0.9	0.8	0.8
C18:3n3	0.2	0.1	0.2
C20:1	0.5	0.3	0.4
SOMA	98.1	98.0	98.0

Com a análise, é possível determinar que a amostra de AO utilizada para a produção de biodiesel é constituída da 87.3 % de C18:1 (ácido oleico), 10.7 % de outros ácidos gordos e 2 % de compostos não identificados. O valor encontrado para a parte constituída de ácido oleico foi ligeiramente menor que o valor de referência descrito pelo fabricante de 90 %.

6.2. DESIGN EXPERIMENTAL

O Design Fatorial Total 2³, de três fatores com dois níveis e em duplicado, determinou uma matriz de combinação com 16 ensaios. Os parâmetros escolhidos como fatores de controlo foram: A - percentagem de ácido oleico incorporado no óleo alimentar usado, B - razão molar óleo/metanol, e C - tempo de reação, com todos os fatores ajustados nos níveis (-1, +1). Duas variáveis de respostas foram estudadas: R₁ - conversão do óleo simulado, e R₂ - conteúdo em FAME.

A Tabela 15 apresenta as condições aplicadas para cada ensaio, especificando a matriz de design, os valores reais e os resultados obtidos para as variáveis de resposta. Para cada resposta, um modelo diferente foi desenvolvido. A conversão foi determinada pela variação entre a acidez inicial da matéria-prima (óleo simulado) e a acidez final do biodiesel produzido, de acordo com o procedimento descrito na secção 5.2.2. O conteúdo em FAME foi determinado pela análise de cromatografia gasosa do biodiesel produzido, de acordo com o procedimento da secção 5.2.3.

Tabela 15 - Design experimental, condições reais e respostas experimentais.

Ordem	Design Experimental			Condições reais			Respostas Experimentais	
	Ácido oleico incorporado (%)	Razão molar óleo/metanol	Tempo de reação (h)	Ácido oleico incorporado (%)	Razão molar óleo/metanol	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Conteúdo em FAME (%)
	A	B	C	A	B	C	R1	R2
1	1	1	1	40	1:40	8	93.96	32.8
2	-1	-1	1	20	1:20	8	90.85	17.9
3	1	-1	-1	40	1:20	4	74.89	29.1
4	1	-1	-1	40	1:20	4	76.87	30.9
5	-1	1	1	20	1:40	8	96.92	17.5
6	1	-1	1	40	1:20	8	87.09	36.7
7	-1	-1	-1	20	1:20	4	79.86	16.5
8	-1	-1	-1	20	1:20	4	81.51	15.2
9	-1	-1	1	20	1:20	8	93.91	18.2
10	-1	1	-1	20	1:40	4	89.34	14.9
11	1	1	-1	40	1:40	4	88.55	29.2
12	1	1	-1	40	1:40	4	87.76	29.8
13	1	-1	1	40	1:20	8	88.83	36.9
14	-1	1	1	20	1:40	8	96.41	16.9
15	1	1	1	40	1:40	8	96.80	34.8
16	-1	1	-1	20	1:40	4	89.41	14.8

6.2.1. Análise da Conversão do óleo simulado

6.2.1.1. Análise de variância

A Análise de Variância (ANOVA) possibilita comparar a variação da combinação dos níveis de fatores com a variação dos erros aleatórios associados às respostas geradas. A partir da comparação pode-se avaliar a significância da regressão proposta, considerando as fontes de imprecisão e inexatidão experimental (Bezerra *et al.*, 2008). A tabela ANOVA, apresentada na Tabela 16 para a conversão, foi desenvolvida com o auxílio do software Design Experimental 11.

Tabela 16 - ANOVA para conversão com $\alpha = 0.05$.

Variação	Soma dos Quadrados	GL*	Quadrados médios	F _{calculado}	F _{tabelado}	Valor P
Modelo	700.43	6	116.74	74.63	3.37	3.65959*10 ⁻⁷
A	34.42	1	34.42	22.00	5.12	0.0011
B	266.64	1	266.64	170.47	5.12	3.74136x10 ⁻⁷
C	366.56	1	366.56	234.35	5.12	9.451448x10 ⁻⁸
AB	11.32	1	11.32	7.23	5.12	0.0248
AC	0.0256	1	0.0256	0.0164	5.12	0.9010
BC	21.48	1	21.48	13.73	5.12	0.0049
Residual	14.08	9	1.56			
Falta de ajuste	0.0512	1	0.0512	0.0292	5.32	0.8686
Erro puro	14.03	8	1.75			
Total	714.51	15				

*GL: Grau de liberdade; α : erro.

A significância da regressão é avaliada pelo teste de Fisher (teste F), que consiste na comparação entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} . Se o $F_{\text{calculado}}$ for maior que o F_{tabelado} , existe diferença significativa entre os tratamentos a nível do erro (α) aplicado. Se o $F_{\text{calculado}}$ for menor que o F_{tabelado} , conclui-se que não existem diferenças significativas sobre os tratamentos. Outra possibilidade é a comparação do valor P com o α . Se o valor P for menor que α , existe diferença significativa entre os tratamentos, se o valor P for maior que o α , conclui-se que não existem diferenças significativas sobre os tratamentos (Anjos, 2005).

O parâmetro α representa o nível de significância da análise estatística. A sua estipulação determina a probabilidade dos fatores não possuírem significância e serem considerados como significantes, sendo determinado como erro do tipo I. Assim quanto menor o nível de significância aplicado, maior a nível de confiança no resultado do teste estatístico.

De acordo com a ANOVA para a conversão, o modelo é significativo, em razão do valor de $F_{\text{calculado}}$ (74.63) ser maior que o F_{tabelado} (3.37). A regressão é estatisticamente significativa e, portanto, o modelo é bem ajustado aos dados, com um nível de confiança de 95 % ($\alpha = 0.05$). Em relação à falta de ajuste, a comparação entre o F_{tabelado} (5.32) e o $F_{\text{calculado}}$ (0.0292) indica a não significância do fator, porque $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$, isto é, os erros do modelo são devidos a erros aleatórios e inerentes do sistema, e não a um problema com o ajuste dos dados. Portanto, para este caso, o modelo é significativo, enquanto que a falta de ajuste não é.

A influência de cada fator pode ser determinada da mesma maneira pelo teste F. Os parâmetros que possuem influência significativa apresentam $F_{\text{calculado}}$ maior que F_{tabelado} .

Para a análise de variância da conversão, os fatores significativos são A (percentagem da incorporação de ácido oleico), B (razão molar óleo/metanol), C (tempo de reação) e as interações AB e BC. Assim a interação AC não é significativa.

Neste estudo, o valor P determina a ordem de significância dos fatores, ou seja, quanto menor o valor P, maior a influência do fator nos resultados de conversão (Roman, 2018). Deste modo, a ordem decrescente de significância dos fatores é C (tempo de reação), B (razão molar óleo/metanol), A (incorporação de ácido oleico), interação BC, AB e AC (não significante).

6.2.1.2. Análise residual

A análise de variância presume que os erros do modelo são distribuídos de maneira normal e independentes, com a mesma variação em cada nível de fator. Para a análise dos erros, os resíduos, diferença entre o valor real observado e o valor determinado pelo ajuste do modelo matemático, devem ser avaliados (Montgomery, 2009). A análise dos resíduos é demonstrada no gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 25) para a variável de resposta conversão.

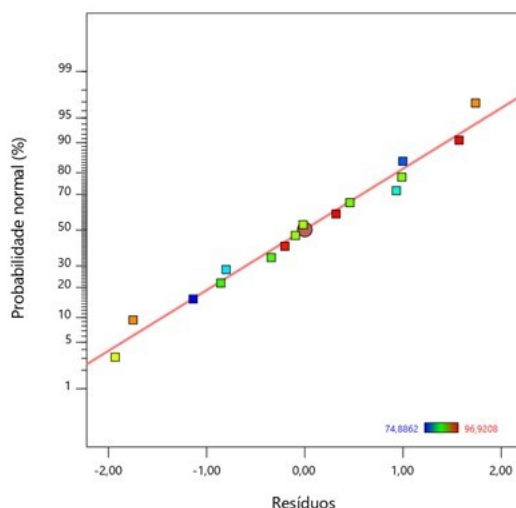


Figura 25 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (conversão).

Os resíduos de cada tratamento de resultados apresentado para a conversão estão normalmente distribuídos sobre ou muito próximos de uma linha diagonal, o que indica que o modelo encontrado é confiável e significativo. Nos dados apresentados, não existem

outliers, ou seja, pontos discrepantes que prejudiquem a adequação ao modelo aos dados experimentais.

Outra forma de analisar o modelo ajustado, é o gráfico Resíduos vs. Valores previstos (Figura 26). Nesta representação é possível analisar a variabilidade das repetições de um mesmo tratamento (Anjos, 2005).

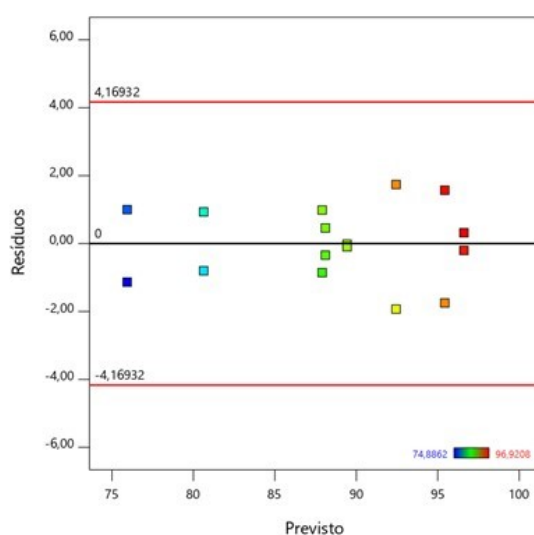


Figura 26 – Resíduos vs. Valores previstos (conversão).

Nota-se que as repetições de um mesmo tratamento possuem variações muito próximas entre elas. Comparando cada par de pontos com mesmo valor no eixo das abscissas, os pontos de coloração da conversão apresentam semelhanças ou cores próximas (Figura 28). Novamente, não existe a presença de *outliers*, pois nenhum ponto representado no gráfico ultrapassa as linhas vermelhas. Essas informações confirmam a boa qualidade estatística dos dados experimentais e a adequação do modelo matemático.

6.2.1.3. Efeito dos fatores

O gráfico de cubo apresenta os valores das médias previstas para cada combinação dos níveis dos fatores relacionados. A figura 27 ilustra as médias ajustadas dos resultados experimentais da conversão para os respectivos níveis baixo e alto de (A) percentagem de ácido oleico incorporado no óleo alimentar usado, (B) razão molar óleo/metanol e (C) tempo de reação.

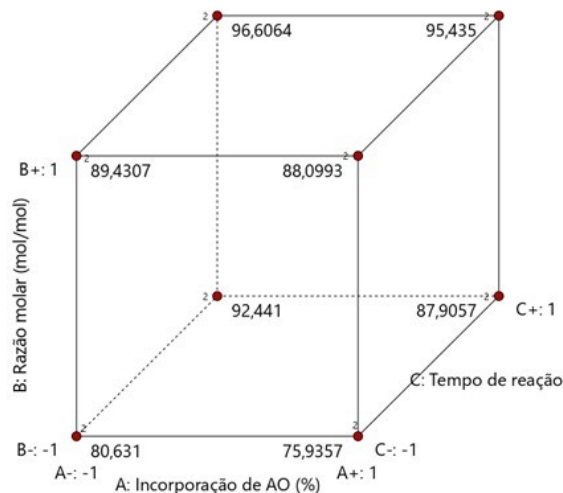


Figura 27 - Gráfico de cubo para conversão.

Os principais efeitos de cada parâmetro para a conversão são apresentados na Figura 28. Os gráficos de efeitos principais, demonstram o desvio das médias entre os níveis alto (+1) e baixo (-1) para cada fator que foi significativo com intervalo de confiança de 95 %. Quando o efeito de um fator é positivo, a conversão aumenta à medida que o nível do fator é alterado do baixo para o alto. Caso contrário, se os efeitos forem negativos, ocorre uma redução na conversão na alteração do nível baixo para o nível alto (Ponnusami *et al.*, 2007).

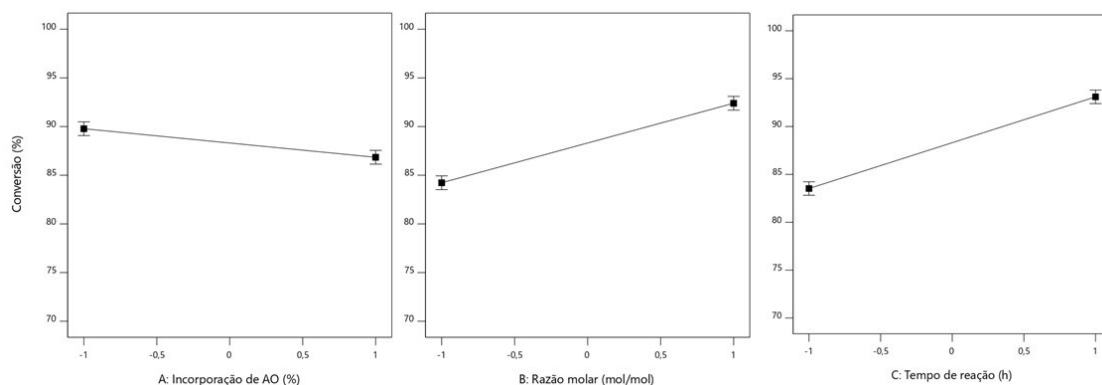


Figura 28 - Efeitos principais para a conversão.

Na análise em estudo, os três parâmetros A, B e C foram significativos. Nos efeitos principais, o parâmetro A possui um efeito negativo devido à redução na resposta conversão quando se altera o fator do menor nível para o maior, apresentando um coeficiente angular da reta negativo. Ambos os fatores B e C proporcionam efeito positivo no resultado da conversão, pois a resposta aumenta à medida em que a alteração dos níveis do menor para o maior varia. Nota-se que quanto maior a linha vertical, maior a mudança

nos valores da conversão ao mudar do nível (-1) para o nível (+1). Assim, os parâmetros B e C possuem linhas com declives maiores do que o parâmetro A, pois expressam maiores mudanças nos valores de conversão quando ocorre a variação dos níveis de B e C.

As Figuras 29, 30 e 31, exibem as superfícies de resposta em relação à influência dos fatores, em pares, e o gráfico de interação entre as variáveis. Os gráficos de superfície de resposta representam a resposta como uma superfície tridimensional plotada entre dois fatores (Montgomery e Runger, 2010). O gráfico de interação é utilizado para avaliar se a diferença na resposta entre os níveis de um fator é ou não a mesma para outros níveis de outros fatores. Caso ocorra essa diferença nas respostas, há interação entre os fatores (Montgomery, 2009).

A Figura 29 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis incorporação de ácido oleico (A) e razão molar óleo/metanol (B) e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

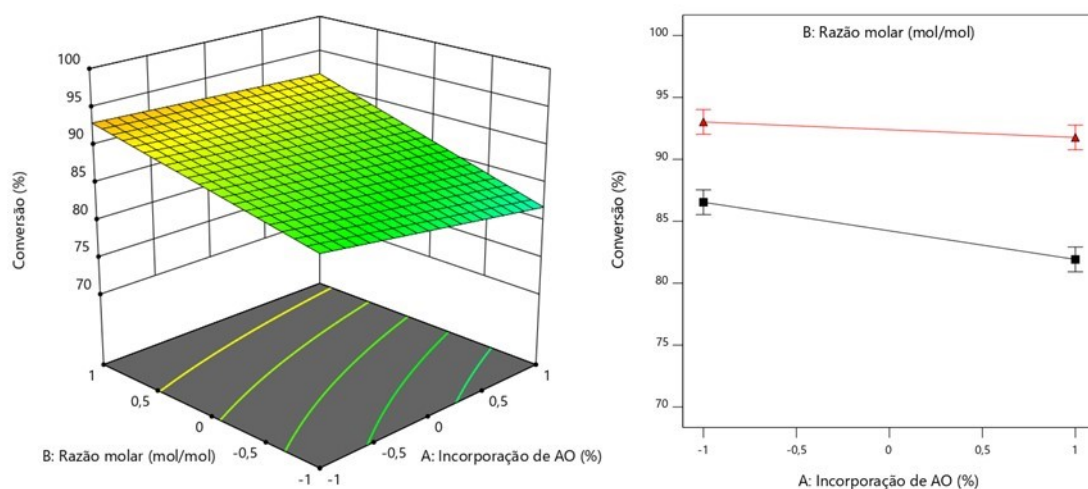


Figura 29 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela incorporação do ácido oleico (A) e a razão molar óleo/metanol (B) e gráfico de interação dessas variáveis.

A superfície de resposta indica que o fator A possui uma baixa influência para os resultados da conversão. Ao observar os valores ao longo do eixo A num ponto fixo em B, percebe-se apenas uma pequena variação na inclinação entre os níveis do fator. Por outro lado, fazendo a mesma análise para a o fator B, é possível verificar que a resposta conversão aumenta significativamente quando os níveis do fator B variam. Assim, o fator B possui maior influência sobre a resposta conversão do que o fator A.

O gráfico de interação ilustra a interação dos níveis do fator A com os níveis do fator B. A formação de linhas paralelas é interpretada como indicativo de que o fator A e B não interagem entre si e que o efeito de um fator não depende do outro, ou seja, são independentes. A formação de linhas não paralelas indica a interação entre os fatores, ou seja, os fatores além de influenciarem o resultado, também alteram os efeitos das variáveis na resposta (Montgomery, 2009).

Na Figura 29, as retas que associam as variáveis A e B não são paralelas, o que indica que o efeito provocado pela mudança de nível do fator A na resposta depende dos níveis do fator B e o inverso também se faz verdadeiro.

A Figura 30 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis incorporação de ácido oleico (A) e tempo de reação (C) e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

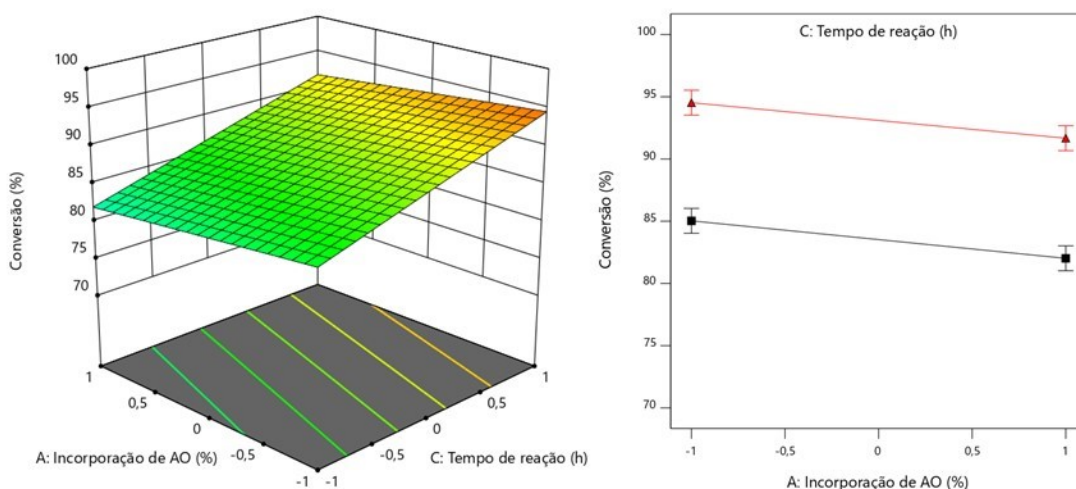


Figura 30 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela incorporação do ácido oleico (A) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.

A superfície de resposta indica que a variável A, como anteriormente, possui uma baixa influência nos resultados da conversão. Ao observar os valores ao longo do eixo A em um ponto fixo em C, percebe-se apenas uma pequena variação na inclinação entre os níveis do fator. No entanto, analisando a variação da inclinação na reta referente ao eixo C, observa-se uma grande variação entre os valores obtidos entre os níveis estudados. Assim, o fator C possui maior influência sobre a resposta conversão do que o fator A.

O gráfico de interação dos fatores A e C mostra duas retas paralelas que representam a inexistência da interação entre os fatores para com o resultado obtido, ou seja, o efeito provocado na mudança no nível do fator A na resposta é independente do nível do fator

C e vice-versa. Confirma-se a não existência dessa interação pela análise do valor P determinado na ANOVA, onde a interação AC não possui significância para o modelo adequado.

A Figura 31 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis razão molar óleo/metanol (B) e tempo de reação (C) e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

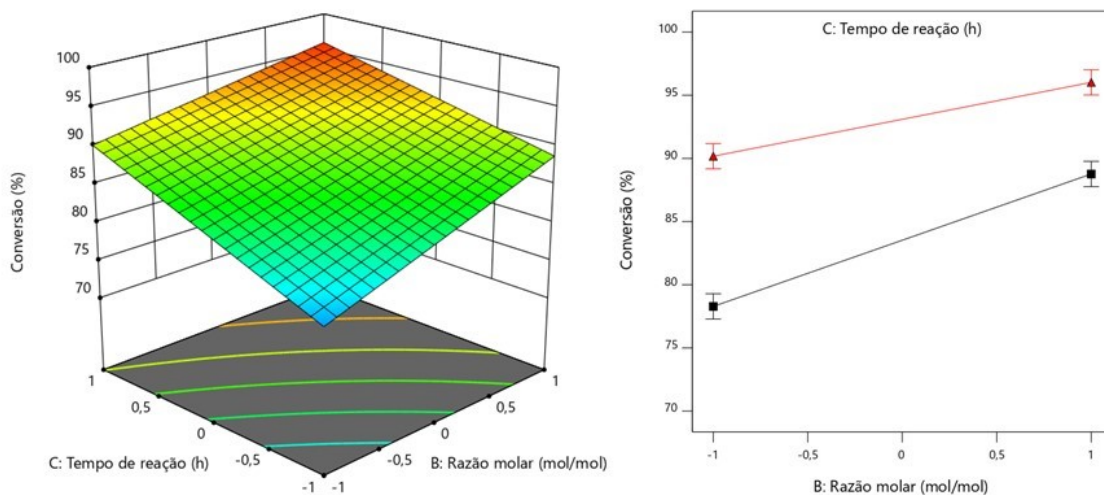


Figura 31 - Superfície de resposta para a conversão sendo influenciada pela razão molar óleo/metanol (B) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.

No gráfico de superfície de resposta entre os fatores B e C, ambos os fatores com suas variações de nível influenciam na conversão. Pela análise do valor P, determinado na ANOVA, os fatores são os mais significativos e apresentam alta influência para a resposta analisada. Assim, o fator C possui maior influência sobre a resposta conversão do que o fator B.

No gráfico de interação entre as variáveis, as retas não paralelas indicam a interação entre os fatores. Os efeitos provocados pela mudança do nível em B na resposta são dependentes dos níveis do fator C, mutuamente. As retas da interação BC apresentam a maior diferença entre os coeficientes angulares apresentados para a conversão, essa constatação confirma que, dentre as três interações dos fatores, a interação BC possui maior significância como confirmado pelo maior valor P determinado na ANOVA para as interações, demonstrado na Tabela 16.

6.2.1.4. Modelo matemático

O modelo matemático estimado para determinar a relação entre a resposta, conversão da reação de esterificação, de um óleo residual simulado a partir da acidificação de um óleo alimentar usado, e os parâmetros: percentagem de incorporação de ácido oleico, razão molar óleo/metanol e tempo de reação, obteve um coeficiente de determinação (R^2) de 0.9803, que representa um bom ajuste ao modelo estatístico.

A equação 4 representa a forma com que os fatores estudados e suas interações influenciam a conversão (R_1 , conversão):

$$R_1 = 88.31 - 1.47A + 4.08B + 4.79C + 0.8410AB + 0.0400AC - 1.16BC \quad (4)$$

Na equação pode-se perceber que o Fator A possui efeito negativo sobre a resposta, enquanto os fatores B e C possuem efeitos positivos, como já mencionados nas análises de efeitos principais e representados pelos sinais negativos e positivos atribuídos a cada fator. A ordem decrescente da influência dos fatores foi descrita como $C > B > A$, e na equação nota-se essa característica pelos respectivos coeficientes multiplicativos de cada fator.

A interação AC possui uma influência não significativa para a resposta, representada pelo correspondente baixo coeficiente observado na equação. A interação BC com efeito negativo possui maior influência do que a interação AB de efeito positivo na resposta.

6.2.1.5. Estimativa das melhores condições

Para as condições estudadas, fatores e seus respectivos níveis, foi possível determinar as melhores condições para obter o máximo da conversão do óleo simulado. As melhores condições com valores codificados e reais são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Melhores condições para a conversão.

Fator	Nome do fator	Nível	Valor real
A	Incorporação de Ácido Oleico	-1	20 %
B	Razão molar óleo/metanol	+1	1:40 (mol/mol)
C	Tempo de reação	+1	8 h

A média de conversão é de 96.6 %, que está dentro do intervalo previsto pelo modelo, com um nível de confiança de 95 %.

Na literatura, Li *et al.* (2008), utilizou o mesmo líquido iônico em estudo neste trabalho como catalisador, [HMIM]HSO₄, para a produção de biodiesel por transesterificação com óleo de colza e determinaram uma conversão máxima de 95 %. Yue *et al.* (2015), também estudaram a produção de biodiesel utilizando 1-metilimidazólio hidrogenossulfato [HMIM]HSO₄ como catalisador, porém utilizaram como matéria-prima ácido oleico e alcançaram uma conversão de 92.5 %. Para Roman (2018), utilizando [HMIM]HSO₄ como catalisador e ácido oleico como matéria-prima, nos parâmetros ótimos da reação obteve-se uma conversão de 95 %.

6.2.2. Análise do conteúdo em FAME do óleo simulado

6.2.2.1. Análise de variância

A tabela ANOVA para a resposta associada ao conteúdo em FAME é apresentada na Tabela 18. Para a análise de variância desta resposta, também foi utilizado o software Design Expert 11.

Tabela 18 - ANOVA para o conteúdo em FAME com $\alpha = 0.05$.

Variação	Soma dos Quadrados	GL*	Quadrados médios	F _{calculado}	F _{tabelado}	Valor P
Modelo	1109.94	6	184.99	257.21	3.37	1.52352x10 ⁻⁰⁹
A	1028.09	1	1028.09	1429.46	5.12	3.14374x10 ⁻¹¹
B	7.24	1	7.24	10.07	5.12	0.0113
C	61.67	1	61.67	85.75	5.12	6.7582x10 ⁻⁰⁶
AB	0.6869	1	0.6869	0.9551	5.12	0.3540
AC	10.89	1	10.89	15.14	5.12	0.0037
BC	1.37	1	1.37	1.90	5.12	0.2014
Residual	6.47	9	0.7192			
Falta de ajuste	1.74	1	1.74	2.95	5.32	0.1241
Erro puro	4.73	8	0.5910			
Total	1116.42	15				

A partir da ANOVA, nota-se a significância do modelo obtido para o conteúdo em FAME pela comparação do F_{calculado} (257.21) e F_{tabelado} (3.37), pois F_{calculado} > F_{tabelado} denota a significância do modelo. A comparação do valor P do modelo (1.52x10⁻⁹) com o α (0.05) atribuído, reafirma a significância do modelo, pois valor P < α . Assim, a regressão é

estatisticamente significativa e, portanto, o modelo ajusta-se bem aos dados experimentais, com um nível de confiança de 95 %. Em relação à falta de ajuste, a comparação entre o F_{tabelado} (5.32) e o $F_{\text{calculado}}$ (2.95) indica a não significância do fator por $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$, isto é, os erros do modelo são devidos a erros aleatórios e inerentes do sistema, e não a um problema com o ajuste dos dados. Portanto, para o conteúdo em FAME, o modelo é significativo, enquanto a falta de ajuste não é.

Para a análise de variância do conteúdo em FAME, os fatores significativos são A (percentagem da incorporação de ácido oleico), B (razão molar óleo/metanol), C (tempo de reação) e a interação AC, assim, as interações AB e BC não são significativas. Deste modo, a ordem decrescente de significância dos fatores é A, C, interação AC e B. As interações AB e BC não são significantes.

6.2.2.2. Análise residual

A análise dos resíduos é apresentada no gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 32) para a variável de resposta de conteúdo em FAME.

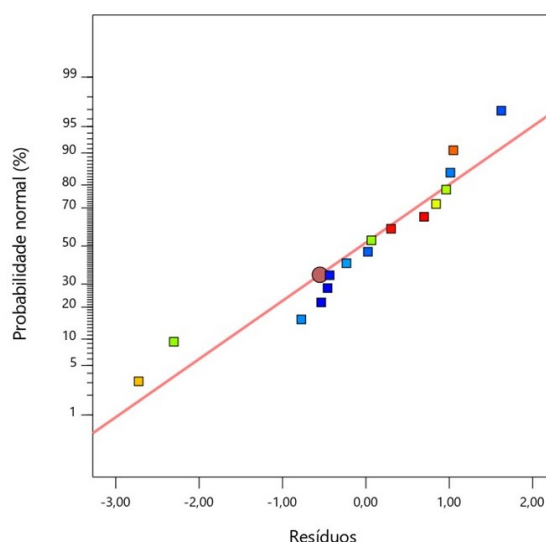


Figura 32 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos (conteúdo em FAME).

Os resíduos de cada tratamento apresentado para o conteúdo em FAME estão normalmente distribuídos muito próximos da linha diagonal, o que indica que o modelo encontrado é confiável e significativo.

A figura 33 representa o gráfico dos Resíduos vs Valores previstos para avaliar a variabilidade das repetições de um mesmo tratamento.

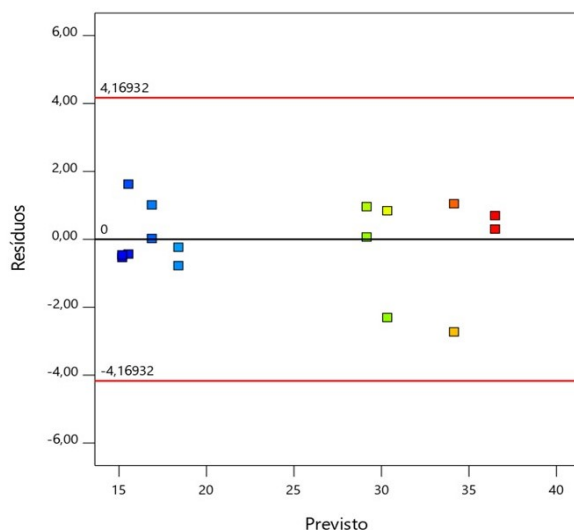


Figura 33 – Resíduos vs Valores previstos (conteúdo em FAME).

Na figura 33, para os dados, a maioria dos pontos estão próximos da linha central e não existe a presença de *outliers*, pois nenhum ponto representado no gráfico ultrapassa as linhas vermelhas, revelando a boa qualidade estatística dos dados e a adequação do modelo matemático estimado.

6.2.2.3. Efeito dos fatores

As médias ajustadas dos resultados experimentais do conteúdo em FAME para os respectivos níveis baixo e alto de (A) percentagem de ácido oleico incorporado no óleo alimentar usado, (B) razão molar óleo/metanol e (C) tempo de reação, são apresentadas na Figura 34.

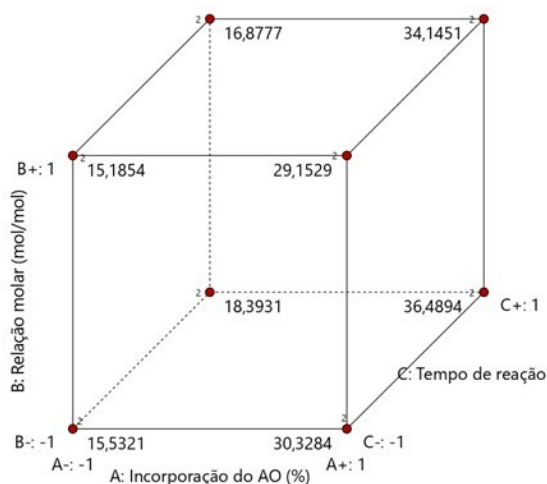


Figura 34 - Gráfico de cubo para conteúdo em FAME.

Os principais efeitos de cada parâmetro para o conteúdo em FAME são apresentados na Figura 35.

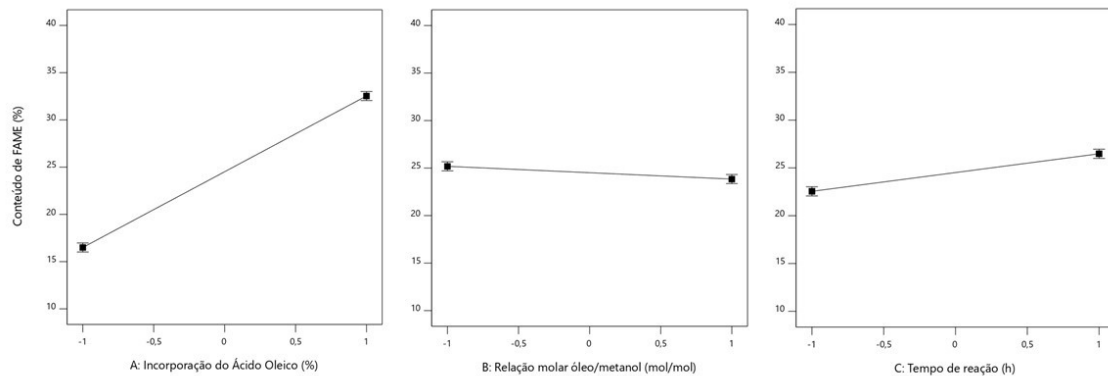


Figura 35 - Efeitos principais para o conteúdo em FAME.

Os três parâmetros: (A) incorporação de ácido oleico, (B) razão molar óleo/metanol e (C) tempo de reação foram significativos. Nos efeitos principais, os parâmetros A e C possuem efeito positivo para a variável resposta em estudo, devido ao conteúdo em FAME aumentar à medida que se alteram os níveis dos fatores do menor para o maior. De maneira contrária, o parâmetro B provoca na resposta um efeito negativo devido à redução no conteúdo em FAME quando se altera do menor nível para o maior. Os parâmetros B e C exibem linhas com baixo declive, menos acentuadas do que o parâmetro A que expressa maiores mudanças nos valores do conteúdo em FAME ao ocorrer a variação dos níveis.

A Figura 36 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis incorporação de ácido oleico (A) e razão molar óleo/metanol (B), e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

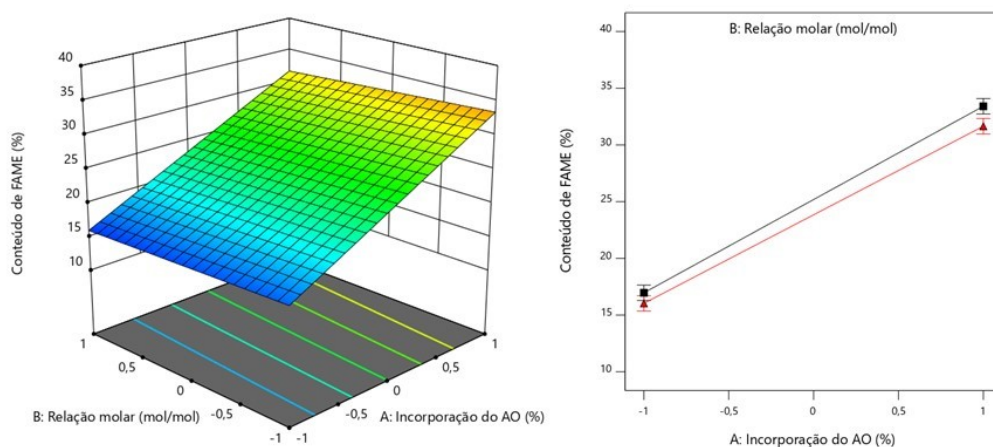


Figura 36 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela incorporação do ácido oleico (A) e a razão molar óleo/metanol (B) e gráfico de interação dessas variáveis.

A superfície de resposta indica que a variável B possui uma baixa influência para os resultados do conteúdo em FAME. Ao observar os valores ao longo do eixo B num ponto fixo em A, percebe-se apenas uma pequena variação na inclinação entre os níveis do fator. Por outro lado, fazendo a mesma análise para a variável A, é possível verificar que a resposta aumenta significativamente quando os níveis do fator variam. Assim, o fator A possui maior influência sobre a resposta conteúdo em FAME do que o fator B.

O gráfico de interação dos fatores A e B mostra duas retas praticamente paralelas que representam a inexistência da interação entre os fatores para com o resultado obtido, ou seja, o efeito provocado na mudança no nível do fator A na resposta é independente do nível do fator B e vice-versa. Confirma-se a não existência dessa interação pela análise do valor P determinado na ANOVA, onde a interação AB não possui significância para o modelo desenvolvido.

A Figura 37 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis incorporação de ácido oleico (A) e tempo de reação (C), e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

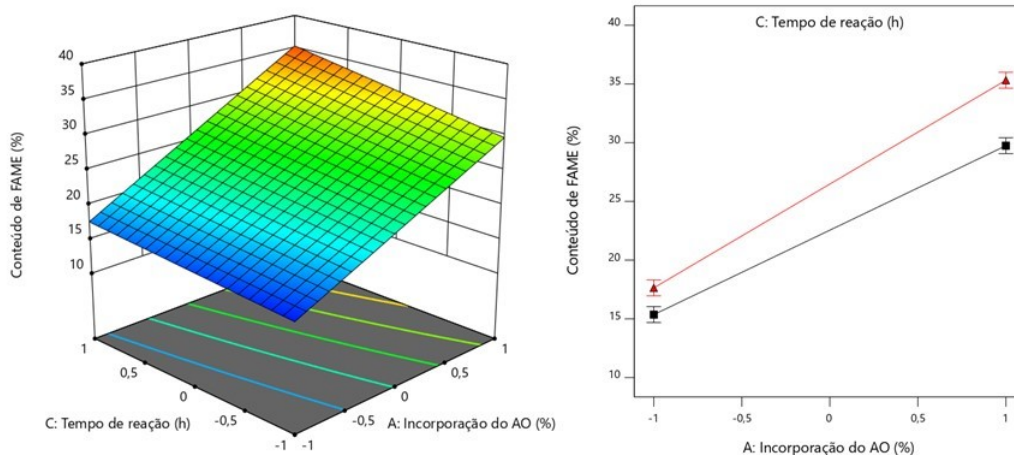


Figura 37 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela incorporação do ácido oleico (A) e tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.

A superfície de resposta indica que a variável A, como anteriormente, possui uma alta influência para os resultados. Ao observar os valores ao longo do eixo A num ponto fixo em C, percebe-se apenas uma elevada variação na inclinação entre os níveis do fator. No entanto, analisando a evolução da inclinação na reta referente ao eixo C, observa-se uma

pequena variação dos valores obtidos entre os níveis estudados. Assim, o fator A possui maior influência sobre a resposta conteúdo em FAME do que o fator C.

O gráfico de interação dos fatores A e C mostra duas retas não paralelas que representam a existência da interação entre os fatores para com o resultado obtido, ou seja, o efeito provocado na mudança no nível do fator A na resposta é dependente do nível do fator C e vice-versa.

A Figura 38 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis razão molar óleo/metanol (B) e tempo de reação (C), e o gráfico de interação dessas duas variáveis.

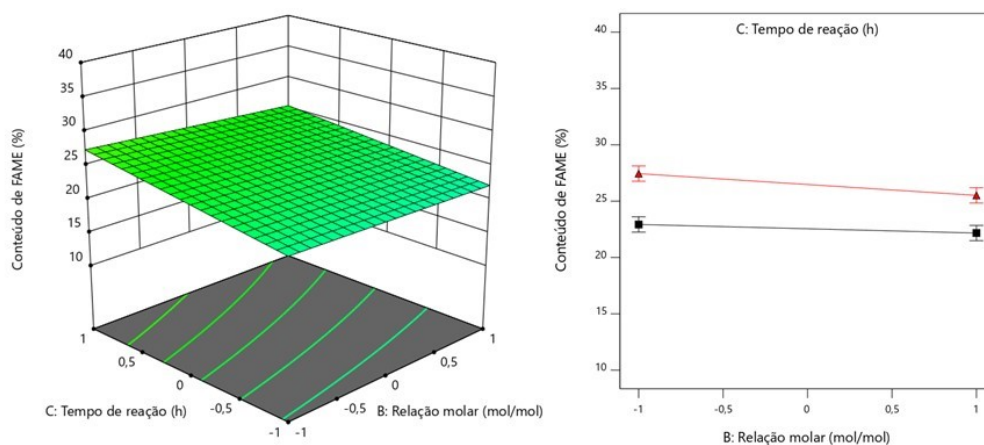


Figura 38 - Superfície de resposta para o conteúdo em FAME sendo influenciado pela razão molar óleo/metanol (B) e o tempo de reação (C) e gráfico de interação dessas variáveis.

A superfície de resposta indica que as variáveis A e C possuem baixa influência nos resultados do conteúdo em FAME. Nos dois eixos, ocorre a baixa variação da resposta quando se altera do nível menor ao maior.

O gráfico de interação dos fatores B e C mostra duas retas aproximadamente paralelas que representam a inexistência da interação entre os fatores para com o resultado obtido, ou seja, o efeito provocado na mudança no nível do fator B na resposta é independente do nível do fator C e vice-versa. Confirma-se a não existência dessa interação pela análise do valor P determinado na ANOVA, onde a interação BC não possui significância para o modelo adequado.

6.2.2.4. Modelo matemático

O modelo matemático estimado para quantificar a relação entre o conteúdo em FAME do biodiesel produzido a partir de um óleo residual simulado, e a percentagem de incorporação de ácido oleico nesse óleo, da razão molar óleo/metanol e do tempo de reação, possibilita a obtenção de um coeficiente de determinação (R^2) de 0.9942, revelando um bom ajuste do modelo estatístico aos resultados experimentais.

A equação 5 representa a forma com que os fatores estudados e suas interações influenciam a resposta estudada (R_2 , conteúdo em FAME):

$$R_2 = 24.51 + 8.02A - 0.6727B + 1.96C - 0.2072AB + 0.8250AC - 0.2922BC \quad (5)$$

Na equação pode-se perceber que os fatores A e C possuem efeito positivo sobre a resposta, enquanto o fator B possui um efeito negativo, como já mencionados nas análises de efeitos principais e representados pelos sinais negativos e positivos atribuídos a cada fator na equação. A ordem decrescente da influência dos fatores foi descrita como $A > C > B$, e na equação confirma-se essa característica pelos valores dos coeficientes associados a cada fator.

As interações AB e BC possuem influência não significativa para a resposta, representada pelo baixo coeficiente atribuído na equação. A interação AC possui maior influência do que as outras interações.

6.2.2.5. Estimativa das melhores condições

Para as condições estudadas, fatores e seus respectivos níveis, foi possível determinar as melhores condições para obter o máximo do conteúdo em FAME a partir do óleo simulado. As melhores condições com valores codificados e reais são apresentados na tabela 19.

Tabela 19 - Melhores condições para o conteúdo em FAME.

Fator	Nome do fator	Nível	Valor real
A	Incorporação de Ácido Oleico	+1	40 %
B	Razão molar óleo/metanol	-1	1:20 (mol/mol)
C	Tempo de reação	+1	8 h

A média de conversão é de 36.5%, que está dentro do intervalo previsto pelo modelo, com um nível de confiança de 95%.

Na literatura, Xu *et al.* (2015), num estudo da reação de transesterificação com óleo de mamona e 1-metilimidazólio hidrogenossulfato [HMIM]HSO₄ obtiveram um conteúdo em FAME de 89.82 %. Para Roman (2018), a partir do ácido oleico e do mesmo líquido iônico atingiu-se em condições ótimas reacionais o rendimento de FAME de 90 %.

6.2.3. Análise qualitativa por espectroscopia de infravermelhos (FT-IR)

A espectrofotometria de infravermelho (FT-IR) foi utilizada para identificar a natureza química das matérias-primas e dos constituintes do biodiesel. Na Figura 39, apresenta-se o espectro de FTIR obtido com uma amostra do óleo alimentar usado.

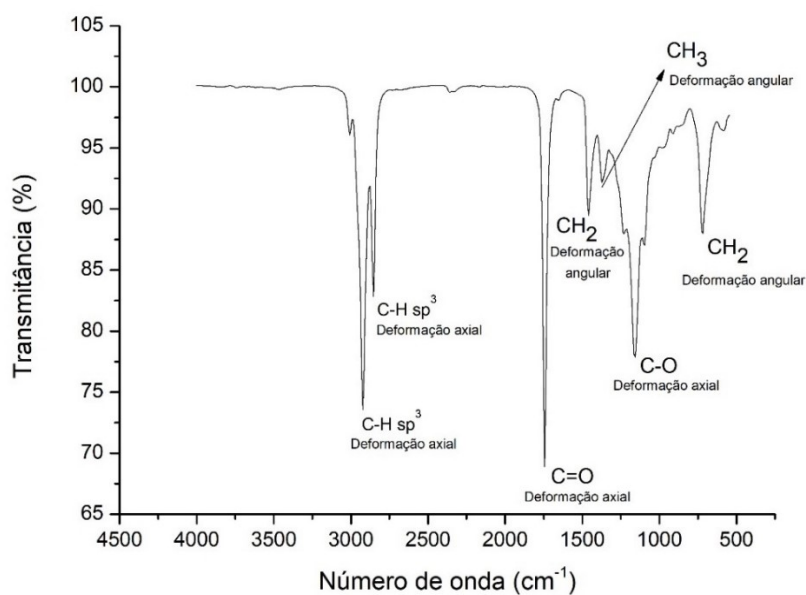


Figura 39 - Espectro de infravermelho do óleo alimentar usado.

O óleo alimentar é constituído maioritariamente por triglicerídeos, classificados como ésteres. Segundo Pavia *et al.* (2001), os ésteres apresentam bandas características devido à forte vibração de deformação axial da ligação C=O entre 1750-1735 cm⁻¹ e a vibração de deformação axial assimétrica da ligação C-O por volta de 1300 a 1000 cm⁻¹. Por volta de 3000 a 2840 cm⁻¹ ocorre a existência de uma deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, pelos átomos de hidrogênio ligados a carbonos (C-H)sp³ de cadeia aberta. Para a ligação de CH₂, duas bandas representam a vibração emitida, em aproximadamente 1465 cm⁻¹ tem-se a absorção do dobramento angular assimétrica e em

aproximadamente 720 cm^{-1} o dobramento angular simétrico do tipo tesoura de alifáticos. Por fim, o dobramento angular de CH_3 em aproximadamente 1375 cm^{-1} pode ser observado.

A figura 40 representa o espectro de infravermelho de uma amostra de ácido oleico.

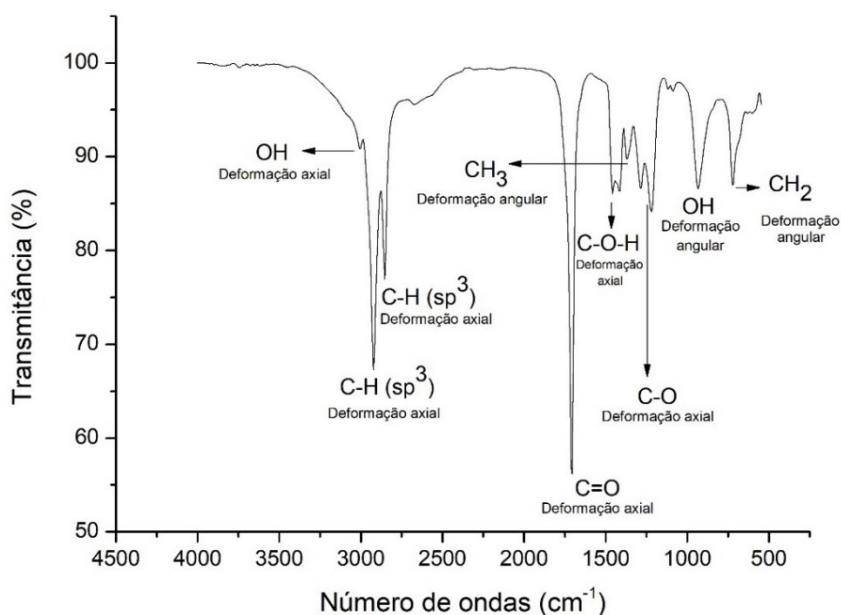


Figura 40 - Espectro de infravermelho do ácido oleico.

O ácido oleico é um composto pertencente ao grupo dos ácidos carboxílicos. De acordo com Silverstein *et al.* (2005), os ácidos carboxílicos apresentam bandas características. Entre 3300 e 2500 cm^{-1} , normalmente centrada em 3000 cm^{-1} , encontra-se uma banda representada pela deformação axial da forte ligação O-H que sobrepõe as deformações axial assimétrica e simétrica do $\text{CH}(\text{sp}^3)$ de cadeia aberta. Além disso, a ligação O-H apresenta uma banda representativa de sua deformação angular fora do plano próximo de 920 cm^{-1} . A ligação C=O apresenta intensa absorção pela deformação axial na região de $1720\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$. A interação C-O-H apresenta uma banda por volta de 1440 e 1395 cm^{-1} pela deformação axial no plano que ocorre na mesma região da vibração de deformação angular do grupo CH_2 . A ligação C-O de intensidade moderada, apresenta um duplete entre 1320 a 1210 cm^{-1} devido a deformação axial no plano.

Com a análise do FTIR também é possível identificar a natureza química do biodiesel. O espectro de infravermelho para uma amostra de biodiesel obtida para o melhor rendimento de FAME é apresentada na Figura 41.

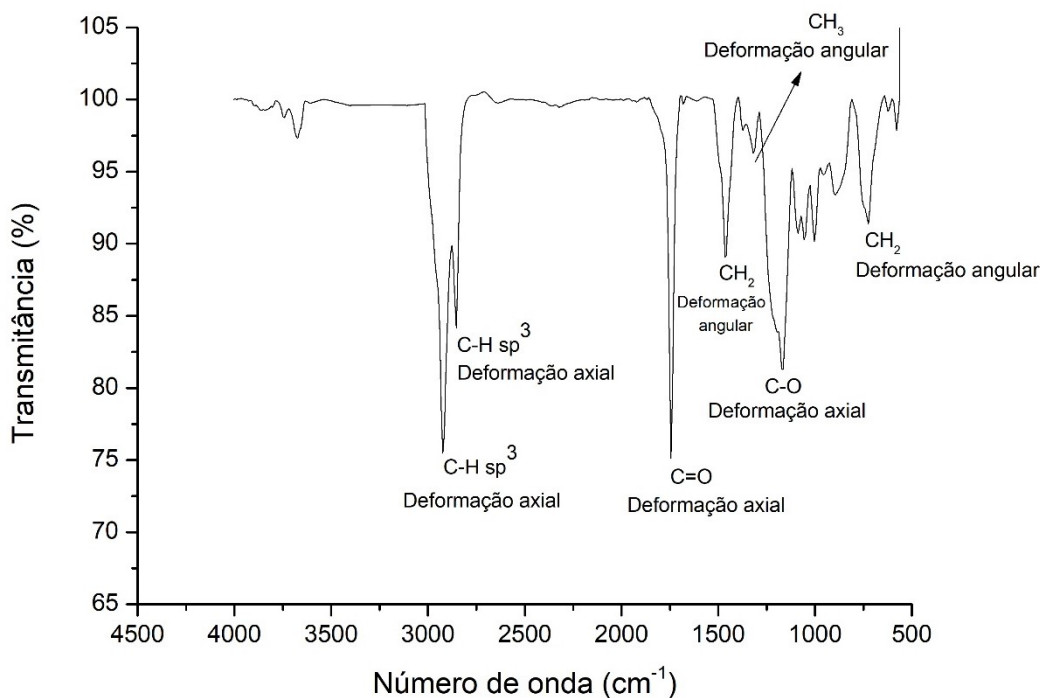


Figura 41 - Espectro de infravermelho para o biodiesel.

O biodiesel formado é constituído por FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos). Segundo Pavia *et al.* (2001), os ésteres exibem bandas características pela forte vibração de deformação axial da ligação C=O entre 1750-1735 cm^{-1} e a vibração de deformação axial assimétrica da ligação C-O por volta de 1300 a 1000 cm^{-1} . Em torno de 3000 a 2840 cm^{-1} apresenta uma deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, pelos átomos de hidrogênio ligados a carbonos (C-H) sp^3 de cadeia aberta. A ligação de CH₂ são representadas por duas bandas, em aproximadamente 1465 cm^{-1} tem-se a absorção do dobramento angular assimétrica e em aproximadamente 725 cm^{-1} o dobramento angular simétrico do tipo tesoura de alifáticos. Por fim, o dobramento angular de CH₃ em aproximadamente 1320 cm^{-1} pode ser observado.

6.3. APLICAÇÃO DE LI E NaOH COMO CATALISADORES SIMULTÂNEOS NUM ESTÁGIO

Com os resultados apresentados na secção anterior (ver Tabela 15, Figura 27 e Figura 34) pode-se perceber que o líquido iónico promoveu em maior significância a reação de esterificação, pois apresentou alta remoção da acidez e um conteúdo de FAME próximo do valor de ácido oleico incorporado. Por exemplo, na melhor condição de FAME obtivemos uma conversão de 87.90 % de AGL presentes no óleo simulado e 36.48 % de

conteúdo em FAME para uma amostra de óleo com 40 % de ácido oleico incorporado. Assim, para promover a reação de transesterificação do óleo alimentar usado, foi estudado o uso em conjunto de LI e do catalisador básico NaOH.

A Tabela 20 apresenta os resultados da conversão para as amostras com catalisadores em conjunto e para as amostras “em branco” com catalisadores individuais ou sem presença de catalisadores.

Tabela 20 - Conversão das amostras com catalisadores em conjunto e amostras brancas.

Amostra	NaOH (%p.)	LI (%wt.)	C ₁ (%)	C ₂ (%)	C _{Média} (%)
1	10	10	91.69	93.78	92.73
2	30	10	94.32	95.31	94.82
3	50	10	91.39	88.49	89.94
4	70	10	89.79	91.09	90.44
5	90	10	89.46	94.08	91.77
6	100	10	82.83	86.88	84.86
B1	0	10	95.64	93.79	94.72
B2	0	0	76.96	77.56	77.26
B3	100	0	95.03	96.57	95.80

Nota: C (%): conversão; %p.: percentagem do valor padrão; %wt: percentagem do peso do óleo.

Nas amostras B2 (branco sem presença de catalisador) a conversão apresentada foi de 77.26 %, o que pode ser considerada relativamente alta para uma reação apenas com óleo e metanol. Pode-se observar também a similaridade na conversão entre os catalisadores LI e NaOH (B1 e B3, respectivamente), apresentando ambos uma conversão próxima dos 95 %. Na adição de NaOH em conjunto com o LI, as conversões mantiveram-se relativamente próximas, independente da quantidade de catalisador básico adicionado. No entanto, é de salientar que o parâmetro “conversão” quantifica genericamente a redução de acidez na amostra de óleo convertida, que não tem de ser necessariamente devida apenas a reações de esterificação, mas pode igualmente dever-se a reações de neutralização, o que parece ser o caso para alguns dos ensaios apresentados.

A Tabela 21 apresenta os resultados do conteúdo em FAME para as amostras com catalisadores em conjunto e para as amostras brancas com catalisadores individuais ou sem presença de catalisadores.

Tabela 21 – Conteúdo em FAME das amostras com catalisadores em conjunto e amostras brancas.

Amostra	NaOH (%p.)	LI (%wt.)	F ₁ (%)	F ₂ (%)	F _{Média} (%)
1	10	10	0.80	0.76	0.78
2	30	10	0.99	0.77	0.88
3	50	10	0.89	0.82	0.86
4	70	10	0.84	0.87	0.86
5	90	10	0.62	0.77	0.70
6	100	10	0.95	0.88	0.92
B1	0	10	1.79	1.59	1.69
B2	0	0	0.28	0.36	0.32
B3	100	0	90.4	87.8	89.1

Nota: F (%): conteúdo em FAME; %p.: percentagem do valor padrão; %wt: percentagem do peso do óleo.

Para a amostra branca B3, com apenas o catalisador básico NaOH, foi encontrado o maior rendimento de FAME com 89.1 %. Com esse rendimento e conversão de aproximadamente 95 %, mostra-se que o catalisador foi capaz de promover a transesterificação dos triglicerídeos presentes na amostra e de reduzir a sua acidez.

Como esperado, a amostra B2, sem a presença de catalisador apresentou o menor rendimento, 0.32 %, demonstrando a necessidade de catalisadores na reação para que se obtenha um produto que atenda as normas existentes.

A amostra branca B1, com o LI como catalisador, apresentou um conteúdo em FAME de 1.69 % e apresentou uma conversão de 94.72 %. Esses valores indicam que não ocorreu reação de transesterificação nos ensaios, e sim a reação de esterificação.

Em relação às amostras, com catalisadores mistos LI e NaOH, os rendimentos de FAME foram baixos, menores que os obtidos apenas com NaOH ou LI. A presença de uma alta conversão, próxima de 90 %, e um conteúdo em FAME menor que 1 % implica a possível reação de saponificação, onde os AGL presentes no meio reagiram com o catalisador básico (NaOH) e produziram sabões. O baixo índice de FAME indica que pequena parte dos AGL, na presença do catalisador LI, se converteram em FAME, por esterificação.

6.4. RECUPERAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

O processo de uso e recuperação do líquido iônico [HMIM]HSO₄ foi realizado em cinco experiências consecutivas. A variação entre os ensaios para a conversão é apresentada na Figura 42.

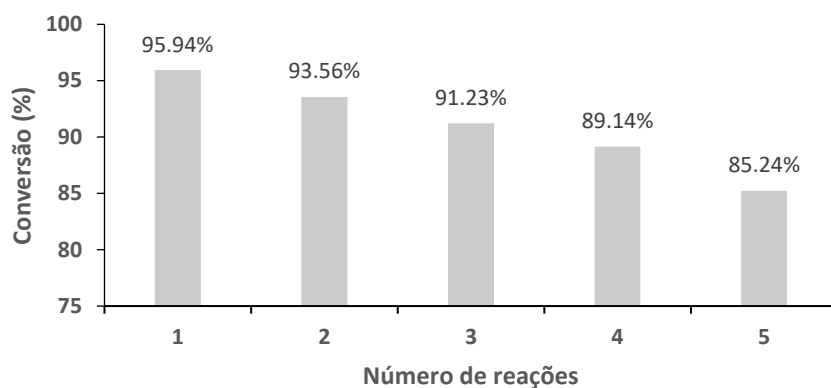


Figura 42 - Variação da conversão durante a recuperação do LI.

A taxa de conversão apresentada nas 5 experiências diminuiu gradualmente após cada ensaio realizado. A diferença entre o primeiro e o último ensaio foram de 10 % da conversão.

A variação entre os ensaios para o conteúdo em FAME é apresentada na Figura 43.

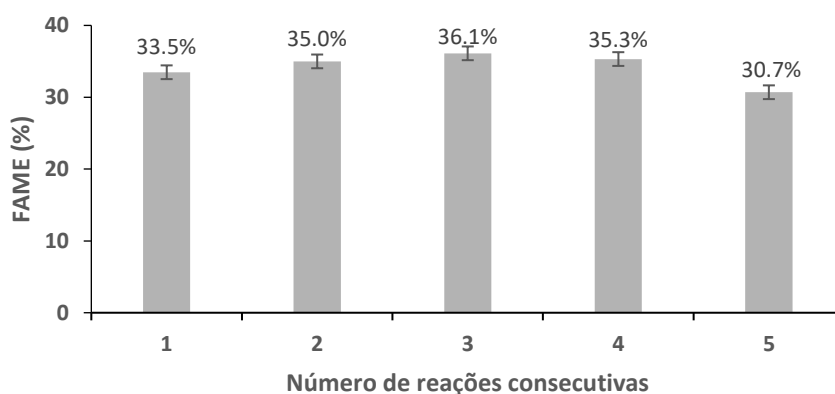


Figura 43 - Variação do conteúdo em FAME durante a recuperação do LI.

A conteúdo em FAME obtido manteve-se próximo dos 35% durante as quatro primeiras reações, reduzindo 5 % na quinta reação.

A variação da massa de LI (ou da fase recuperada que inclui o LI) entre os ensaios de reação é observada na Figura 44.

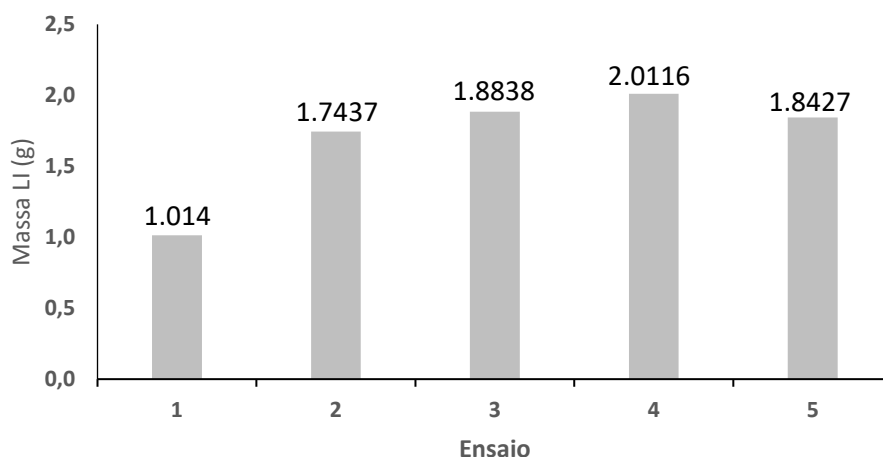


Figura 44 - Massas de LI inicial (ensaio 1) e das amostras da fase de LI recuperadas (ensaios 2 a 5).

A primeira reação foi realizada com a introdução de 1.014 g de LI como catalisador. Após a secagem da fase aquosa, uma nova reação foi realizada com o LI recuperado, repetindo o processo até a quinta reação. As massas nos ensaios 2 a 5 (ver Figura 44), onde ocorreu a recuperação e reutilização do LI, apresentaram-se maiores do que a massa inicial (ensaio 1). No momento da separação das fases, tentou-se assegurar a maior eficiência de separação possível entre a fase orgânica (óleo+FAME) e a fase aquosa (LI+água+metanol) para que todo LI presente fosse recuperado por processos de evaporação. O aumento da massa entre as reações pode ser explicado por pequenas quantidades da fase orgânica que tenham contaminado a fase aquosa, e pela não evaporação total da água durante o aquecimento em estufa.

Uma possibilidade para a recuperação do líquido iônico sem problemas de contaminação com outros compostos, seria aplicar procedimentos de extração líquido-líquido. De acordo com Mai *et al.* (2014), a água e muitos solventes são capazes de separar fases quando utilizados para extrair ou separar contaminantes do líquido iônico. Para produtos hidrofílicos a lavagem com água destilada realiza a extração de LI miscíveis. Para amostras com compostos orgânicos como o óleo e o biodiesel, por exemplo, o recomendado seria realizar a extração com solventes orgânicos como o éter dietílico e o hexano para uma remoção mais efetiva de contaminantes.

Com a reutilização do LI [HMIM]HSO₄, podemos dizer que neste estudo a recuperação foi possível quatro vezes, totalizando cinco ensaios consecutivos, com resultados satisfatórios de conversão (maiores que 85 %) e rendimento de FAME (35 %) pela esterificação. Yue *et al.* (2015), reutilizou o líquido iônico por nove vezes com os valores

de conversão superiores a 85 %, utilizando como matéria-prima o ácido oleico. Xu *et al.* (2015) obtiveram um conteúdo em FAME de 89.82% com a transesterificação do óleo de mamona e referiram a reutilização do LI por quatro vezes sem perda significativa da atividade catalítica.

7. CONCLUSÕES

A utilização do óleo alimentar usado possibilita a diminuição do custo de produção do biodiesel, visto que, esta é uma característica fundamental para que o produto final seja competitivo com o mercado petroquímico. O óleo alimentar usado foi caracterizado apresentando um índice de acidez de 1.56 mg KOH/g e a determinação da sua composição permite concluir que é um óleo de girassol usado (9 % de C16:0, 3 % de C18:0, 27.4 % de C18:1 e 37.7 % de C18:2).

Para ambas as respostas estudadas, conversão e conteúdo em FAME, os três fatores: (A) percentagem de incorporação de ácido oleico, (B) razão molar óleo/metanol e (C) tempo de reação, apresentaram significância estatística. Para a conversão, a influência dos fatores foi C>B>A e deste modo, foi possível determinar as melhores condições experimentais para se obter a maior conversão possível: 20 % de incorporação de ácido oleico, razão molar óleo/metanol de 1:40, 8 h de reação, para a temperatura de 90 °C e 10%wt. de catalisador, levando a uma conversão de 96.6 %. Em relação ao conteúdo em FAME, a influência dos fatores foi A>C>B e a melhor condição para o maior rendimento de FAME, com 36.5 %, foi de 40 % de incorporação de ácido oleico, razão molar óleo/metanol de 1:20, 8 h de reação, igualmente para a temperatura de 90 °C e 10 %wt. de catalisador. Com uma taxa de conversão elevada e um rendimento de FAME próximo ao valor de ácido oleico adicionado, conclui-se que o LI utilizado, promoveu essencialmente a reação de esterificação nos ensaios realizados, tendo demonstrado influência praticamente nula na catálise da reação de transesterificação.

As reações com os catalisadores LI e NaOH utilizados simultaneamente para promover a reação de transesterificação, apresentaram taxas de conversão elevadas (90 %) e um conteúdo em FAME muito baixo (cerca de 1 %), indicando a existência da reação de saponificação dos AGL pelo NaOH e a esterificação pelo LI.

A reutilização do líquido iónico é viável, tendo-se obtido nos 5 ensaios consecutivos (4 recuperações) conversões acima dos 85 % e um conteúdo em FAME estável e próximo de 35 %.

Em conclusão, o LI, [HMIM]HSO₄, não foi capaz de promover a reação de transesterificação, porém apresentou ótimos resultados como catalisador da reação de esterificação. A sua utilização pode ser aplicada como um tratamento preliminar para

óleos comerciais não comestíveis com elevados teor de AGL, ou seja, óleos ácidos. Um tratamento preliminar pode aumentar o custo de produção de biodiesel, porém a recuperação do LI é uma vantagem para diminuir os custos do processo. O uso de óleos alimentares usados de elevada acidez é outra alternativa que proporciona a diminuição do custo de produção e assim contribui para um aumento de competitividade no mercado de comercialização de combustíveis.

7.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, no âmbito desta dissertação, seria de grande valia:

- Estudar a influência e otimizar os parâmetros fixados, temperatura e carga mássica de catalisador (LI), conjuntamente com os demais parâmetros, percentagem de incorporação do ácido oleico, razão molar óleo/metanol e tempo de reação;
- Testar a produção de biodiesel com óleo alimentar usado em dois estágios: o primeiro com o LI [HMIM]HSO₄ como catalisador para esterificação dos AGL presentes no óleo alimentar usado, e o segundo numa reação consecutiva, com catalisadores clássicos básicos, como NaOH e o KOH, para a promoção da reação de transesterificação.
- Avaliar alternativas para evitar a desativação do catalisador clássico NaOH para utilizações em reação em simultâneo com o LI na promoção da reação de transesterificação.
- Realizar o estudo da recuperação e reuso do LI aplicando técnicas de extração líquido-líquido, testando primeiramente lavagens da fase aquosa com água destilada para separação do LI em uma fase adicional. Caso os resultados não se apresentem satisfatórios, realizar a extração com solventes orgânicos como o éter dietílico ou hexano.

REFERÊNCIAS

Adewale, P.; Dumont, M.; Ngadi, M.; Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 574-588, 2015.

AGN (Associação Portuguesa das Empresas de Gás Natural). O que é o gás natural?. 2018. Disponível em: <<http://agnatural.pt/pt/o-gas-natural/o-que-e-o-gas-natural>>. Acesso em: jun de 2018.

Ambat, I.; Srivastava, V.; Sillanpää, M.; Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 90, p. 356-369, 2018.

Andreani, L.; Rocha, J. D.; Use of ionic liquids in biodiesel production: a review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, p. 1-13, 2012.

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Atlas de energia elétrica do Brasil. 2º edição, 243 p. Brasília, 2005.

ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica). Atlas de energia elétrica do Brasil. 3º edição, 236 p. Brasília, 2008.

Anjos, A. Curso: Planejamento de experimentos I. Notas de aula. Curitiba. 98f. 2005.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis). Óleo diesel, 2017. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel> >. Acesso em: nov de 2017.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis). Biocombustíveis, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em: nov de 2017.

APETRO (Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas). Refinação, 2018. Disponível em: <<https://www.apetro.pt/sectores-de-atividade/refinacao/20>>. Acesso em: jun de 2018.

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. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012; 16:2070–93.

Atkins, P. W.; Jones, L.; *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman Editora, 2012.

Banković-Ilić, I. B.; Stojković, I. J.; Stamenković, O. S.; Veljković, V. B.; Hung, Y.; Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 32, p. 238-254, 2014.

Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira E. P.; Villar, L. S.; Escaleira, L. A.; Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

Borges, M. E.; Díaz, L.; Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

Braga, A.; Bohm, G. M.; Pereira, L. A. A.; Saldiva, P.; Poluição atmosférica e saúde humana. *Revista USP*, n. 51, p. 58-71, 2001.

British Petroleum. BP Statistical review of world energy June 2018. 67ª edição. 2018.

Bhuiya, M. M. K.; Rasul, M. G.; Khan M. M. K.; Ashwath, N.; Azad, A. K.; Hazrat, M. A.; Second generation biodiesel: potential alternative to-edible oil-derived biodiesel. *Energy Procedia*, v. 61, p. 1969-1972, 2014.

Caldas, B. S.; Nunes, C. S.; Souza, P. R.; Rosa, F. A.; Visentainer, J. V.; Junior, O. O. S.; Muniz, E. C.; Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim]HSO₄ as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 289-297, 2016.

Carvalho, J. F; Combustíveis fósseis e insustentabilidade. *Ciência e Cultura*, v. 60, nº3, p. 30-33, 2008.

Carvalho, H. M.; Ribeiro, A. B.; Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. *Bolsista de Valor: Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 49-53, 2012.

Calvalcante, P. M. M.; da Silva, R. L.; de Freitas, J. J. R.; de Freitas, J. C. R.; de Freitas Filho, J. R.; Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. *Educación química*, 26(4), 319-329. 2015.

Casa civil do Brasil. Lei nº 11.097/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília, DF, jan. 2005.

CCDR LVT (Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo). O ar e os poluentes atmosféricos. 2016. Disponível em: <<http://www.ccdr-lvt.pt/pt/o-ar-e-os-poluente-atmosfericos/8082.htm>>. Acesso em: jun de 2018.

Chisti, Y.; Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances*, v. 25, n. 3, p. 294-306, 2007.

CNT (Confederação Nacional do Transporte). Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. 28 p. Brasília, 2012.

COMITÉ EUROPEU DE PADRONIZAÇÃO. EM 14214: Combustíveis para veículos motorizados, Éster metílico de ácidos gordos (FAME) para motores a diesel. Requisitos, métodos de teste e valores limite. 2008.

COMITÉ EUROPEU DE PADRONIZAÇÃO. EN 14140: Derivados de gordura e óleo - Ésteres Metílicos Ácidos Graxos (FAME) - Determinação do valor do ácido 2003; 3: 1–14.

Comité Europeu de Normalização. EN-14103: Gorduras e derivados do petróleo - Ésteres Metílicos Ácidos Graxos (FAME) - Determinação do teor de éster metílico do éster e do ácido linolênico 2003: 1–11.

Declaration, Stockolm. Declaration of the United Nations conference on the human environment, 1972.

Decreto de Lei nº 117/2010. D.L Série I. 25/10/2010. p.4782-4795.

Decreto de Lei nº152-c/2017. D.L Série I. 11/12/2017, p. 6584(73) a 6584(88).

Demirbas A.; Biodiesel. London: Springer London, 2008.

Demirbas, A.; Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Convers. Manag.* 50, 2239–2249. 2009a.

Demirbas, A.; Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 4, p. 923-927, 2009b.

Elsheikh, Y. A.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Yusup, S.; Wilfred, C. D.; Brønsted imidazolium ionic liquids: synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 804-809. 2011.

ENMC (Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis). Introduções ao consumo: Gasóleo. (2018a). Disponível em: < http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/mercado-de-combustiveis/indicadores/introducoes-ao-consumo/#gasoleo_4;ton;2018>. Acesso: jun de 2018.

ENMC (Entidade Nacional para o Mercado de combustíveis). Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, (2018b). Disponível em: <<http://enmc.pt/en-GB/activities/biofuels/indicators/materias-primas-utilizadas-na-producao-de-biocombustiveis/>>. Acesso: jun de 2018.

EUROSTAT. Share of energy from renewable sources. 2018. Disponível em: <appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do> Acesso em: jul de 2018.

Fauzi, A. H. M.; Amin, N. A. S.; Optimization of oleic acid esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis. *Energy conversion and management*, 76, 818-827. 2013.

Freemantle, M.; An introduction to ionic liquids. Royal Society of Chemistry, 2010.

Gabriel, K. C. P.; Produção de biodiesel a partir de óleo de palma. 2015. 117f. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2015.

Gomes, C. A.; Sampaio, J.S.; Biocombustíveis: a caminho de uma “sociedade de reciclagem”. *Revista Eletrônica de Direito Público*. vol. 4, nº 2, p.389-418, 2017.

Gouveia, L.; Oliveira, A. C.; Congestri, R.; Bruno, L.; Biodiesel from microalgae. In: *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. p. 235-258. 2018.

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 (11) (2011)]. *Bioresource technology*, 140, 447-450. 2013.

Hajipour, A. R.; Khazdooz, L.; Ruoho, A. E.; Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1, 1-diacetates under solvent-free conditions. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 1, p. 89-96, 2008.

Han, B.Y.; Chen, Y. B.; Zhang, W. D.; Zhao, X. L.; A review on biodiesel synthesis using catalyzed transesterification base ionic liquids as catalyst. In: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2013. p. 303-308.

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 Processing Technology*, 90 (12), 1502-1514. 2009.

IEA (International Energy Agency). Fornecimento de energia primária por fonte, 2018. Disponível em:
<<https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2015&category=Key%20indicators&indicator=TPESbySource&mode=chart&categoryBrowse=false>>. Acesso em: jul de 2018.

Ishak, Z. I.; Sairi, N. A.; Alias, Y.; Aroua M. K. T.; Yusoff, R.; A review of ionic liquids as catalysts for transesterification reactions of biodiesel and glycerol carbonate production. *Catalysis Reviews. Science and Engineering*, vol. 59, nº. 1, p. 44–93, 2017.

Knothe, G.; Steidley, K. R.; Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy & fuels*, v. 19, n. 3, p. 1192-1200, 2005.

Konishi, F.; Soares, P. M.; Galvão, R. A.; Silva, M. S.; Rocha, A. M.; Uma década da tecnologia bicomcombustível: Análise do segmento automobilístico e a sua correlação com o sector sucroalcooleiro. *Energia na agricultura*, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 272-276, 2014.

Li, H. W. Q.; Lan X.; Wang, X.; Song, H.; Preparation of biodiesel from rapeseed oil catalyzed by ionic liquid [Hmim] HSO₄ [J]. *China oils and fats*, v. 4, p. 021, 2008.

Liu, S.; Wang, Z.; Yu, S.; Xie, C.; Transesterification of waste oil to biodiesel using Brønsted acid ionic liquid as catalyst. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 27(2), 289-294. 2013.

Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos, *Quím. Nova*, 32, 1596–1608, 2009.

- Mai, N. L.; Ahn, K.; Koo, Y.; Methods for recovery of ionic liquids—a review. *Process Biochemistry*, v. 49, n. 5, p. 872-881, 2014.
- Maria, L. C. S.; Amorim, M. C. V.; Aguiar, M. R. M. P.; Santos, Z. A. M.; Castro, P. S. C. B. G.; Balthazar, R. G.; Petróleo: um tema para o ensino de química. *Química Nova na Escola*, v. 15, 2002.
- Mendes, L. F. B.; Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras. 2015. 80f. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.
- Meneghetti, S. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C.; A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, 5(1), 63-73. 2013.
- Moniruzzaman, M.; Goto, M.; Ionic liquids: future solvents and reagents for pharmaceuticals. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 44, n. 6, p. 370-381, 2011.
- Montgomery, D. C.; Introduction to statistical quality control. John Wiley & Sons (New York), 2009.
- Montgomery, D. C.; Runger, G. C.; Estatística Aplicada e Probabilidade Para Engenheiros. Grupo Gen-LTC, 2010.
- Narasimharao, K.; Lee, A.; Wilson, K.; Catalysts in production of biodiesel: a review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 1, n. 1, p. 19-30, 2007.
- Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, v. 373, n. 1-2, p. 1-56, 2010.
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Infrared spectroscopy. Introduction to spectroscopy, v. 4, 2001. Thomson Learning.
- Phan, A. N.; Phan, T. M.; Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*, v. 87, n. 17-18, p. 3490-3496, 2008.
- Piva, R. B.; Economia ambiental sustentável: os combustíveis fósseis e as alternativas energéticas. 2010. 80 f. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- Ponnusami, V.; Krithika, V.; Madhuran, R.; Srivastava, S. N.; Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 397-403. 2007.

Ramos, L. P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M. A. F.; Muniz-Wypych, A. S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. S.; Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Rev. Virtual Quim*, 9(1), 317-369. 2017.

REA (Portal do Estado do Ambiente – Portugal). Energia e clima. Emissões de gases do efeito estufa, 2018. Disponível em: <<https://rea.apambiente.pt/content/emiss%C3%B5es-de-gases-com-efeito-de-estufa>>. Acesso em: jun. de 2018.

Roman, F. F.; Biodiesel production through esterification applying ionic liquids as catalysts. 2018. 121f. Tese de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal, 2018.

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. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62-92, 2016.

Senado Federal. Conferência Rio-92 sobre o ambiente do planeta: desenvolvimento sustentável dos países. Em discussão!. *Revista de audiências públicas do Senado Federal*, Ano 3, nº11, jun. de 2012. 2012.

Silva, T. B.; Líquidos iônicos - alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicação. 2004. 49f. Trabalho de Conclusão de curso. Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2004.

Silva, S. D.; Breve enciclopédia do biodiesel. Porto: Vida Económica - Editorial SA. 2009.

Silva, L. C. M.; Processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade. 2014. 102f. Tese de mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, Portugal, 2014.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; Spectrometric identification of organic compounds. Seventh edition. John Wiley & Sons. 2005.

Singh, S. P.; Singh, D.; Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.

Ullah Z.; Bustam M.A.; Man Z.; Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. *Renewable Energy*. 2015, 77:521–6.

União Europeia. Diretiva nº28/2009 do Conselho do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. *Jornal Oficial L140* de 5 de junho.

União Europeia. MEMO/03/154. Protocolo de Quioto. Bruxelas, 2003.

União Europeia. Decisão nº 1386/2013/UE do Parlamento Europeu e do Conselho. 2013, 20 de novembro. 7º Programa de Ação para o Ambiente.

Verma, P.; Sharma, M. P.; Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, 62:1063–71.

Vieira, T. Q.; Ferreira, W. B.; Araújo, W. C.; Cunha, T. H. C. S.; Vidal, I. C. A.; Melo, D. J. N.; Estudo da viabilidade do uso de resíduos líquidos no cultivo da microalga *Chlorella sp* visando a produção de biocombustíveis. *Revista Monografias Ambientais – REMOA*, v.13, n.4, p.3477-3490, set-dez, 2014.

Wasserscheid, P.; Welton, T. (Ed.). *Ionic liquids in synthesis*. John Wiley & Sons, 2008.

Xu, W., Ge, X. D., Yan, X. H., Shao, R.; Optimization of methyl ricinoleate synthesis with ionic liquids as catalysts using the response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 275, 63-70. 2015.

Yaakob, Z.; Mohammad, M.; Alherbawi, M.; Alam, Z.; Sopian, K.; Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 18, p. 184-193, 2013.

Yan-Qin, H.; Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Catalyzed by Ionic Liquid. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, v. 31, p. 176, 2010.

Yue, S.; Lei, L.; Tieqiang, R.; Qingdong, Q.; Qiang, L.; Synthesis of oleic acid methyl oleato catalysed by acid ionic liquid [HMIM]HSO₄. *China oil and fats*. 2015

Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K.; Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770-777. 2009.

Zortea, R.; Avaliação da Sustentabilidade do Biodiesel da Soja no Rio Grande do Sul: uma abordagem de ciclo de vida. 213f. 2015. Tese de Doutorado. (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

Zuñiga, A. D. G.; Paula, M. M.; Coimbra, J. S. D. R.; Martins, E. C. A.; Silva, D. X. D.; Telis-Romero, J.; Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. *Pesticidas*, 55-72. 2011.