

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO USANDO HIDRÓXIDO DE COLINA COMO CATALISADOR

Renata Rios de Oliveira Pimenta Lima

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química no contexto do Programa de Dupla Diplomação com a Universidade Salvador

Orientação:

Professora Doutora Ana Maria Alves Queiroz da Silva

Professor Doutor António Manuel Esteves Ribeiro

Professor Doutor Paulo Miguel Pereira de Brito

Coorientação:

Professora Doutora Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato

Bragança

2020

Estudo da produção de biodiesel por transesterificação usando hidróxido de colina como catalisador

Renata Rios de Oliveira Pimenta Lima

Orientação:

Professora Doutora Ana Maria Alves Queiroz da Silva

Professor Doutor António Manuel Esteves Ribeiro

Professor Doutor Paulo Miguel Pereira de Brito

Coorientação:

Professora Doutora Ana Katherine de Carvalho Lima Lobato

Agradecimentos

Para o sucesso desse trabalho foi necessário a contribuição de pessoas indispensáveis.

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

Aos meus pais, Luiz Pimenta e Suzana Rios e meus irmãos Flávia Rios e Rodrigo Luiz Pimenta, é preciso agradecer por tudo que sou e conquistei, por todo o suporte, pelo apoio, pela confiança, pelo carinho e amor todo esse tempo não só durante o mestrado, mais em todo o meu caminho de vida.

A minha família que mesmo longe foi de extrema importância.

É preciso fazer um agradecimento especial ao André Luis Giovaninni, meu professor não só do esporte, mas da vida, que me ensinou a enxergar “o copo sempre meio cheio, e não meio vazio”, que neste ano foi essencial ser enxergado dessa forma.

As minhas amigas/irmãs Júlia Cacim, Maria Paula Sales e Viviane Ramos, que são meu porto seguro em qualquer lugar do mundo.

Aos meus amigos que ficaram no Brasil e aos que estão espalhados pelo mundo, que me apoiaram nesse ano.

Aos amigos que fiz aqui em Bragança, que foram de extrema importância, para que a saudade de casa ficasse menor.

Agradeço a vocês, Abner Brito, Camila Queiroz, Flávia Cunha, Gabriela Prates, João Vitor Sales e Yana Amaral, por todos esses meses morando junto sempre podendo contar com o apoio e amizade, eterno T7.

Aos meus amigos do laboratório, Ana Lima, Gabriel Laender, Heloísa Diniz e os amigos do LSRE, agradeço por toda ajuda, animação, amizade, e por transformar os dias de luta em dias de glória.

À Dr.^a Paula Plasencia por toda a ajuda como profissional, mas também por toda a amizade ao longo deste ano e a engenheira Maria João Afonso por todo suporte no laboratório.

Você pode sonhar, criar, desenhar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas é necessário ter pessoas para transformar seu sonho em realidade.

(Walt Disney)

RESUMO

A produção de biodiesel é geralmente realizada por transesterificação alcalina de óleos com baixo teor de ácidos gordos livres (AGL). Visando diminuir os custos de produção do biodiesel, óleos de baixa qualidade ou residuais têm sido investigados como alternativas de fontes de matéria-prima. No entanto, a reação catalisada com hidróxido de sódio pode apresentar problemas na etapa de purificação, causados pela formação de sabões. Neste estudo, o catalisador hidróxido de colina foi sintetizado e o seu espectro de FTIR foi comparado com o do hidróxido de colina comercial. Usando o software do próprio equipamento foi possível obter uma correspondência de 85% entre ambos. Todavia, decidiu-se utilizar o hidróxido de colina comercial para ser aplicado na produção de biodiesel, a partir de óleo de girassol virgem e residual, devido ao longo período de tempo (aproximadamente 1 semana) necessário para sintetizar o catalisador, assim como ao baixo rendimento de síntese (médio de 60%). Apresenta-se uma otimização dos principais parâmetros que influenciam a conversão dos triglicéridos e ácidos gordos livres (AGL) em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMEs), nomeadamente a percentagem de catalisador, o tempo e a razão molar óleo/álcool, mantendo a temperatura em 65 °C. Os valores ótimos de conversão, determinados quer através da redução do índice de acidez, quer pela percentagem mássica em FAMEs produzidos, são obtidos utilizando 4% de catalisador, uma razão óleo/metanol de 1:8, um tempo de reação de 1 h, para a referida temperatura de 65 °C. Os produtos da reação (biodiesel), foram quantificados através de cromatografia gasosa usando o GC-FID, de modo a avaliar a produção de FAMEs. Os índices de acidez dos produtos da reação com óleo de girassol residual apresentaram uma redução significativa em relação à matéria-prima (de acidez 6,14 mgKOH/g), enquanto nas reações com óleo de girassol virgem, com índice de acidez próximo de 0,20 mg KOH/g, o índice de acidez da fase orgânica manteve-se baixo. Efetuaram-se também estudos de recuperação do hidróxido de colina que se provaram não ser eficientes nas condições testadas, pois pela análise feita por FTIR foi possível a identificação de hidróxido de colina em ambas as fases de separação. Os testes foram realizados com n-butanol/água e acetato de etilo/água e, de ambos os sistemas, o que apresentou melhores resultados foi o sistema com n-butanol.

Palavras-chaves: Síntese do hidróxido de colina; Produção de biodiesel; Transesterificação; Catálise; Otimização de parâmetros.

ABSTRACT

The biodiesel production is usually performed using alkaline transesterification of oils containing low levels of free fatty acids. Aiming to shorten the biodiesel production costs, low quality oils and residual oils have been investigated as potential alternative raw material sources. However, problems in the purification phase, caused by the generation of soaps, are found in the catalysis with sodium hydroxide. In this work, the catalyst (choline hydroxide) was synthesized and compared to a commercial catalyst solution, resulting on a correlation of approximately 85%. Nevertheless, the commercial choline hydroxide was selected to be applied in the biodiesel production from residual and virgin sunflower oil. A parametric analysis was made to study the influence of the operational parameters: catalyst percentage, reaction time, and molar ratio oil/alcohol. The best conversion values were obtained under the following conditions: 4% of catalyst, molar ratio oil/methanol of 1:8, and 1 hour of reaction, for a temperature settled at 65 °C for all the reactions. The quantification of the biodiesel (through obtained the FAMES) was carried out by gas chromatography. At these conditions, the acidity levels of the products obtained from the residual sunflower oil transesterification significantly decreased, independently on the conversion to FAMES, no significant change was observed for the biodiesel obtained from the virgin sunflower oil, since its acidity level was initially low. Studies on the recovery of the choline chloride were also conducted, but the results were not very promising, since the FTIR analysis showed traces of choline hydroxide in both separation phases. The tests were made using n-butanol/water and ethyl/water acetate systems and, in both, choline hydroxide appeared in both phases. The tests with n-butanol presented better results, since the correlation made by FTIR was lower in the phase that should have had less glycerol.

Keywords: Synthesis of choline hydroxide; Biodiesel production; Transesterification; Catalysis; Parameter optimization

ÍNDICE

	LISTA DE FIGURAS	v
	LISTA DE TABELAS	viii
	LISTA DE ABREVIATURAS	ix
	NOMENCLATURA	x
1.	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
1.2	Organização e estrutura do trabalho	2
2.	Biodiesel	4
2.1	Matérias-primas	5
2.2	Métodos para produção do biodiesel	8
2.2.1	Esterificação	8
2.2.2	Transesterificação	8
2.3	Propriedades do biodiesel	10
2.3.1	Biodiesel de primeira e segunda geração	12
2.4	Vantagens e desvantagens do biodiesel	13
2.5	Produção e consumo de biodiesel	14
2.5.1	Produção do biodiesel em escala industrial	16
3.	Catalisadores utilizados na produção de biodiesel	18
3.1	Líquidos iônicos	20
3.1.1	Líquidos iônicos na produção de biodiesel	21
3.1.2	Recuperação e reutilização de líquidos iônicos	24
4.	Secção Experimental	25
4.1	Reagentes	25
4.2	Equipamentos	26
4.3	Metodologia	26
4.3.1	Síntese do hidróxido de colina	27
4.3.2	Reação de transesterificação	28
4.3.3	Otimização dos parâmetros de reação	31
4.4	Quantificação de FAME por GC-FID	32
4.4.1	Preparação da solução padrão de padrão interno	35
4.4.2	Derivatização com trifluoreto de boro	35
4.5	Aferições volumétricas	36
4.5.1	Acidez do óleo de girassol virgem e do óleo residual	36
4.5.2	Basicidade da solução de hidróxido de colina em metanol	37
4.6	Análises qualitativas por FTIR	38
4.7	Recuperação do hidróxido de colina	39
5.	Resultados e discussão	41
5.1	Síntese do hidróxido de colina	41

5.2	Caracterização da matéria-prima	52
5.2.1	Determinação da Acidez	52
5.2.2	Análise Quantitativa de FAME por GC-FID	52
5.2.3	Análise Qualitativa por FTIR	55
5.3	Otimização dos principais parâmetros de reação	56
5.3.1	Porcentagem de catalisador	56
5.3.2	Tempo de reação	59
5.3.3	Razão molar entre óleo e metanol	61
5.4	Caracterização do biodiesel	63
5.5	Recuperação do hidróxido de colina	67
5.5.1	Extração com n-butanol/água	67
5.5.2	Extração com acetato de etilo/água	72
6.	Conclusões e Trabalhos futuros	74
7.	Referências bibliográficas	76
	Apêndices	82
	Apêndice A – Fluxogramas	82
	Apêndice B – Espectros obtidos por FTIR	
	Apêndice C – Fórmulas estruturais dos compostos	
	Apêndice D - 37 FAME Mix	90
	Apêndice E - Tabela comparativa das conversões em FAME das reações usando catalisador sintetizado e comercial	92
	Apêndice F - Conversões em termos de FAME da otimização dos parâmetros de reação mantendo a temperatura constante de 65°C	93
	Apêndice G – Análises por GC-FID das fases orgânicas da otimização dos parâmetros de reação	94
	Apêndice H - Comparação de catalisadores ácidos e básicos na literatura para produção de biodiesel	99
	Apêndice I - Recuperação do hidróxido de colina	100
	Apêndice J – Conferência	101

Lista de Figuras

Figura 1	Quantidade de biocombustíveis produzida pelos dez maiores produtores mundiais no ano de 2018	5
Figura 2	Matérias-primas usadas mundialmente para produção de biodiesel em 2018	6
Figura 3	Esquemada reação de esterificação	8
Figura 4	Esquema da reação de transesterificação	9
Figura 5	Reação de transesterificação para produção de biodiesel	9
Figura 6	Mapa com metas obrigatórias de biocombustíveis na EU até 2027 – GALP ENERGIA	15
Figura 7	Procura de biodiesel por continente – GALP ENERGIA	15
Figura 8	Mapa com principais pontos de produção de biodiesel em Portugal – GALP ENERGIA	16
Figura 9	Gráfico de publicações de artigos com termo "ionic liquids" nos últimos 12 anos - SciencDirect	20
Figura 10	Montagem experimental utilizada na produção do hidróxido de colina	27
Figura 11	Montagem experimental utilizada na reação de transesterificação para produção de biodiesel	29
Figura 12	Separação das fases formadas; Fase (A): fase orgânica ou biodiesel. Fase (B): fase do glicerol + catalisador	30
Figura 13	Separação de fases. A (fase leve): fase orgânica; B (fase pesada): glicerol + ChOH	30
Figura 14	Fases separadas em frascos individuais	31
Figura 15	Sistema de cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID)	33
Figura 16	Cromatograma obtido por GC-FID da mistura padrão de 37 FAME	34
Figura 17	PerkingElmer FTIR, modelo Spectrum Two	39
Figura 18	Fórmula estrutural do cloreto de colina	41
Figura 19	Espetro de FTIR para o cloreto de colina	41
Figura 20	Produto secundário (KCl) da síntese de hidróxido de colina	42
Figura 21	Análise comparativa dos espectros de FTIR do hidróxido de colina sintetizado no processo de evaporação do etanol	44
Figura 22	Comparação dos espectros de FTIR das cinco sínteses de hidróxido de colina realizadas	45
Figura 23	Espetro de ¹ H RMN da solução de hidróxido de colina sintetizado (45%) em metanol	46
Figura 24	Espetro de ¹ H RMN do cloreto de colina por Zaid et al., 2016	46

Figura 25	Espectro de ^1H RMN do hidróxido de colina sintetizado obtido por Bessa 2015	47
Figura 26	Comparação dos espectros de FTIR do hidróxido de colina sintetizado e do hidróxido de colina comercial, ambos em solução metanólica	48
Figura 27	Comparação dos cromatogramas de GC -FID das fases orgânicas das reações com hidróxido de colina sintetizado e comercial	51
Figura 28	Comparação dos cromatogramas de GC-FID para os óleos usados como matéria-prima	53
Figura 29	Espectros de FTIR para os óleos de girassol virgem e residual.	55
Figura 30	Fórmula estrutural de um triglicerídeo. R, R' e R'' representam cadeias longas de hidrocarbonetos	56
Figura 31	Gráfico da conversão de FAME em função da percentagem de catalisador	57
Figura 32	Cromatogramas de GC -FID das fases orgânicas das diversas reações em que se variou a percentagem de catalisador	57
Figura 33	Gráfico da conversão em FAME em função do tempo	59
Figura 34	Cromatogramas de GC-FID das fases orgânicas das reações em função do tempo de reação	60
Figura 35	Gráficos da conversão em FAME em função da razão molar entre óleo e metanol	61
Figura 36	Cromatogramas de GC-FID das fases orgânicas das reações variando a razão molar entre óleo e metanol	62
Figura 37	Comparação do espectro de FTIR do óleo virgem com o espectro da fase orgânica (65°C , 1h, 4% wt, 1:8)	64
Figura 38	Comparação dos espectros de FTIR da fase orgânica analisada por Ullah et al. (I) e analisada nesse trabalho (II).	65
Figura 39	Cromatogramas de GC – FID das fases orgânicas obtidas nas reações com óleo de girassol virgem e óleo de girassol residual	66
Figura 40	Teste para recuperação do catalisador usando 1:1 (v/v) de BuOH / água, 1:2 (m) de catalisador / mistura de solventes	68
Figura 41	Testes preliminares de separação do catalisador. A: éter dietílico e água; B: butanol e água	69
Figura 42	Testes de separação de fases (B3, B4, B5 e B6) para recuperação do catalisador	69
Figura 43	Espectro obtido por FTIR da fase P1.2	70
Figura 44	Espectro obtido por FTIR da fase P2.2	71
Figura 45	Teste E3. 1:1 (v/v) EtOAc/água, 1:4 (w/w) fase catalisadora/mistura de solventes	72
Figura 46	Espectros de FTIR da fase catalisadora, da fase P1 e da solução de hidróxido de colina em solução metanólica	73

Lista de Tabelas

Tabela 1	Quantificação dos ácidos gordos livres de diferentes matérias-primas	7
Tabela 2	Propriedades do biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas, do diesel e gás óleo	11
Tabela 3	Comparação entre algumas especificações do biodiesel referidas nas Normas ANP 07/2008 e EN 14214/2008	12
Tabela 4	Vantagens e desvantagens dos catalisadores ácidos e básicos	19
Tabela 5	Valores de parâmetros de reação, conversões e reutilização de líquidos iônicos ácidos e básicos	22
Tabela 6	Grau de pureza e fabricante dos reagentes usados neste trabalho	25
Tabela 7	Nome do fabricante e modelo dos equipamentos usados neste trabalho	26
Tabela 8	Condições experimentais aplicadas aos ensaios	32
Tabela 9	Comparação das percentagens reais de CH_3OH na solução em metanol do sintetizado e do comercial	49
Tabela 10	Condições experimentais para a reação de transesterificação	50
Tabela 11	Valores da acidez das matérias-primas usadas na produção de biodiesel	52
Tabela 12	Caracterização dos FAME para os óleos de girassol virgem e residual	54
Tabela 13	Composição em FAME do óleo de girassol virgem	54
Tabela 14	Conteúdo em FAME (%) das amostras de biodiesel produzidas para cada percentagem de catalisador	58
Tabela 15	Conteúdo em FAME (%) das amostras de biodiesel em função do tempo de reação	60
Tabela 16	Conteúdo em FAME (%) das amostras de biodiesel produzidas em função da razão molar entre óleo e metanol	63
Tabela 17	Comparação das conversões em FAME de biodiesel produzidos com óleos de girassol virgem e residual, com 1% de catalisador	66

Lista de Abreviaturas

AGL	Ácidos Gordos Livres
BP	British Petroleum
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
EBB	European Biodiesel Board
EU	União Europeia
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GC-FID	Cromatografia em fase gasosa com <i>Flame Ionization Detector</i>
IL	Líquidos iónicos
RMN	Ressonância magnética nuclear
RSM	Metodologia de superfície de resposta
RVP	Pressão de vapor real
wt. %	Percentagem mássica de catalisador

Nomenclatura

[Bmim]Im	1-butil-3-metilimidazólio
[Bmim]HSO ₄	Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[Bmim]TS	Tosilato de 1-butil-3-metilimidazólio
BuOH	n-butanol
ChOH(CH ₃ OH)	Solução de ChOH (hidróxido de colina) em metanol
ChCl	Cloreto de colina
ChOH	Hidróxido de colina
[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato de etilamónio
EtOAc	Acetato de etilo
[Hnmm]OH	Hidróxido de 1-butil-3-metil-morfolina
ILs	Líquidos iónicos
MSBIMHSO ₄	1-metil-3-(4-sulfobutil)-imidazolium hidrogensulfato
MSBPHSO ₄	1-metil-3-(4-sulfobutil)-pirazolium hidrogensulfato
NO _x	Óxidos de nitrogénio
SO _x	Óxidos de enxofre

1. Introdução

A energia é essencial para a sobrevivência humana. Nas últimas décadas a principal fonte de energia têm sido os combustíveis fósseis. A utilização destes combustíveis tem provocado um aumento nas emissões de carbono e consequente aumento da poluição ambiental, provocando mudanças climáticas e potencializando o aquecimento global [1]. Os combustíveis fósseis são, por definição, o grupo de recursos naturais disponíveis na natureza utilizados para a produção de energia por meio da sua queima e oriundos da decomposição de material orgânico ao longo do tempo. Os três principais tipos de combustíveis fósseis são o petróleo, o gás natural e o carvão mineral. Como são de origem fóssil, eles não são renováveis, ou melhor, a sua reposição na natureza ocorre de maneira muito lenta. Com isso, a geopolítica do petróleo, está presente no mundo desde a Revolução Industrial, sendo o petróleo de extrema importância para o funcionamento da economia mundial [2].

Por causa dos impactos negativos dos combustíveis fósseis, o interesse na identificação de novos recursos energéticos que sejam mais acessíveis e menos poluentes vem crescendo nos últimos anos. Esta nova busca resultou num combustível alternativo que é designado de "biodiesel". Biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos derivados de óleos vegetais ou gordura animal. É um combustível biodegradável e renovável e que tem uma contribuição reduzida na emissão de gases poluentes na atmosfera (a exemplo do monóxido de carbono (CO), óxido de enxofre (Sox) e hidrocarbonetos totais) , sendo a sua principal desvantagem é o alto custo atribuído as matérias-primas [3,4]. Pesquisas recentes apontam que 95% da produção mundial de biodiesel ainda é feita a partir de óleos vegetais alimentares, por mais que a matéria-prima ideal para a produção de biodiesel seja os óleos residuais, a fim de diminuir o custo e evitar conflitos com a indústria alimentícia [5].

Pesquisadores do Instituto Federal Suíço de Ciência e Tecnologia de Materiais, em 2007, estudaram o impacto de 26 biocombustíveis e seus benefícios e custos ambientais. Dentre esses tipos de biocombustíveis, o biodiesel produzido a partir de diferentes fontes foi o que apresentou queda mais significativa em relação à liberação de gases com efeito de estufa em relação ao seu ciclo de vida quando comparado com os combustíveis fósseis, atingindo uma redução de mais de 50% [6].

Consciente de tais vantagens e desvantagens, a busca por processos alternativos de produção de biodiesel é uma preocupação atual. Este estudo concentra-se na procura de novas alternativas que possam dar resposta ao custo de produção, às preocupações ambientais, competição com alimentos, além da busca por catalisadores que permitam maior eficiência no

processo produtivo. Nesse contexto, a produção de biodiesel a partir de óleos usados e a aplicação de líquidos iônicos como catalisadores têm sido aplicadas como uma alternativa possível para superar as desvantagens do processo produtivo tradicional, a fim de minimizar conflitos com a indústria de alimentos, através do uso de óleos residuais ou não alimentares. Por outro lado, os líquidos iônicos podem ser recuperados e reutilizados, o que torna o processo ambientalmente mais eficiente e mais barato [7].

1.1 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a síntese do catalisador hidróxido de colina e a otimização dos parâmetros para a reação de transesterificação usando óleo de girassol virgem e residual como matéria-prima e o hidróxido de colina como catalisador.

Os objetivos mais específicos são:

- Sintetizar e caracterizar o hidróxido de colina;
- Caracterizar os óleos usados como matéria-prima;
- Analisar as conversões das amostras de biodiesel em relação aos FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos) produzidos, usando o catalisador alcalino - hidróxido de colina;
- Otimização dos parâmetros de reação: percentagem de catalisador, tempo de reação e razão molar óleo/metanol;
- Estudar a utilização e a recuperação do hidróxido de colina como catalisador para produção de biodiesel por transesterificação.

1.2 Organização e estrutura do trabalho

Esse trabalho está dividido em 7 capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se a introdução ao tema principal do trabalho, juntamente com os objetivos pretendidos nessa pesquisa. No segundo capítulo o foco é o biodiesel, suas propriedades, matérias-primas e métodos de produção, é também discutida a diferença entre biodiesel de primeira e de segunda geração, assim como as suas vantagens e desvantagens, e por fim é abordada a produção de biodiesel em escala industrial juntamente com uma comparação de produção versus consumo. A abordagem do terceiro capítulo centra-se na otimização da produção de biodiesel, onde se discute quais os catalisadores usados e como os líquidos iônicos estão ganhando destaque nesse meio. Após a apresentação dos fundamentos teóricos, no capítulo quatro introduzem-se as secções relativas aos trabalhos laboratoriais, com a secção experimental onde se apresentam

os reagentes, equipamentos e metodologias usadas na síntese do hidróxido de colina e posteriormente na produção de biodiesel. No capítulo cinco são apresentados os resultados experimentais e a sua discussão. E por fim, no capítulo seis tem-se a conclusão do trabalho, juntamente com as sugestões para trabalhos futuros, seguido da listagem das referências bibliográficas no capítulo sete.

2. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível que quimicamente é conhecido como um éster alquílico formado por longas cadeias de FAME (Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos ou em inglês *Fatty Acid Methyl Esters*) podendo ser derivado de uma grande variedade de materiais oleosos, como por exemplo óleos vegetais e gorduras animais. São obtidos através da reação de transesterificação de triglicerídeos ou pela reação de esterificação de ácidos gordos livres, que podem ter o glicerol como subproduto – reação de transesterificação. O biodiesel assim obtido pode ser usado como combustível alternativo para motores a diesel com ignição por compressão [3,4,8].

O inventor dos motores a diesel foi Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) que durante um discurso em 1912 afirmou que *"a utilização de óleos vegetais como combustíveis de motores pode parece insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se produtos, no decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o alcatrão de hulha atualmente"*.

De acordo com a revisão estatística apresentada pela British Petroleum – BP (2018), estima-se que a produção de biocombustíveis do mundo foi de cerca de $9,5 \times 10^7$ de toneladas, o que representa um aumento de 9,72% em relação ao ano anterior. As indústrias de biodiesel na América e Europa têm sido representativas no cenário mundial de produção de biocombustíveis principalmente nos últimos 4 anos, de 2014 a 2018. Na Figura 1 é possível observar o ranking dos produtores de biocombustíveis do mundo no ano de 2014 em comparação ao ano de 2018.

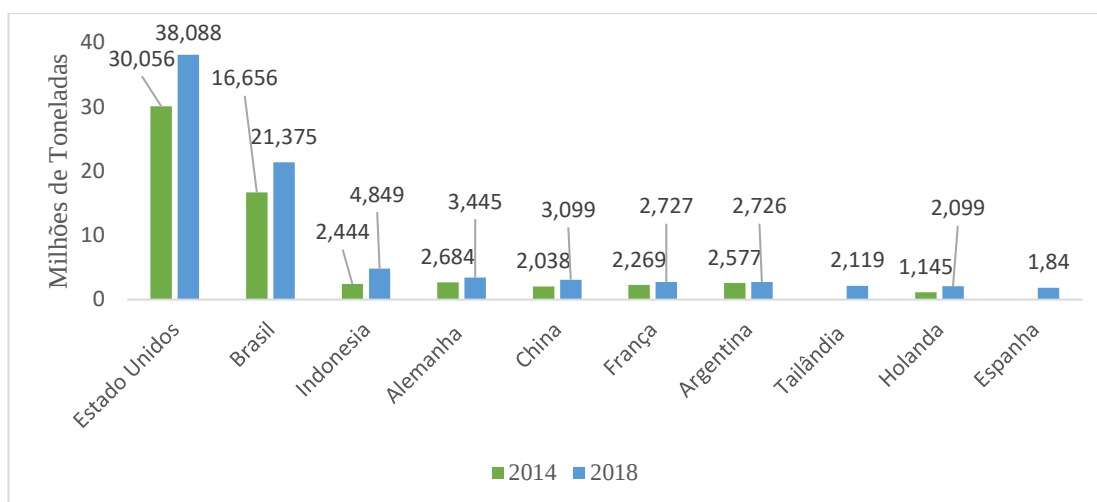


Figura 1. Quantidade de biocombustíveis produzida pelos dez maiores produtores mundiais no ano de 2018.

Fonte: British Petroleum (2018 e 2014).

Analisando a Figura 1, é possível notar que os Estados Unidos dominam a produção de biocombustíveis desde 2014, seguido do Brasil. É possível perceber que países como Espanha e Tailândia em 2014 não faziam parte dos países com maior produção de biocombustíveis, e que em 2018 já estraram para essa lista. Sendo assim, a produção de biodiesel apresenta benefícios para o ambiente, economia, sociedade e para o setor dos transportes. A sua utilização, ocasiona um amplo conjunto de vantagens técnicas e de segurança quando comparados com o gasóleo [9].

2.1. Matérias-primas

As matérias-primas para a produção de biodiesel são variadas e existem diferenças nas proporções de lípidos 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 o grau de saturação [10].

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel [11]. Na Figura 2 é possível observar um gráfico com as principais matérias-primas usadas no mundo no ano de 2019, segundo a reportagem publicada pela *bio-based news*, para a produção de Biodiesel.

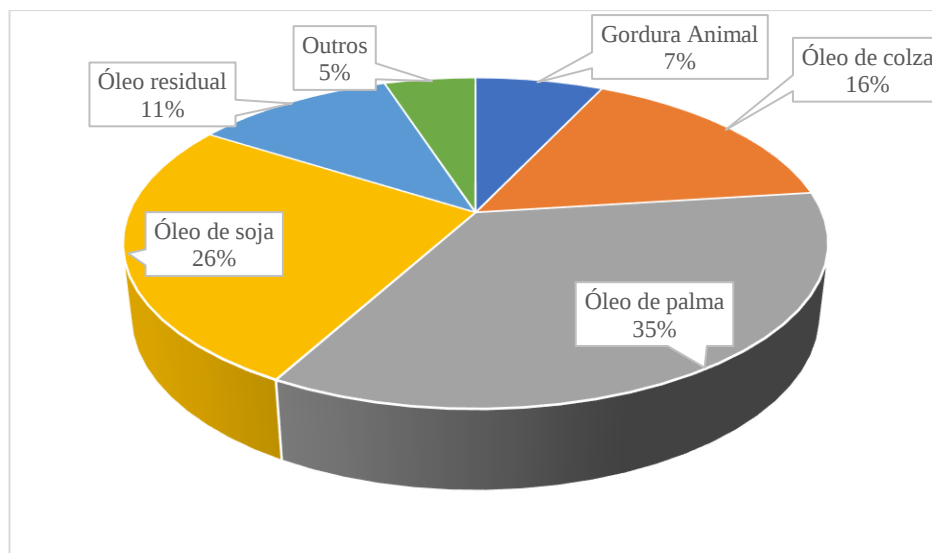


Figura 2. Matérias-primas usadas mundialmente para produção de biodiesel em 2018.

Fonte: Adaptado da bio-based news.

Analisando a Figura 2 é possível observar que os óleos alimentares (soja, colza e palma) são as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel, correspondendo a uma percentagem superior a 70%. A vantagem da utilização dos óleos alimentares reside no facto de que não precisam de um pré-tratamento para a produção do biodiesel, contudo entram em conflito com a indústria alimentícia. A seguir aos óleos alimentares é possível observar que os óleos residuais são os que têm maior percentagem, podendo também ser chamados de óleos não alimentares.

A vantagem que têm é a não concorrência com a indústria alimentícia por serem impróprios para alimentação, contudo apresentam dificuldades em relação às impurezas presentes, humidade e elevados índices de ácidos gordos livres, pois precisam de um processo de purificação. Em seguida, com uma percentagem mais baixa, aparece a gordura animal que tem uma alta disponibilidade e a baixo custo; porém tem um alto teor de ácidos gordos livres, e o que normalmente impede a sua viabilidade é a elevada viscosidade e por isso o produto precisa ser trabalhado em baixas temperaturas [12,13]. Na mesma Figura é possível também identificar uma pequena percentagem de matérias-primas designadas por “outros”, que consistem essencialmente em algas que vêm sendo estudadas para entrar no mercado da produção de biodiesel.

O primeiro fator que se deve analisar para a escolha da matéria-prima é se sua estabilidade à oxidação é alta, pois caso contrário o armazenamento do biodiesel torna-se mais complexo e compromete o seu uso direto em motores. Por outro lado, viscosidades muito altas são tecnicamente indesejáveis. A análise minuciosa da escolha da matéria-prima é tão

importante pois ela pode ser responsável por 70 a 95 % do custo total de produção, pois a sua disponibilidade é dependente do clima regional, localização geográfica, condições do solo e das práticas agrícolas [11,14,15].

A grande desvantagem de se trabalhar com matérias-primas com alto teor de ácidos gordos livres, é que elas podem originar reações de saponificação durante o processo de produção do biodiesel caso não seja feito um pré-tratamento. Quando ocorre a reação de saponificação há uma redução considerável do rendimento da produção de biodiesel, dificultando assim o processo de produção. A Tabela 1 apresenta a comparação da distribuição de ácidos gordos livres em diferentes matérias-primas de óleos vegetais, gorduras animais e outros tipos de gordura [13]. Cada ácido gordo possui uma identificação quanto ao seu pico, e esse pico é identificado pelo tempo de retenção quando analisado no GC-FID, sendo assim essa identificação inicia no C4:0 e vai até o C24:1. Na Tabela 1 estão presentes o C14:0, C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 que são a representação dos seguintes esteres metílicos: ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido oleico e ácido elaídico, ácido linoleico e ácido linolelaídico, e ácido gama-linolénico.

Tabela 1. Quantificação dos ácidos gordos livres de diferentes matérias-primas.

Matéria prima	Distribuição de ácidos gordos (%)							
	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1 (c+t)	C18:2 (c+t)	C18:3n6	Outros
Gordura de frango	-	19,82	3,06	6,09	37,62	31,59	1,45	0,37
Sebo animal	3,1	23,8	4,7	12,7	47,2	2,6	0,8	5,1
Banha de porco	1,3	23,5	2,6	13,5	41,7	10,7	-	6,7
Óleo de colza	-	3,49	-	0,85	64,4	22,3	8,23	0,73
Óleo de girassol	-	5,4	0,1	2,9	28,7	72,9	-	-
Óleo de soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19	1,61
Gordura amarela	2,43	23,24	3,79	12,96	44,32	6,07	0,67	5,62
Gordura marrom	1,66	22,83	3,13	12,54	42,36	12,09	0,82	4,48

Fonte: Adaptado de Nurfitri *et al.* (2013) [13].

Normalmente as gorduras e os óleos são constituídos essencialmente por triglicerídeos. A distinção entre gorduras e óleos refere-se ao estado físico de cada um à temperatura ambiente. As gorduras são sólidas e os óleos geralmente são líquidos. No entanto, existem óleos hidrogenados que adquirem um aspeto sólido a essa temperatura [14].

As gorduras são geralmente classificadas em duas categorias, cuja diferenciação ocorre pelo nível de ácidos gordos livres na respetiva composição. A gordura amarela é produzida a

partir de uma fonte de triglicerídeos que passa por um processo de aquecimento, com limite de 15% de ácidos gordos livres (AGL). Quando a gordura excede esse valor é chamada de gordura castanha (marrom) [7,14]. Na Tabela 1 pode-se observar que os ácidos mais abundantes na composição desses materiais são o éster metílico do ácido palmítico, referente ao C16:0, ácido oleico, referente a C18:1 e o ácido linoleico, representado por C18:2.

2.2. Métodos para produção do biodiesel

Os métodos mais comuns para produção de obtenção de biodiesel são a esterificação e a transesterificação. Nos dois métodos é necessário o uso de um triglicerídeo e um álcool na presença de um catalisador (básico ou ácido) para a obtenção de monoésteres.

2.2.1 Esterificação

A esterificação é uma reação química pela qual uma molécula de AGL interage com um álcool para produzir um éster metílico (produto principal) mais uma molécula de água (produto secundário). Na Figura 3 a equação representa a reação geral para todas as reações de esterificação industrial com um álcool. Nas reações de esterificação, uma quantidade maior de álcool é introduzida pois, é uma reação reversível e requer quantidade suficiente de álcool para concluir as reações direta e inversa (hidrólise) [16].

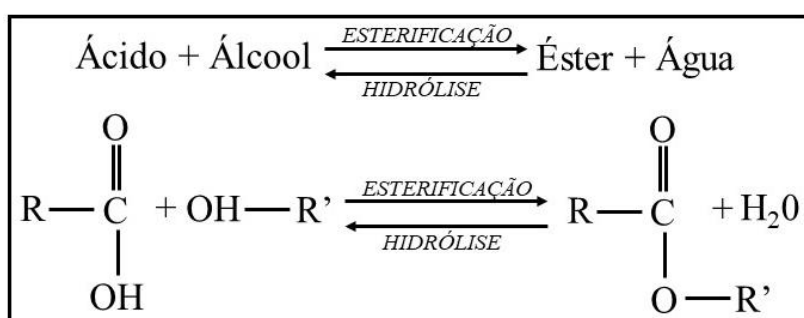


Figura 3. Esquema da reação de esterificação.

2.2.2 Transesterificação

A transesterificação é a reação química exotérmica que envolve triglicerídeos e álcool na presença do catalisador, que pode ser ácido ou básico para formar ésteres e glicerol [17].

Na Figura 4 é mostrado o mecanismo da reação de transesterificação juntamente com as proporções de mol da reação. Um mol de triglicerídeo para três moles de álcool.

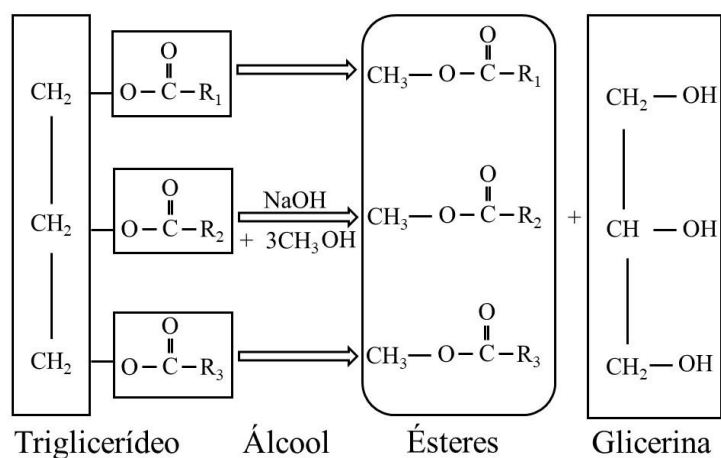


Figura 4. Esquema da reação de transesterificação

A transesterificação é a principal forma de se obter biodiesel. Na Figura 5 é possível analisar o mecanismo de conversão de triglicerídeos em monoésteres de ácidos gordos, os quais compõem o biodiesel; além disso, é formada a glicerina como produto secundário.

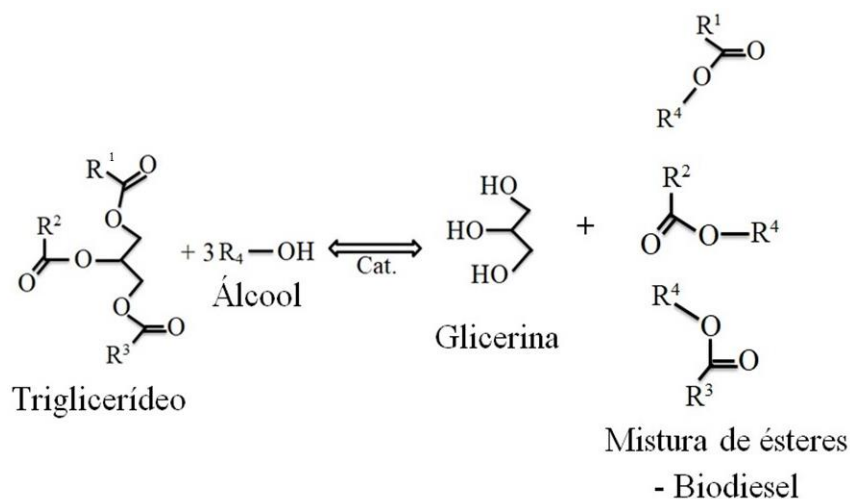


Figura 5. Reação de transesterificação para produção de biodiesel.

No processo de transesterificação o álcool mais utilizado é o metanol por causa das suas propriedades físico-químicas adequadas como por exemplo, o baixo valor, maior atividade e fácil separação de fases. Embora a pressão de vapor do metanol seja baixa devido ao seu baixo ponto de ebulição que tem valor de 64,7°C o que leva a um risco de explosão. Outra desvantagem de metanol é que é mais perigoso para os seres humanos do que o etanol, pois o

seu processo metabólico, oxidado pela enzima catalase, transforma-se em aldeído fórmico (HCOH) e ácido fórmico (HCOOH), levando algumas vezes à cegueira. Sendo assim o próximo álcool adequado é o etanol pois é fabricado com recursos renováveis e não é tão tóxico quanto o metanol. Porém, é difícil separar os ésteres etílicos devido à formação de emulsão inesperada no produto [18]. Na reação como há formação de subproduto (glicerina) é preciso fazer a separação, por decantação, onde na fase leve encontra o biodiesel e na fase pesada a glicerina, em alguns casos é preciso remover o álcool em excesso, esse processo é feito por evaporação ou destilação.

2.3 Propriedades do biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade do mesmo, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem também ser monitoradas possíveis degradações do produto durante o processo de armazenamento [19].

Algumas propriedades físicas e químicas do biodiesel obtido a partir de diferentes óleos vegetais, bem como para o biodiesel e o gasóleo, são apresentadas na Tabela 2 e pode-se obter uma comparação com o diesel à base de petróleo. De acordo com a Tabela 2 é explícito que vários tipos de biodiesel têm viscosidades e densidades próximas às do diesel e suas propriedades. A propriedade mais importante do biodiesel é a viscosidade cinética, pois está diretamente relacionada com a injeção de combustível no motor, pois quanto menor a viscosidade, melhor é a operação de injeção. Sendo assim o biodiesel se torna substituinte do diesel comum quando sua viscosidade estiver no intervalo de 12 a 3,5 mm²/s [20].

Tabela 2. Propriedades do biodiesel obtido a partir de diferentes matérias-primas, do diesel e gás óleo.

Éster metílico de óleos vegetais	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Número de cetano	Poder calorífico (MJ/ton)	Ponto de inflamação (°C)	Densidade	Enxofre (% em massa)
Amendoim	4,9 ^a	54	33,6	176	0,883	-
Soja	4,5 ^a	45	33,5	178	0,885	-
Babaçu	3,6 ^a	63	31,8	127	0,879	-
Palma	5,7 ^a	62	33,5	164	0,88	-
Girassol	4,6 ^a	29	33,5	183	0,86	-
Usado	9,48	53	36,7	192	0,895	0,002
Óleo residual de milho	6,23 ^c	63,9	42,3	166	0,884	0,0013
Óleo diesel	12-3,5 ^b	51	35,5	-	0,830-0,840 ^d	-
JIS-2D A (óleo a gás)	2,8 ^c	58	42,7	59	0,833	0,05

^a 37.8 °C; ^b 40 °C; ^c 30 °C; ^d 15 °C;

Fonte: Adaptado de Fukuda *et al.* (2001) [20].

Cada uma das propriedades apresentadas na Tabela 2 representa um parâmetro importante para definição da qualidade do biodiesel. A viscosidade cinemática, como já dito, é a mais importante e ela representa a resistência ao fluxo sob gravidade, indicando o estágio de conclusão da reação de síntese do biodiesel. O número de cetano de uma molécula de combustível diesel está ligado diretamente à taxa de combustão e ao nível de compressão necessário para a ignição, ou seja, um maior número de cetano representa uma ignição mais rápida seguida de uma combustão suave e completa. O calor específico indica a quantidade de calor liberada pela reação de combustão de uma amostra de combustível e o ponto de inflamação é a temperatura mínima que ocorre a combustão do combustível [21].

Assim, com a comparação das propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 2, percebe-se que o biodiesel, independentemente da matéria-prima, apresenta uma densidade moderadamente superior, um ponto de fulgor elevado e um número de cetano mais elevados, com exceção do biodiesel produzido a partir da soja e do girassol, quando comparado ao diesel, sendo vantagens para o biocombustível. Porém, o poder calorífico apresentado pelo biodiesel 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 indicadas nas normas (ver Tabela 3).

Na União Europeia a composição e as propriedades do biodiesel devem obedecer à Norma EN 14214/2008, já no Brasil as propriedades precisam seguir a ANP 07/2008, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Comparação entre algumas especificações do biodiesel referidas nas Normas ANP 07/2008 e EN 14214/2008.

Especificação	Unidade	Brasil	EU
		ANP 07/2008	EN 14214/2008
		Valores	
Teor de éster, mín.	%	96,5	96,5
Viscosidade cinética (a 40°C)	mm²/s	3,0-6,0	3,5-5,0
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120
Número de cetano	-	-	51 (mín.)
Acidez	mg KOH/g	0,5	0,5

Fonte: Adaptado de Lobô *et al.* (2009) [19]

A partir da Tabela 3 é possível analisar as especificações brasileiras e da União Europeia em termos de teores mínimos de esteres, verificando-se que ambos usam os mesmos valores de 96,5 % (% em massa). Em relação à viscosidade, o Brasil tem um intervalo maior em relação à União Europeia. O ponto de fulgor indica o menor valor de temperatura para o qual o combustível liberta vapores sujeitos a propagar uma chama, pela mistura inflamável com o ar, a partir de uma fonte de ignição, e a União Europeia aceita um valor mínimo superior ao Brasil; sendo assim quanto maior for o ponto de fulgor, mais seguro será o manuseamento, o transporte e o armazenamento do combustível [22]. O número de cetano na União Europeia tem um tempo mínimo já o Brasil esse tempo não é determinado, e para a acidez usam o mesmo valor.

2.3.1 Biodiesel de primeira e segunda geração

A necessidade de encontrar um substituto dos combustíveis fósseis é grande, uma vez que os combustíveis fósseis são uma fonte de energia esgotável. Hoje a principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel é constituída por óleos provenientes de alimentos e que são designados por “biodiesel de primeira geração”; porém como estes óleos são muito usados na indústria alimentícia torna-se necessário o início de um estudo aonde a produção

do biodiesel seja feita a partir de fontes não alimentícias, e esse biodiesel é conhecido como “biodiesel de segunda geração”.

Os biocombustíveis de primeira geração têm grande rendimento em relação a conversão em FAME, porém trazem diversos problemas. Como por exemplo, os que são feitos com grãos de milho ou canola têm um impacto negativo no preço de alimentos, os de óleo de palma ameaçam a biodiversidade por causa do seu balanço de carbono que é negativo. O biodiesel de primeira geração depende de tecnologias de conversão relativamente ineficientes, como fermentação por variedades de levedura convencional ou de transesterificação por catalisadores de base alcalina.

Os biocombustíveis de segunda geração já não competem com a indústria alimentícia, pois ao invés de se usar açúcares facilmente extraíveis, como amidos ou óleos, usam-se todas as formas de biomassa, como por exemplo, óleos de cozinha usados, espécies de relva, árvores, resíduos agrícolas e industriais [23].

2.4 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel surgiu com o objetivo de ser utilizado como substituto do diesel derivado do petróleo, e apresentada várias vantagens em relação ao diesel derivado do petróleo. As propriedades são bem semelhantes entre os dois combustíveis, o que permite uma mistura de biodiesel e diesel em qualquer proporção. Assim, é possível a utilização do biodiesel em motores a diesel sem grandes alterações, mantendo o desempenho do motor praticamente inalterado. O armazenamento e transporte de biodiesel é muito mais seguro, quando comparado ao diesel comum, devido à sua biodegradabilidade, maior número de cetano e maior ponto de fulgor [15,20,24].

O biodiesel tem algumas características muito vantajosas, como a emissão de níveis mais baixos de gases com efeito de estufa, pois é produzido a partir de recursos vegetais e animais; é biodegradável e a sua queima resulta em níveis reduzidos de partículas, além de ajudar na redução de emissões de SO_x , CO, fuligem e partículas. Por outro lado, as desvantagens do biodiesel estão relacionadas com um ligeiro aumento nas emissões de NO_x , além disso, a velocidade e a potência do motor são reduzidas em cerca de 5% quando comparado ao diesel vindo do petróleo [20,24].

2.5 Produção e consumo de biodiesel

O biodiesel é, na grande maioria das vezes, incorporado ao diesel convencional, sendo preciso estar especificada a percentagem de biodiesel na mistura. Para isso foi criada uma nomenclatura para identificação das misturas: por exemplo, um biodiesel puro tem a sua identificação como B100 (100% de biodiesel). Segundo a Direção-Geral de Energia e Geologia (DGEG), em Portugal é possível encontrar alguns postos de abastecimento com B10 (10% de biodiesel e 90% de diesel) e até ao momento apenas uma rede de postos disponibiliza a venda de um B15 (15% de biodiesel e 85% de diesel). No Brasil, a Lei nº 13.033, de setembro de 2014, decreta a obrigatoriedade da venda de combustível B7 (7% de biodiesel e 93% de diesel) a partir de novembro do mesmo ano. É possível observar uma semelhança entre as Normas brasileira e europeia, pois o governo brasileiro pretende adequar os seus padrões aos europeus, já que o comércio de combustíveis entre o Brasil e os países da União Europeia é um dos mais importantes para o primeiro.

A Europa tem um desequilíbrio estrutural entre gasóleo e gasolina o que origina elevadas importações de gasóleo para atingir a procura e um excedente de produção de gasolina com consequente exportação para os Estados Unidos. No mercado europeu o uso do diesel vem diminuindo e o uso de produtos refinados iniciou-se há 15 anos com incentivos fiscais que beneficiariam estes produtos, tendo resultado num aumento da procura de gasóleo à custa da gasolina. Estima-se que num curto prazo a procura de gasóleo atinja 3 vezes a da gasolina. Os biocombustíveis terão um papel decisivo para cumprir as metas estabelecidas garantindo a sustentabilidade a médio-longo prazo. Em 2010 foram definidas metas obrigatórias de biocombustíveis na UE. Segundo a GALP – ENERGIAS, como se pode verificar na Figura 6, países como Portugal, Alemanha, França, entre outros, precisam ter como metas de produção em volume em percentagem de biocombustíveis, 6,75%, 6,25% e 7% respetivamente.

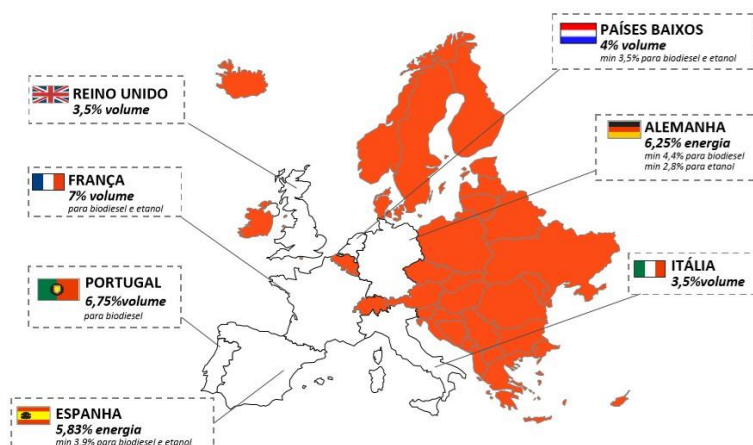


Figura 6. Mapa com metas obrigatórias de biocombustíveis na EU até 2027.

Fonte: GALP - ENERGIA.

Na Figura 7 é possível observar que a América latina e a Ásia desempenham um papel importante no balanço global de oferta/procura, porém a Europa ainda tem o posto de continente com maior procura de biodiesel. Os outros continentes que no gráfico é chamado de resto do mundo não apresentam valores relevantes quando comparado com os outros continentes.

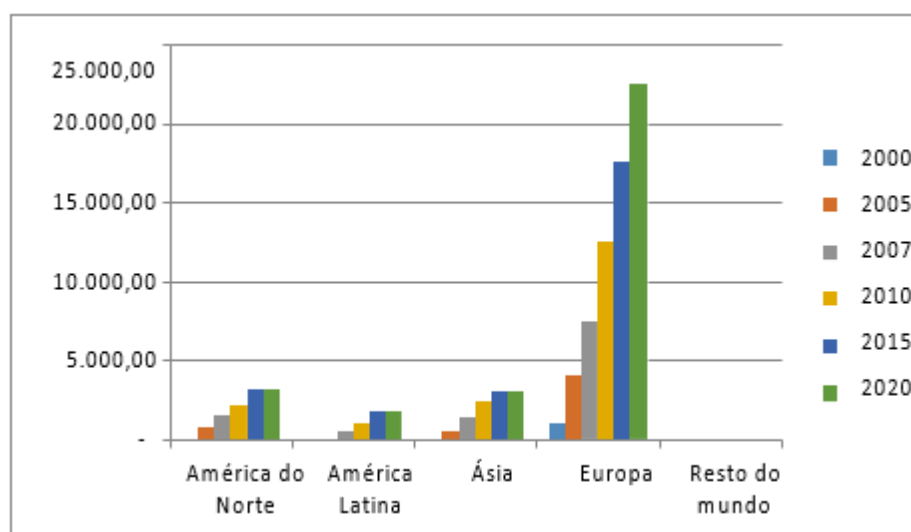


Figura 7. Procura de biodiesel por continente.

Fonte: GALP - ENERGIA.

A tendência em Portugal para o consumo de biocombustíveis para os próximos anos é um crescente de 5 vezes mais que o da gasolina.

O mercado de biocombustíveis em Portugal tem uma capacidade anual de produção de 500 mil toneladas aproximadamente. Na Figura 8 apresentam-se as principais cidades e regiões em Portugal que produzem biocombustíveis.



Figura 8. Mapa com principais pontos de produção de biodiesel em Portugal.

Fonte: GALP - ENERGIA.

A EU tem produção de biodiesel de primeira, segunda e terceira geração. A primeira geração tem um processo industrial simples, e a qualidade do produto depende da matéria-prima utilizada, esse processo tem como subproduto a glicerina que tem baixo valor na Europa.

O biodiesel de segunda geração é produzido a partir da hidrogenação de óleos vegetais com isomerização, que sendo parecido com o diesel mineral (diesel vegetal). Os subprodutos gerados, propano e nafta de origem vegetal, têm alto valor comercial, além de ter uma flexibilidade total na utilização dos óleos vegetais.

A publicação no *site biodieselbr* em 10 de maio de 2008 define a fonte de biocombustíveis de terceira geração vindos da produção de biomassa. Avanços tem sido feitos em biologia de planta, o aparecimento de técnicas de procriação rápida e extremamente eficiente como a procriação molecular, as colheitas transgênicas prometem resultar em plantas com propriedades que as tornam mais apropriadas para a conversão em bio produtos.

2.5.1 Produção do biodiesel em escala industrial

Segundo a European Biodiesel Board (EBB), o biodiesel é produzido em escala industrial na União Europeia desde 1992, em grande parte em resposta a sinais positivos das instituições da UE. Atualmente existem aproximadamente 120 fábricas na EU produzindo

mais de 6,1 toneladas de biodiesel por ano, cada fábrica. Estas fábricas estão localizadas principalmente na Alemanha, Itália, Áustria, França e Suécia [25].

Segundo o Diário de Campo, em 2019, o Brasil produziu 2,7 milhões de litros de biodiesel, terminando o ano como terceiro colocado no ranking mundial de produção e consumo de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e Alemanha.

Em Portugal a empresa PRIO é a maior produtora de biodiesel e uma das três maiores da Europa, parte do seu projeto é aumentar a reciclagem de óleo alimentares residuais até o final de 2020 [26]. Já as empresas Torrejana e a Iberol produziram 67822 toneladas deste combustível para o mercado nacional, a partir da refinação de óleos extraídos de plantas como o girassol, a palma, a soja e a colza [27].

No Brasil a maior produção de biodiesel vem da região centro – oeste. A maior produtora de biodiesel no Brasil é a Brasil ECODIESEL, que usa como matéria-prima os óleos de soja, girassol, mamona e pinhão-manso. Como pioneira a usar óleo residual a empresa GRANOL, tem uma parte da sua produção de biodiesel oriunda de óleos residuais e a outra parte vinda do óleo de soja. Já a PETROBRAS – Petrobras Biocombustíveis S/A usa como matéria-prima uma mistura de óleos vegetais e óleo mineral.

Segundo dados provisórios da Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC), 42% dos cerca de 372 mil m³ de matérias-primas utilizadas em 2017 para a produção de biodiesel corresponderam a óleos vegetais (de colza, soja e palma), sendo que o restante foram matérias residuais (como os óleos alimentares usados ou as gorduras animais).

3. Catalisadores utilizados na produção de biodiesel

A palavra catálise deriva da palavra grega *katálusis* que significa dissolução, decomposição, e foi adotada pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius em 1836, quando se referia a certas substâncias cruciais para a ocorrência de algumas reações [28].

No caso da produção de biodiesel é necessário um catalisador apropriado para catalisar a mistura reacional, que contém muitas gorduras saturadas e insaturadas na forma de longas cadeias ácidas de carbono.

Em geral, o termo é amplamente utilizado para descrever uma substância que acelera uma reação através de um caminho cineticamente mais favorável. Porém o catalisador não participa da estequiometria global da reação, significando que há a possibilidade de recuperar o catalisador no final da reação [29].

A transesterificação catalisada por base é uma reação mais rápida, porque o anião metóxido é um nucleófilo muito mais poderoso que o metanol, o que facilita o ataque ao grupo éster do triglicerídeo, resultando na formação mais rápida do biodiesel. Uma vez que o catalisador atua exclusivamente na cinética da reação, é normal imaginar que o aumento de sua quantidade a reação ocorra mais rapidamente. De fato, inicialmente esta ideia é válida, entretanto, existe a possibilidade de reações paralelas como a saponificação (formação de sabão) caso a percentagem de catalisador não for adequada, gerarem subprodutos principalmente em temperaturas elevadas, diminuindo assim a sua produtividade. Isso é indesejável em processos químicos, porque subprodutos implicam em etapas de purificação e, portanto, diminuição do rendimento do processo e aumento do custo do produto [28].

Os catalisadores são geralmente classificados em três grupos principais: catalisador homogêneo, catalisador heterogêneo e biocatalisador. Os catalisadores homogêneos e heterogêneos são classificados em dois grupos: catalisadores básicos e ácidos [30].

Os catalisadores ácidos homogêneos proporcionam alta taxa de conversão, mas apresentam algumas reações colaterais indesejadas, como a saponificação, tornando-se desfavoráveis na produção de biodiesel. Além disso, é necessária uma grande quantidade de água residual para separar o catalisador do produto que posteriormente, aumenta o custo da produção de biodiesel. Portanto, o estudo de catalisadores heterogêneos vem ganhando visibilidade pois, pode ser removido de forma simples da mistura e com uma conversão mais alta de FAME [16,30].

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em dois grupos, em ácidos e básicos, e suas vantagens e desvantagens estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Vantagens e desvantagens dos catalisadores ácidos e básicos.

Método	Catalisador	Vantagens	Desvantagens
Alcalino/ Básico	KOH; NaOH; carbonatos	Tempo de reação relativamente curto, condições relativamente moderadas	Ocorre saponificação na presença de água, não pode ser usado na reação de esterificação.
Ácido	H ₂ SO ₄ ; [BMIM]HSO ₄ ; [BMIM]TS	Pode ser usado nas reações de transesterificação e esterificação, além de poder ser usado com matérias-primas de baixa qualidade.	Tempo de reação é longo e requer uma grande quantidade de álcool, o que pode levar a corrosão.

Fonte : Adaptado de Nurfitri et al. [13] e Alleman et. al. [21]

Os catalisadores alcalinos ou básicos só podem catalisar a reação de transesterificação, sendo os mais utilizados na indústria o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A reação de transesterificação catalisada por um catalisador básico tem a vantagem de ser muito mais rápida que a reação catalisada por ácido (cerca de quatro mil vezes mais rápido), mas a presença de mesmo uma pequena quantidade de água e / ou ácidos gordos livres pode levar a uma reação de saponificação, consumindo o catalisador e diminuindo o desempenho catalítico. Também pode influenciar o processo de reação, tornando a separação do produto final mais difícil [15,20,31].

Os catalisadores ácidos podem ser usados nas reações de esterificação e transesterificação, permitindo o uso de matéria-prima mais barata e com maior teor de ácidos gordos livres (AGL) e água. Porém o uso de catalisador ácido para a reação de transesterificação tem algumas desvantagens: a reação torna-se muito mais lenta, aumentando consideravelmente o tempo de reação, e requer uma quantidade considerável de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produto. Além disso, catalisadores altamente ácidos podem levar à corrosão do equipamento [31,32].

Outra possibilidade que vem sendo estudada é a reação catalisada por enzimas, como por exemplo as lípases, que podem ser usadas como catalisadores para a produção de biodiesel, apresentando diversas vantagens, como a elevada seletividade e o facto de a reação poder ocorrer em condições mais amenas. Além disso, é mais fácil recuperar o glicerol obtido como subproduto e a purificação dos FAME torna-se mais simples. No entanto, as enzimas

podem ser desativadas devido à contaminação com produtos secundários ou mesmo por solventes orgânicos e geralmente têm um preço elevado [11,24].

Para suprir esses problemas têm sido feitos vários estudos, e como alternativa de catalisadores vêm sendo estudados os líquidos iônicos, que se apresentam promissores, pois existe a possibilidade de recuperação e reciclagem e são mais benéficos ao meio ambiente [32].

3.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são considerados a nova geração de catalisadores na indústria química, com diversos usos em diferentes segmentos comerciais. O estudo no campo dos líquidos iônicos começou em 1914 com um estudo feito por Paul Walden, que relatou as propriedades físicas do nitrato de etilamônio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) [32,33]. Na Figura 9 é possível ver um gráfico onde se apresenta o aumento do número de artigos científicos com o termo “Ionic Liquids” publicados nos últimos 12 anos pelo *site* ScienceDirect. Esse crescente número de artigos publicados mostra um grande interesse na aplicação dos líquidos iônicos.

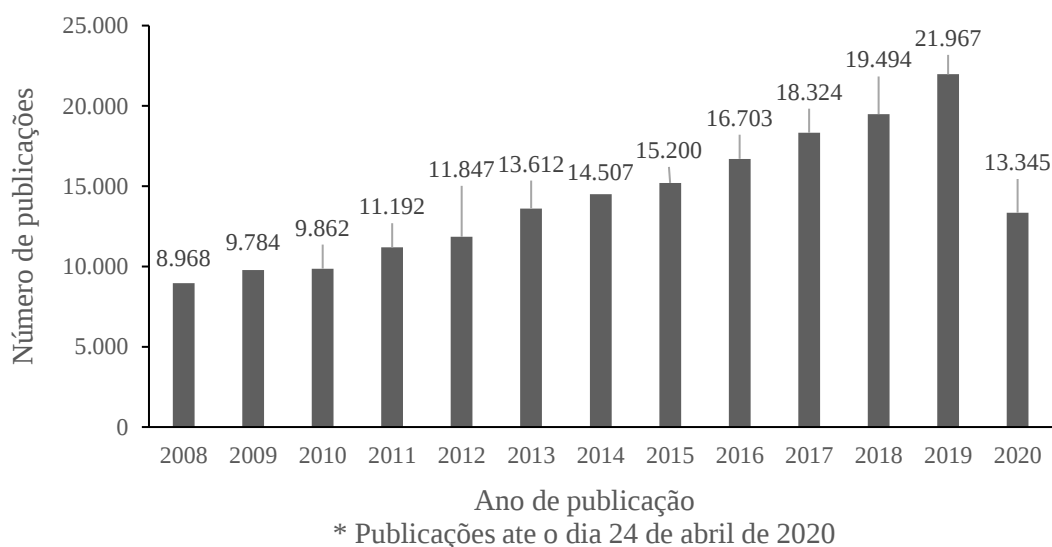


Figura 9. Gráfico de publicações de artigos com o termo "ionic liquids" nos últimos 12 anos.
Fonte: ScienceDirect.

O uso de líquidos iônicos apresenta como vantagem imediata a redução da quantidade de resíduos gerada no tratamento de biodiesel comparado com os catalisadores tradicionalmente usados. O desafio a ser enfrentado no processo é a síntese de líquidos iônicos com bom desempenho para a esterificação e a transesterificação e que possam ser reutilizados várias vezes sem perda significativa de rendimento tornando viável essa técnica [32].

Por definição, líquidos iônicos (ILs) são sais orgânicos compostos exclusivamente de íons: o catião é sempre orgânico, enquanto o ânion pode ser orgânico ou inorgânico. São líquidos à temperatura ambiente, com um ponto de fusão abaixo de 100°C; por causa do grande tamanho de sua molécula, a carga deslocada gera dificuldade no empacotamento. A atração iônica presente na molécula faz com que os líquidos iônicos apresentem pressões de vapor desprezáveis, proporcionando a emissão reduzida de gases voláteis e compostos orgânicos durante o uso, além da ótima estabilidade térmica e química. Além disso, esses compostos exibem alta atividade catalítica, baixa viscosidade, são pouco tóxicos, não inflamáveis, de fácil manuseio e com alto potencial de reciclagem [31,34,35].

A característica mais importante dos líquidos iônicos é a possibilidade de projetar a molécula de acordo com sua aplicação específica, traçando um certo conjunto de propriedades como ponto de fusão, viscosidade, densidade, solubilidade em água e seletividade de acordo com a aplicação pretendida [21,31].

Na produção de biodiesel, os líquidos iônicos são usados como catalisadores e alguns estudos mostram que o caráter ácido do líquido iônico exerce grande influência sobre a ação catalítica na produção de biodiesel, sendo assim capazes de reduzir o número de etapas de reações e purificações, diminuindo o custo de produção e o consumo de energia durante todo o processo. A maioria dos estudos concentra-se na aplicação de líquidos iônicos descrito por Bronsted e Lewis, que são influenciados pelos cátions e pelos ânions da molécula, pois geralmente apresentam alta atividade catalítica. Embora algumas publicações relatem que líquidos iônicos básicos requerem menos tempo de reação e temperaturas mais baixas na síntese do biodiesel [32,36].

3.1.1 Líquidos iônicos na produção de biodiesel

A comunidade científica vem sendo muito atraída pelos líquidos iônicos na produção de biodiesel, pois seu uso permite superar várias questões relacionadas aos processos tradicionais de síntese de biodiesel, como a possibilidade de explorar matérias-primas de baixo custo, reduzir as questões e os riscos ambientais [32]. Na Tabela 5 é possível observar um resumo dos parâmetros usados na síntese de biodiesel com diferentes líquidos iônicos, como a conversão em FAME e o número de reutilizações mantendo uma conversão em FAME aceitável.

Tabela 5. Valores de parâmetros de reação, conversões e reutilização de líquidos iônicos ácidos e básicos.

Catalisador	Temp. (°C)	% de catalisador	Razão molar (óleo:álcool)	Tempo (h)	Conversão em FAME (%)	Nº de Recuperações	Ref.
MSMIMHSO ₄	160	3.8	1:21	3	97,3	8	[37]
1-Butil-3-metilimidazólio	87	6	1:9	5.2	81,8	-	[38]
[Hnmm]OH	70	4	1:8	4.5	97	5	[39]
[Bmim]Im	60	6	1:6	1	95	6	[40]
ChOH	60	4	1:12	2.5	95	4	[17]

Elsheikh (2013) [37] avaliou a produção de biodiesel a partir de óleo com alto índice de acidez utilizando LIs com diferentes catiões como catalisador, um deles com o catião imidazólio (MSBIMHSO₄) e o outro com o catião pirazólio (MSBPHSO₄), ambos com um anião sulfonado. Variáveis como tipo e concentração de líquido iônico, temperatura, tempo de reação e razão molar álcool/óleo foram testadas. O MSBIMHSO₄ permitiu obter maior conversão (97,3%) que o MSBPHSO₄ nas seguintes condições: 3,8 wt.% de catalisador; razão molar álcool/óleo de 21/1; agitação de 600 rpm; temperatura de 160 °C e 3 horas de reação. A conversão total após a catálise alcalina foi de 98,8%. Elsheikh (2013) também investigou a possibilidade de reuso do líquido iônico e concluiu que é possível reutilizá-lo por oito vezes obtendo a mesma conversão.

Fauzi e seus colaboradores (2014) [38] avaliaram a esterificação de ácidos gordos utilizando um líquido iônico com o catião 1-Butil-3-metilimidazólio e com o anião sulfato de hidrogénio. A significância das variáveis e da interação entre as variáveis do processo foram estudadas através da metodologia de superfície de resposta (RSM). O processo foi otimizado utilizando RSM e as melhores condições encontradas foram 0,06 mol de catalisador, razão molar de 1/9, temperatura de 87 °C por 5,2 horas para uma conversão máxima de 81,8 % de ácido oleico em ésteres metílicos.

A maioria das pesquisas utilizaram LIs com características ácidas para produção de biodiesel, tendo-se verificado a necessidade de utilizar altas temperaturas e longos tempos de reação.

Ren *et al.* (2014) [39] analisaram um líquido iônico básico, o hidróxido de 1-butil-3-metil-morfolina ([Hnmm] OH), que se apresentou altamente ativo em catalisar a síntese de biodiesel a partir da reação de metanol com óleo de soja. A influência das condições da reação,

incluindo a quantidade de catalisador [Hnmm]OH, a razão molar de metanol para óleo de soja, temperatura e tempo de reação foram investigados. As condições ideais foram encontradas: 4% (% mássica) de [Hnmm]OH, razão molar entre metanol e óleo de soja de 8/1, temperatura de 70 ° C e tempo de reação de 1,5 h. O rendimento de biodiesel atingiu 97,0% de conversão em FAME e apresenta alta estabilidade na reciclagem, o rendimento do biodiesel ainda é superior a 90%, mesmo após ser reutilizado cinco vezes.

Luo *et al* (2013) [40] estudou três tipo de matérias primas proveniente de óleo vegetais, como óleo de colza, óleo de soja e óleo de girassol, catalisada por um líquido iônico alcalino 1-butil-3-metilimidazólio imidazolda ([Bmim]Im). Luo *et al* (2013) chegou a conclusão que o que [Bmim] Im tem alta atividade e o rendimento de biodiesel foi de até 95% ou mais quando a proporção molar de metanol para óleo vegetal foi de 6:1, a dosagem de líquido iônico foi de 6% em peso, a temperatura de reação foi de 60 ° C e o tempo de reação foi de 60 min. Depois de seis utilizações do [Bmim]Im como catalisador, o rendimento de produção de biodiesel ainda permaneceu em cerca de 95%.

Fan *et al.* (2013) [17] avaliaram a aplicação de três líquidos iônicos com características alcalinas na produção de biodiesel a partir de óleo refinado de soja. O hidróxido de colina (ChOH) apresentou maior conversão (95%) nas condições operacionais: razão molar óleo/metanol de 1/12, concentração de catalisador 4%, 60 °C e 2,5 horas. A recuperação e reutilização do catalisador foram estudadas e verificou-se que a produtividade reduziu de 95% para 82,5% após 4 reações com o mesmo catalisador.

Para este trabalho o catalisador escolhido para a produção de biodiesel foi o hidróxido de colina (ChOH), também estudado por Fan *et al.* (2013). De forma a ser possível realizar uma comparação entre a performance de um catalisador básico com os catalisadores ácidos já estudados em trabalhos anteriores realizados no do grupo de trabalho, optou-se por utilizar o hidróxido de colina. Por outro lado, como um dos objetivos era a síntese do catalisador, foi escolhido o hidróxido de colina por ter uma síntese relativamente simples, apresentando na literatura consultada, resultados bastante promissores em termos de conversão em FAME. O catião colina (2-hidroxietil-trimetilamônio) vem ganhando muita atenção nos últimos estudos feitos sobre líquidos iônicos, pois as suas características de biocompatibilidade devido à presença do grupo hidroxilo no catião e potencial para diversas aplicações industriais, como por exemplo, a utilização como surfactante catiónico quando possui uma ou duas cadeias aquiladas longas (8 ou mais átomos de carbono) são bastante expressivas. O cloreto de colina (ChCl) é um sal orgânico com ponto de fusão elevado (298-304 °C), solúvel em água e em etanol e um importante nutriente que compõe o complexo de vitamina B. O elevado ponto de

fusão dificulta a utilização do cloreto de colina como líquido iônico em diversos processos, sendo geralmente utilizado como material de partida para produção de outros líquidos iônicos [34,41].

3.1.2 Reutilização dos líquidos iônicos

Uma das vantagens da utilização de um líquido iônico como catalisador é a possibilidade da sua recuperação, um dos motivos pelos quais é considerado um “solvente verde”. Segundo Fan *et al*, (2013), na produção de biodiesel, o hidróxido de colina (ChOH) está presente na fase pesada, ou seja, na fase onde está também presente o glicerol, por apresentar características polares. Fan *et al*., (2013), também afirmam que a recuperação pode ser feita por extração líquida usando como solvente uma mistura de água e n-butanol, não sendo mencionadas as proporções dessa mistura.

4. Secção Experimental

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, bem como os fabricantes e pureza são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Grau de pureza e fabricante dos reagentes usados neste trabalho.

Reagentes	Pureza (%)	Fabricante
37 FAME Mix	-	Sigma-Aldrich
Acetato de etilo	PA	Labscan
Ácido clorídrico	37	Ficher Chemical
Bórax	99,5	Riedel-de Haën
Cloreto de colina	98	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	PA	Panreac Química
Etanol	99,5	Honeywell
Éter dietílico	99	Riedel-de Haën
Heptadecanoato de metilo	98	TCI
Hidróxido de Colina	45	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Potássio	85	Panreac Química
Indicador fenolftaleína	99	Panreac Química
Indicador vermelho de metilo	-	Riedel-de Haën
Metanol	99,8	Honeywell
n-butanol	99,5	Panreac Química
n-heptano	99	Carlo Erba
Óleo de girassol residual	-	Restaurantes da região de Bragança
Sulfato de sódio anidrido	≥99,6	Carlo Erba
Trifluoreto de boro (BF ₃) em solução com metanol (10%)	10	Sigma-Aldrich

4.2 Equipamentos

Neste trabalho os equipamentos usados estão listados na Tabela 7, juntamente com os seus fabricantes e modelos.

Tabela 7. Nome do fabricante e modelo dos equipamentos usados neste trabalho.

Equipamentos	Fabricante/Modelo
Balança	KEREN, modelo 572
Balança analítica com precisão de $\pm 0,0002$ g	AE, modelo ADA 210/C
Bomba a vácuo - V-500	BUCHI
Centrifuga	Sigma, 2-4
Estufa	CIENTIFIC, series 9000
Estufa a Vácuo, 3618P-1	PROGRAMMABLE, LAB-LINE
Evaporador a vácuo	BÜCHI Waterbath B-480
FTIR - acessório universal ATR	Perking Elmer, modelo Spectro Two
GC - FID – 2030	SHIMADZU Nexis
Autoinjeter	AOC - 20i
Coluna Capilar	OPTIMA BioDiesel F(30 m X 0.25 mm X 0.23mm)
Placa de aquecimento com controlo automático de temperatura e agitação magnética	IKA, modelo C-MAG HS4 digital e VWR, modelo VMS-C4
Vortex	Heidolf REAX top

4.3 Metodologia

A parte experimental deste trabalho envolve a síntese do catalisador hidróxido de colina e a realização de diversos ensaios de esterificação/transesterificação para a produção de biodiesel. Para a síntese do hidróxido de colina tomou-se como base o método descrito por Fan *et.al.* [17]. Para as reações de transesterificação a metodologia usada foi a metodologia já validada dentro do grupo de investigação[7, 9, 24] e também referida por diversos autores para a produção de biodiesel.

4.3.1 Síntese do hidróxido de colina

O hidróxido de colina (ChOH) foi sintetizado através da reação entre o cloreto de colina, ou cloreto de (2-hidroxietil)-trimetilamônio (ChCl), e o hidróxido de potássio, ambos no estado sólido. Volumes iguais de etanol foram usados para diluir separadamente os compostos de partida e adicionados num reator de vidro: um balão de 500 mL com duas tubuladuras, equipado com um agitador mecânico e conectado a um banho termostático, ao qual foi acoplado um condensador. A reação ocorreu à temperatura de 60°C, durante 24 h, e sob agitação de 300 rpm. Pela equação química (1) é possível observar que a reação tem como produto secundário o cloreto de potássio sólido. Este produto é removido por filtração a vácuo à temperatura ambiente usando um filtro Millipore com uma membrana de 0,22 µm de porosidade. Após a remoção do cloreto de potássio, a mistura é submetida a um processo de evaporação a vácuo a 40°C durante 4 h usando um evaporador rotativo, e em seguida é colocado na estufa a vácuo, durante aproximadamente 4 dias. O fluxograma representativo da síntese do hidróxido de colina é apresentado na Figura A.1 no Apêndice A. A montagem experimental para a produção do hidróxido de colina (ChOH) é encontra-se na Figura 10.

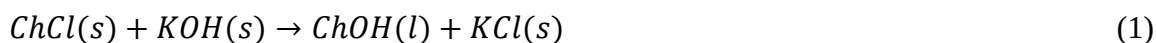


Figura 10. Montagem experimental utilizada na produção do hidróxido de colina: (A) Reator; (B) Sistema de filtração; (C) Evaporador rotativo; (D) Estufa a vácuo.

Após a sua síntese, o hidróxido de colina é analisado por espectroscopia de infravermelhos (FTIR) antes e depois de ser colocado em solução metanólica por causa do seu alto índice de higroscopia e instabilidade. O espectro de FTIR obtido para o hidróxido de colina sintetizado é de seguida comparado com o espectro de FTIR do hidróxido de colina comercial que também se encontra em solução metanólica. A percentagem de iões hidroxilo do hidróxido de colina sintetizado foi determinada por titulação ácido-base usando como titulante uma solução padrão de ácido clorídrico, sendo então possível determinar a concentração de iões hidroxilo presentes na solução com metanol.

Para determinar a massa de hidróxido de colina presente em 100 mL de uma solução em metanol foi utilizada a equação (2), para calcular o número de mols e em seguida usada a equação (3) para determinação da massa de hidróxido de colina. De seguida, realiza-se uma titulação com uma solução padrão de ácido clorídrico, usando metanol como solvente e fenolftaleína como indicador. Para isso, uma determinada massa de solução foi medida numa balança analítica, adicionado o solvente (metanol) e algumas gotas de fenolftaleína, sendo usada uma bureta de 25 mL para titulação.

$$n. ChOH = n. HCl = \left(\frac{V.HCl.T(mL)}{1000 (mL/L)} \right) \times [HCl](mol/L) \quad (2)$$

$$m. ChOH = n. ChOH \times MM. ChOH \quad (3)$$

Onde, $n. HCl$ é o número de mol do ácido clorídrico, $V. HCl. T(mL)$ é o volume de ácido clorídrico usado para titular, $[HCl]$ é a concentração da solução padrão de ácido clorídrico usado na titulação, $m. ChOH$ é a massa real de hidróxido de colina presente na amostra, em gramas, $MM. ChOH$ é a massa molar do hidróxido de colina (121,21 g/mol).

4.3.2 Reação de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas num reator de vidro, (balão de duas tubuladuras), com capacidade para 250 mL (1) conforme se apresenta na Figura 11. Primeiramente é medida uma massa definida de óleo de girassol numa balança analítica e em seguida é pesada a solução de hidróxido de colina em metanol. Seguidamente o reator é colocado dentro de um banho de parafina (2), aquecido até à temperatura selecionada, e mantido sob agitação constante (3) e ligado a um condensador (4). Um termómetro extra é utilizado para confirmar a temperatura dentro da solução (5) e quando a temperatura atinge o

valor de 65°C neste termómetro, o metanol é adicionado, dando-se início à reação. Além deste termómetro é colocada uma sonda de temperatura (6) que é usada para controlar a temperatura no banho de parafina. Normalmente, a temperatura indicada por esta sonda era superior a 65°C (por volta dos 72°C).



Figura 11. Montagem experimental utilizado na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

As condições reacionais, como a percentagem de catalisador, razão molar óleo/metanol, temperatura e tempo, variam de acordo com o parâmetro que se pretende otimizar. Neste trabalho foi mantida uma temperatura de reação de aproximadamente 65°C, variando os demais parâmetros reacionais.

Após o término de cada reação, o produto foi transferido para um funil de decantação para que a fase orgânica (biodiesel) e a fase com glicerol e hidróxido de colina fossem separadas, como se representa na Figura 12.

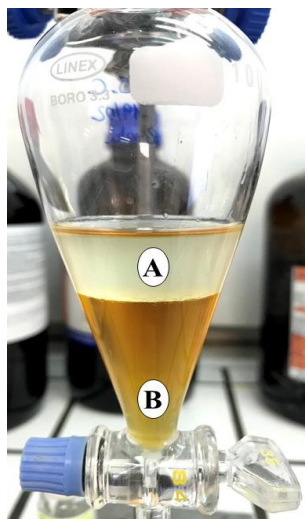


Figura 12. Separação das fases formadas; Fase (A): fase orgânica ou biodiesel. Fase (B): fase do glicerol + catalisador.

A fase pesada (B) é a fase contendo glicerol e hidróxido de colina, estando localizada na parte inferior do funil, e em cima está a fase orgânica ou biodiesel designada por fase leve (A). A mistura é mantida no funil de separação durante aproximadamente 15 h antes de ser separada. Com uma pipeta de Pasteur as fases são colocadas em tubos de ensaio, como apresentado na Figura 13, e em seguida colocadas numa centrífuga durante 30 min a uma rotação de 3000 rpm, para otimização a eficiência da separação. Posteriormente, as duas amostras são colocadas em frascos de 15 mL, como representado na Figura 14, sendo de seguida pesadas e colocadas numa estufa a 110°C, dando início ao processo de secagem, que tem uma duração aproximada de 40h. O fluxograma da reação de transesterificação encontra-se na Figura A.2 no Apêndice A.

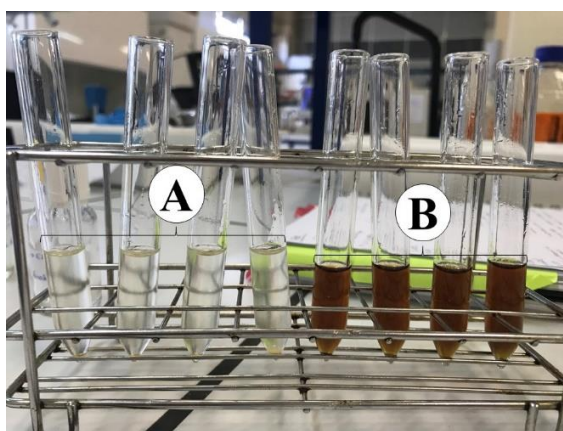


Figura 13. Separação de fases. A (fase leve): fase orgânica; B (fase pesada): glicerol e ChOH

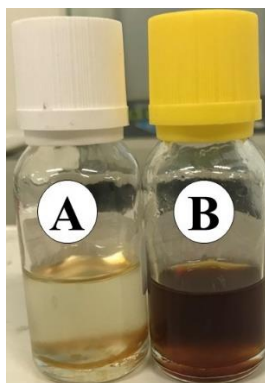


Figura 14. Fases separadas em frascos individuais.

Após o processo de secagem a fase orgânica é analisada por GC-FID, para que se determine o conteúdo em FAME de cada amostra, para posteriormente calcular a conversão da reação. Ambas as fases são também analisadas por FTIR.

4.3.3 Otimização dos parâmetros da reação para a produção de biodiesel utilizando (ChOH) como catalisador.

A otimização dos parâmetros da reação é importante para que sejam escolhidas as melhores condições para a transesterificação com o catalisador hidróxido de colina [42].

Os parâmetros estudados no processo de otimização foram a percentagem de catalisador (ChOH), tempo de reação e razão molar óleo/álcool. Em todas as experiências realizadas, a temperatura foi mantida constante e igual a 65°C.

A variável de resposta, ou dependente, foi a conversão de óleo em ésteres metílicos após a transesterificação com hidróxido de colina. Na Tabela 8 apresentam-se as condições experimentais de cada ensaio realizado para a otimização dos diferentes parâmetros. A massa de catalisador utilizada foi baseada na massa de óleo usada para cada um dos ensaios.

Tabela 8. Condições experimentais aplicadas aos ensaios.

Variação dos parâmetros para otimização da reação		
% wt.	óleo:metanol	Tempo
0,5	1:10	4h
1	1:10	4h
2	1:10	4h
3	1:10	4h
4	1:10	4h
5	1:10	4h
4	1:10	10 min
4	1:10	20 min
4	1:10	30 min
4	1:10	1h
4	1:10	2h
4	1:10	3h
4	1:10	4h
4	1:10	5h
4	1:3	1h
4	1:5	1h
4	1:10	1h
4	1:12	1h

4.4 Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa permite analisar qualitativamente e quantitativamente os esteres metílicos dos ácidos gordos (FAME) que se encontram presentes nas amostras de biodiesel. As especificações relativas ao conteúdo de FAME presentes no biodiesel são apresentadas na norma EN 14214. Neste trabalho foi usado um cromatógrafo em fase gasosa com um detetor de ionização de chama (GC-FID), apresentado na Figura 15.



Figura 15. Sistema de cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID).

Os parâmetros usados na operação do sistema cromatográfico foram mantidos constantes para todas as análises realizadas neste trabalho, nomeadamente para a derivatização dos óleos, mistura padrão dos 37 FAME e amostras de biodiesel. As condições operatórias utilizadas foram um caudal de hélio, utilizado como gás de arraste, de 1 mL/min, um programa de temperaturas do forno com a temperatura inicial de 50°C mantida por 1 min, depois uma rampa de temperatura de 25°C/min até 200°C e, em seguida, uma segunda rampa de temperatura a 3°C/min até 230°C. O injetor foi operado com uma temperatura de 250°C e com uma razão de *split* de 1:100 e a temperatura do detetor foi de 250°C. A única alteração que existiu foi no tempo de análise utilizado para a mistura padrão de FAME, já que esta continha uma maior quantidade de esteres metílicos sendo necessário um tempo de análise de 40 min. Na análise das amostras esse tempo foi reduzido para 20 min uma vez que depois dos 17 min não eluíam mais compostos.

Para a análise por GC-FID, as amostras de biodiesel foram preparadas da seguinte forma: numa balança analítica, mediu-se aproximadamente 250 mg da amostra de biodiesel para um frasco de 10 mL, utilizando uma micropipeta para o efeito. Em seguida, adicionou-se 5 mL de solução de padrão de heptadecanoato de metilo, usado como padrão interno, com concentração aproximada de 10 mg/mL. De seguida foi adicionada uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro, para que fosse retirada toda a humidade presente na amostra sendo então agitada vigorosamente e deixada em repouso durante cerca de 2 minutos. Finalmente retirou-se com uma micropipeta o volume de 1 µL do topo da solução e colocado num vial de 2 mL para a análise por cromatografia.

A identificação dos FAME presentes nas amostras foi feita por comparação dos respetivos tempos de retenção com os tempos de retenção da análise prévia feita da mistura padrão contendo 37 FAME, realizada no mesmo sistema cromatográfico. A análise referente

a esta mistura padrão encontra-se na Figura D.1 do Apêndice D. Refira-se que essa análise publicada pela Supelco, empresa que vende a mistura padrão, foi realizada com uma coluna com enchimento idêntico, coluna *DB-Wax*, à coluna utilizada neste trabalho.

O cromatograma para a mistura de 37 FAME da Supelco obtido no equipamento da Shimadzu, usando uma coluna *OPTIMA BioDiesel F*, está representado na Figura 16. Sendo assim usando como base o cromatograma da Supelco para a identificação dos 37 FAME pelos tempos aproximados de retenção, o que permitiu a identificação dos esteres e posteriormente foi possível calcular a conversão de cada amostra em termos de FAME.

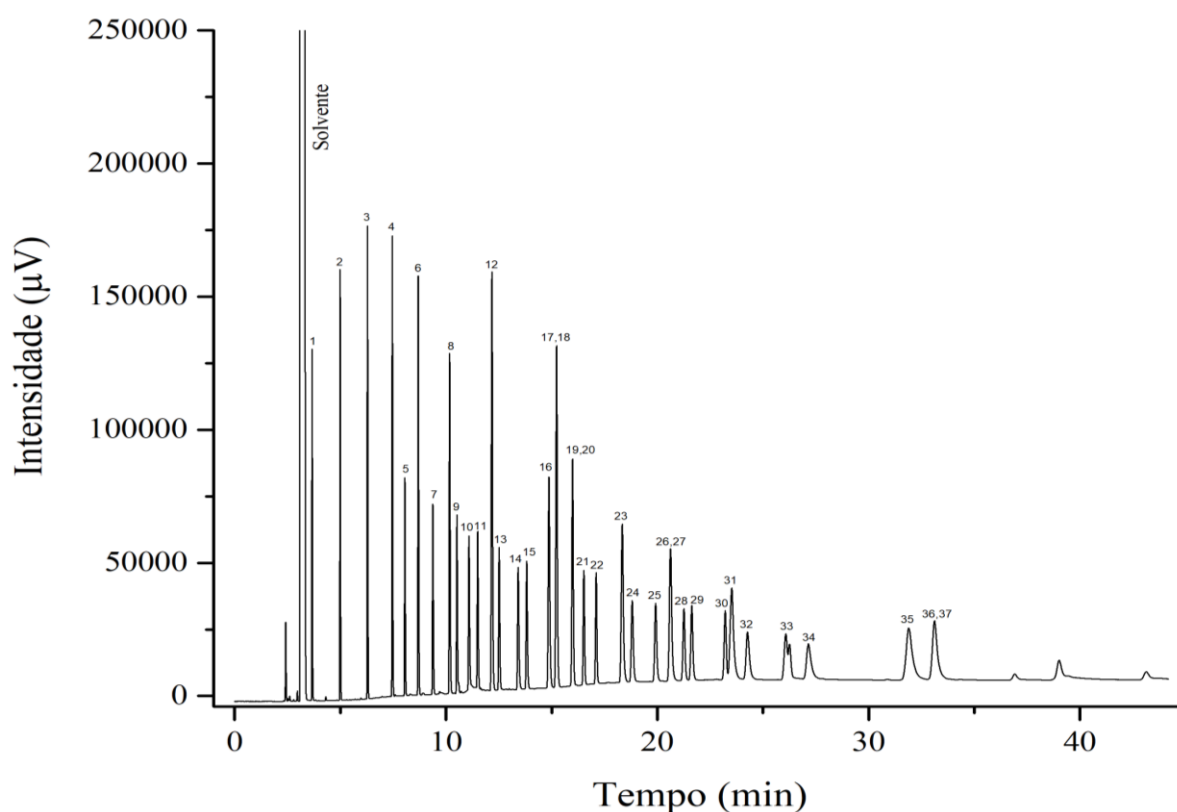


Figura 16. Cromatograma obtido por GC-FID da mistura padrão de 37 FAME.

A Tabela D.2 no Apêndice D mostra para cada éster a ordem de eluição, o nome, o número de identificação do componente e o tempo de retenção. Esta tabela é usada para a identificação dos ésteres e consequentemente, quantificar os FAME presentes nas amostras de biodiesel.

Após a identificação dos 37 componentes, as áreas dos FAME foram usadas para quantificar o conteúdo de FAME individualmente e total, presentes na amostra de biodiesel usando a equação (4).

$$C (\%) = \frac{\sum A.FAMES - A.PI}{A.PI} \times \frac{[PI] \times V.PI}{m.biodiesel} \quad (4)$$

Onde $\sum A.FAMES$ é a soma das áreas de todos os FAME (de C4:0 a C22:0), A.PI é a área do padrão interno (heptadecanoato de metilo), [PI] é a concentração do padrão interno, V.PI é o volume do padrão interno e m.biodiesel é a massa de biodiesel analisada.

A equação (4) mostra a contribuição total de FAME e para calcular a contribuição individual de cada FAME é usada a equação (5):

$$C_n (\%) = \frac{A.FAME (n)}{A.PI} \times \frac{[PI] \times V.PI}{m.biodiesel} \quad (5)$$

Onde $C_n (\%)$ é a contribuição do $FAME_n$ na amostra, expressa em fração mássica, e $A.FAME_n$ é a área do composto n. Para a percentagem final de conversão, apenas os compostos com percentagens acima de 1% foram considerados.

4.4.1 Preparação do padrão interno (solução de heptadecanoato de metilo)

Nas análises por cromatografia gasosa foi utilizado um padrão interno, o heptadecanoato de metilo, em solução com heptano. Para preparar a solução foi medida a massa de aproximadamente 500 mg de heptadecanoato de metilo, usando uma balança analítica, e solubilizado em 50 mL de heptano, num balão volumétrico. A concentração do heptadecanoato de metilo é calculada segundo a equação (6):

$$[PI] = \frac{m.heptadecanoato\ de\ metilo\ (mg)}{V.heptano\ (mL)} \quad (6)$$

Onde [PI] é a concentração de padrão interno (mg/mL), m.heptadecanoato de metilo (mg), é a massa, em mg, de heptadecanoato de metilo, e V.heptano (mL), é o volume de heptano em mL.

4.4.2 Derivatização com BF_3

Neste trabalho foram usadas duas matérias-primas para a produção de biodiesel, o óleo de girassol virgem e o óleo de girassol residual com diferentes valores de acidez. A

derivatização consiste numa transesterificação completa com trifluoreto de boro (BF_3), que tem como resultado a máxima conversão em FAME. Esta análise como já referido é feita por cromatografia em fase gasosa (GC-FID).

Este procedimento inicia-se com a pesagem numa balança analítica de 25 mg da amostra de óleo num frasco de 15 mL. Em seguida, adiciona-se 2,5 mL de uma solução de hidróxido de potássio com uma concentração de 0,5 mol/L em metanol. Posteriormente a mistura é colocada numa estufa a 90°C durante 10 min, depois é arrefecida à temperatura ambiente e adiciona-se 2 mL de BF_3 a 10%, sendo o frasco colocado novamente na estufa a 90°C durante 30 min. Arrefece-se novamente e adicionou-se 3 mL de heptadecanoato de metilo, com concentração de aproximadamente 10 mg/mL, agita-se no “*Vortex*” por 1 min e adicionou-se 2 mL de solução saturada de NaCl, repete-se o processo de agitação no “*Vortex*” novamente por mais 1 min. Havendo reação é possível observar duas fases, a mais leve contendo biodiesel e a mais pesada com o NaCl e os outros componentes. Então, a fase leve é retirada com uma micropipeta e ambas as fases são colocadas na centrífuga durante 5 min a 3000 rpm, para que haja uma melhor separação. Em seguida é retirado da fase leve 1 µL e colocado no frasco adequado para a análise no GC -FID. O fluxograma que representa esse processo encontra-se na Figura A.3 do Apêndice A.

4.5 Aferições volumétricas

4.5.1 Acidez do óleo de girassol virgem e do óleo residual

A acidez dos óleos foi determinada através de titulações ácido-base para quantificar os ácidos gordos livres (AGL) presentes na amostra. A determinação da acidez foi realizada com base na norma Europeia 14104/2003.

Foram retirados 5 g de amostra de cada óleo e colocados num Erlenmeyer com uma micropipeta e pesados numa balança analítica. Em seguida, adicionam-se 125 mL de solvente com proporção de 1:1 (v/v) etanol/éter dietílico e então são colocadas 5 gotas de fenolftaleína e a mistura é agitada. A titulação do óleo de girassol virgem inicialmente foi titulado usando uma bureta de 25 mL, porém foi notado que o óleo tinha uma acidez muito baixa e por isso o erro na bureta era grande, sendo assim optou-se por fazer a titulação com uma micropipeta de 20 µL.

A acidez (AV) foi calculada usando a equação (7):

$$AV \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ óleo}} \right) = \frac{V.KOH \times [KOH] \times MM.KOH}{m.óleo} \quad (7)$$

Onde V.KOH é o volume de KOH usado na titulação, em mL, [KOH] é a concentração de KOH, em mol/L, MM.KOH é a massa molar do KOH (56,1 g/mol) e m.óleo (virgem e residual) é a massa de óleo, em grama.

4.5.2 Determinação da basicidade da solução de hidróxido de colina em metanol

A determinação da concentração de ião hidroxilo presente na solução de hidróxido de colina em metanol foi feita através de uma titulação ácido-base, usando uma solução padrão de HCl como titulante e metanol como solvente. Uma determinada massa da solução foi pesada e titulada. Para que o volume de titulante usado não ultrapassasse os 25 mL, determinou-se o volume teórico de HCl necessário recorrendo à equação (8). A percentagem de hidróxido de colina na solução em metanol que foi usada como base para esse cálculo foi a percentagem indicada no rótulo do hidróxido de colina comercial, que foi de 45%.

$$V_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{[HCl]} \times 1000 \quad (8)$$

Onde V_{HCl} é o volume teórico de HCl, em mL, usado para uma determinada massa da solução de hidróxido de colina em metanol. O n_{HCl} é igual ao número de moles do ChOH, que é calculado pelas equações (9) e (10) abaixo:

$$m_{ChOH} = m_{ChOH(CH_3OH)} \times 0,45 \quad (9)$$

$$n_{ChOH} = \left(\frac{m_{ChOH(CH_3OH)}}{MM_{ChOH}} \right) \quad (10)$$

A $m_{ChOH(CH_3OH)}$ é a massa de solução metanólica de hidróxido de colina titulada, em grama, o valor de 0,45 é a percentagem teórica de hidróxido de colina na solução.

Sabendo as massas pesadas e os volumes gastos de HCl, é possível calcular a percentagem real de ChOH na solução de hidróxido de colina em metanol, pelas equações (11), (12) e (13),

$$n.\text{ChOH}(\text{real}) = \frac{V.HCl}{1000} \times [HCl] \quad (11)$$

$$m.\text{ChOH}(\text{real}) = n.\text{ChOH}(\text{real}) \times MM.\text{ChOH} \quad (12)$$

$$\% \text{ ChOH na reação} = \frac{m.\text{ChOH}(\text{real}) \times 100}{m.\text{ChOH}(\text{CH}_3\text{OH})} \quad (13)$$

Sendo assim, na equação (8) o volume de HCl é dividido por 1000 para ajuste de unidade. Na equação (10) a massa de ChOH real é multiplicada por 100 pois foi usado como base 100 g de solução.

4.6 Análise qualitativa por FTIR

O FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, ou em inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica usada para identificar materiais orgânicos, polímeros e em alguns casos componentes inorgânicos. O método de análise por FTIR usa a luz infravermelha para analisar as amostras de teste e observar propriedades químicas. O FTIR envia radiação infravermelha de cerca de 10.000 a 100 cm^{-1} através de uma amostra, sendo algumas radiações absorvidas e outras não. A radiação absorvida é convertida em energia rotacional e/ ou vibracional pelas moléculas da amostra. O sinal resultante no detetor apresenta-se como um espectro, tipicamente de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , representando uma impressão digital molecular, tornando a análise de FTIR uma ótima ferramenta para identificação química [43].

A Figura 17 mostra o equipamento usado neste trabalho para as análises por FTIR.



Figura 17. Perking Elmer FTIR, modelo Spectrum Two.

4.7 Estudo de recuperação do hidróxido de colina

O estudo da recuperação do hidróxido de colina foi realizado em conjunto com a colega Ana Lima, também estudante de mestrado em Engenharia Química do Instituto Politécnico de Bragança (IPB). Para o estudo da recuperação usou-se uma metodologia semelhante à metodologia usada por Fan *et al.* (2013) [17].

Para a purificação do catalisador, foi realizada uma separação por extração com solvente usando 1-butanol e água. Foram realizados testes nos quais uma proporção de 1:1 (v/v) de água/butanol foi mantida fixa e a proporção de massa da mistura água/butanol e a quantidade da fase inferior rica em glicerol e catalisador (denominada fase catalítica) variou de 1:1 a 1:6.

Os procedimentos de separação consistiram na secagem da fase inferior a 110°C para evaporar o excesso de metanol, proveniente da reação de transesterificação para produção de biodiesel. Em sequência, a fase do catalisador foi colocada num tubo de ensaio e a quantidade correspondente de água e butanol foi adicionada. Para uma mistura completa, o sistema foi agitado usando um equipamento de “Vortex”. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso até a separação completa de fases (o tempo de repouso foi variando com os ensaios).

Utilizaram-se micropipetas para separar as fases e no recipiente contendo a fase inferior com glicerol e água foi possível observar vestígios de catalisador, pois a fase ficou com uma cor acastanhada característica do hidróxido de colina. Como a ideia era ter apenas glicerol, esse recipiente foi colocado numa estufa a 110°C para evaporação da água. A fase

superior contendo líquido iônico e 1-butanol foi colocada num balão de fundo redondo que foi levado a um evaporador rotativo a 130 mbar (pressão para evaporação a vácuo do 1-butanol) e 40°C para obter o líquido iônico desejado. No final deste procedimento, todas as amostras da fase superior foram analisadas por FTIR para medir a correlação com a amostra de hidróxido de colina (ChOH) inicial, sem estar em solução metanólica, e as amostras da fase inferior com a amostra pura de glicerol.

Além dos testes com butanol e água, foi realizado um estudo de extração com o solvente acetato de etilo e água utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Nos testes de separação, a razão de volume da mistura de água/acetato de etilo foi de 1:1 e as razões de massa da fase catalisadora/mistura de solventes estudadas foram de 1:1, 1:2 e 1:4. Uma vez mais, para a separação das fases formadas, a fase inferior que deveria conter glicerol e água e a fase superior contendo o líquido iônico e acetato de etilo foram utilizados frascos de 4 mL e colocadas na estufa a 110°C. Após a evaporação do solvente realizou-se a análise por FTIR.

5. Resultados e Discussão

5.1 Síntese do hidróxido de colina

A síntese do hidróxido de colina foi realizada seguindo os procedimentos da secção 4.3.1, com uma proporção de 1:1 em massa (g) de cloreto de colina e hidróxido de potássio (85% de pureza).

Um dos principais compostos de partida para a síntese do hidróxido de colina é o cloreto de colina, que tem a fórmula estrutural mostrada na Figura 18.

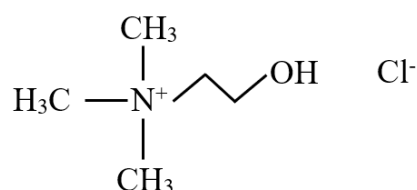


Figura 18. Fórmula estrutural do cloreto de colina.

Sendo assim, foi feita uma análise qualitativa por FTIR para que fosse possível identificar as bandas características da colina, para que esta pudesse ser identificada na análise FTIR posterior do produto hidróxido de colina. Na Figura 19 é possível ver o espectro de FTIR do cloreto de colina.

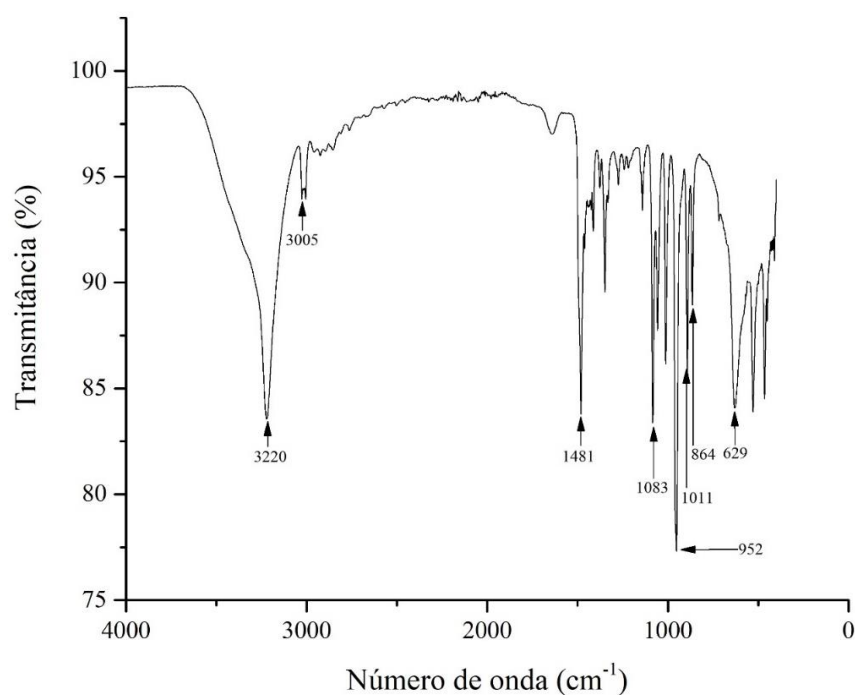
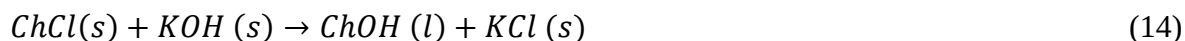


Figura 19. Espectro de FTIR para o cloreto de colina.

A banda com número de onda igual a 3220 cm^{-1} está ligada ao estiramento de OH associado à ligação $\text{OH}(\text{Ch}^+)$. Na faixa entre 3033 e 1477 cm^{-1} é possível observar as absorções características do grupo $(\text{CH}_3)_3 - \text{N}$. Os alongamentos assimétricos e simétricos de C-N são observados entre as faixas 955 e 923 cm^{-1} , a banda a 1083 cm^{-1} corresponde ao CH_2 . O cloreto é representado pela banda de número de onda igual a 629 cm^{-1} [44,45].

Foram realizados alguns testes para obter as melhores condições para a síntese do hidróxido de colina. Os testes foram feitos com uma massa inicial de cloreto de colina variável, 10 g, 15 g e 25 g, e a massa de hidróxido de potássio era ajustada de acordo com a massa de cloreto de colina efetivamente colocada. A formação do hidróxido de colina está representada na Equação (14).



Pela equação (14) que representa a reação para a formação do hidróxido de colina é possível observar que esta reação tem como produto secundário o cloreto de potássio sólido (KCl), Figura 20.



Figura 20. Produto secundário (KCl) obtido na síntese de hidróxido de colina.

Na síntese do hidróxido de colina foi usado como solvente o etanol para solubilizar o cloreto de colina e o hidróxido de potássio que são reagentes no estado sólido. O volume de etanol usado variou com a variação da massa usada de cloreto de colina e hidróxido de potássio, sendo assim para a síntese com 10g, 15g e 25g de cloreto de colina e 10g, 15g e 25g de hidróxido de potássio (a massa real do hidróxido de potássio foi um pouco maior devido a sua pureza de 85%) foi usado aproximadamente 80 mL, 120 mL e 200 mL de etanol. Foram usados volumes iguais para solubilizar ambos os reagentes. Para ajudar na dissolução do hidróxido de potássio em etanol foi usada uma placa de aquecimento com agitação mecânica,

mantendo a temperatura em 30 °C aproximadamente, e para a solução de cloreto de colina em etanol, apenas uma vareta de vidro para agitação.

Foram realizados cinco ensaios para a síntese. Para os ensaios com maior massa de cloreto de colina, e consequentemente maior massa de hidróxido de potássio, foram usados maiores volumes de etanol, para que a solubilização dos compostos de partida fosse completa. Por conta do maior volume de etanol, o tempo na estufa a vácuo era mais longo, logo demorando mais tempo para a estabilização da massa.

Grande parte do etanol era recuperado no evaporador rotativo com temperatura de 40 °C e pressão de 175 mbar, mas com 4 h foi notável que não era mais possível evaporar o solvente, e então a amostra era levada à estufa a vácuo.

Após cada 24 horas na estufa, era feita uma análise por FTIR, para que fosse possível ver a diminuição da banda referente ao etanol.

Para isso foi necessário fazer uma análise do etanol no FTIR para que fosse possível identificar qual ou quais as principais bandas deste composto. O espectro do etanol usado para solução dos componentes de partida encontra-se na Figura B.1 no Apêndice B.

Sabendo que o etanol tem fórmula molecular igual a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e a fórmula estrutural apresentada na Figura C.1 no Apêndice C, é possível identificar as bandas características a partir das ligações que o compõem.

A banda referente à ligação OH está representada entre os números de onda 3400 e 3200 cm^{-1} , a ligação C-O referente aos álcoois está entre 1300 e 1000 cm^{-1} e os dobramentos de CH_3 e CH_2 então entre os números de onda 1465 e 1375 cm^{-1} [45].

Com as bandas do etanol devidamente identificadas na Figura B.1 no Apêndice B, é possível observar a diminuição das principais bandas do álcool, entre 1300 e 1000 cm^{-1} na síntese do hidróxido de colina, na Figura 21 abaixo.

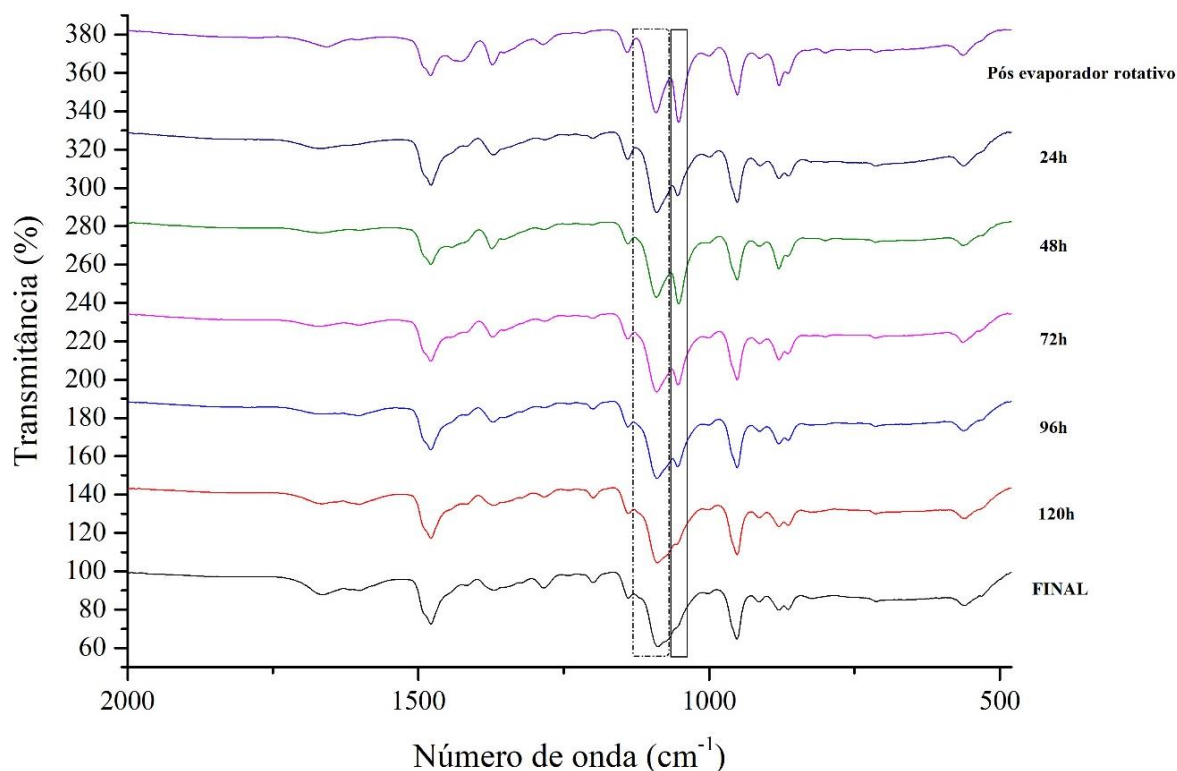


Figura 21. Análise comparativa dos espectros de FTIR do hidróxido de colina sintetizado no processo de evaporação do etanol.

Pelo espectro da Figura 21 é notável a diminuição das bandas com número de onda 1380 cm^{-1} (identificadas com o retângulo preto pontilhado) e principalmente a banda 1045 cm^{-1} (identificadas com o retângulo preto) que na amostra final some completamente. A maior diferença foi notada nas primeiras 24h de estufa a vácuo em que a banda 1045 cm^{-1} tem uma redução significativa no seu tamanho. Após as 24h a banda continuava diminuindo porém com uma diferença menor. Essa análise da diminuição das bandas foi possível ser feita por causa do FTIR. Com a diminuição das bandas do etanol, as bandas características do hidróxido de colina começam a ter maior evidência como por exemplo a banda do OH em 3033 cm^{-1} , a banda a 1477 cm^{-1} referente as ligações $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+$, e as bandas 955 e 923 cm^{-1} característica das ligações C-N.

No final do processo de secagem os espectros de FTIR para o hidróxido de colina obtido nas cinco sínteses mantiveram um padrão, como é possível observar na Figura 22. A primeira síntese apresenta características do etanol pois ainda não tinha sido determinado o tempo ideal que o hidróxido de colina precisaria ficar na estufa. Os espectros apresentados foram obtidos antes do hidróxido de colina ser colocado em solução com metanol.

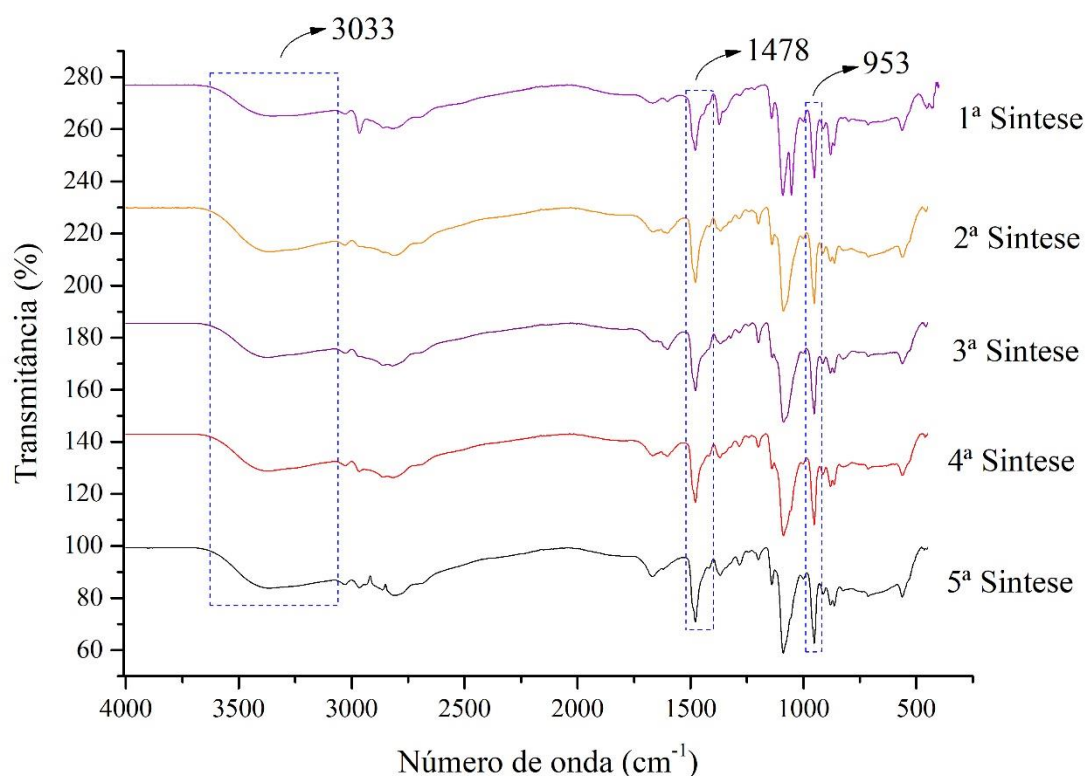


Figura 22. Comparação dos espectros de FTIR das cinco sínteses de hidróxido de colina realizadas.

Analisando a Figura 22 é possível observar as bandas características do hidróxido de colina, que estão destacadas pelos retângulos azuis pontilhados. As bandas 3298 cm^{-1} e 1478 cm^{-1} representando as ligações OH e $(\text{CH}_3)_3\text{-N}$ e a banda 953 cm^{-1} representando a ligação C-N sendo assim comprovada a síntese do composto. Além de comprovar a síntese é possível observar que as cinco sínteses feitas apresentam um mesmo padrão quanto a análise qualitativa por FTIR. As conversões em termos de massa foram aproximadamente de 65%.

Pelas análises obtidas por FTIR foi possível perceber que a amostra final de hidróxido de colina ainda continha etanol, pois as bandas com número de onda 1380 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} eram presentes. A solução de hidróxido de colina (45% em metanol) foi analisada por ^1H RMN (ressonância magnética nuclear) com o solvente dimetilsulfóxido (DMSO), no laboratório CICECO, Universidade de Aveiro. O espectro obtido é apresentado na Figura 23, verificando-se a presença de etanol.

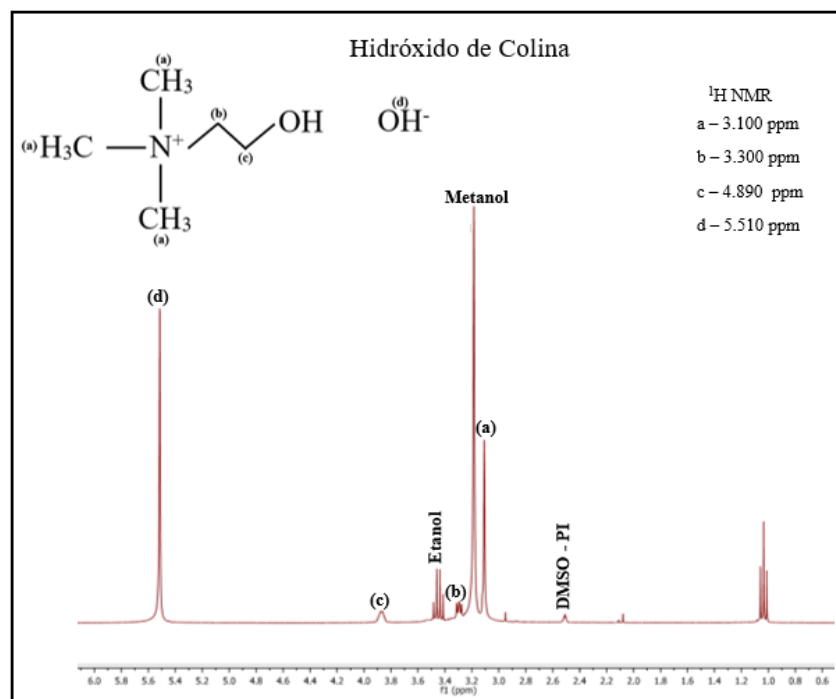


Figura 23. Espectro de ¹H RMN da solução de hidróxido de colina sintetizado (45%) em metanol.

Para se ter uma melhor compreensão do espectro da solução de hidróxido de colina (45% em metanol), foi analisado um espectro do cloreto de colina (ChCl) para identificar o pico referente à colina, apresentado por Zaid *et al.*, 2016 [46]. Pela Figura 24, o pico referente aos hidrogénios dos grupos metílicos ligados ao átomo de nitrogénio, representado pela letra (a) são os característicos da colina, próximo de 3,300 ppm.

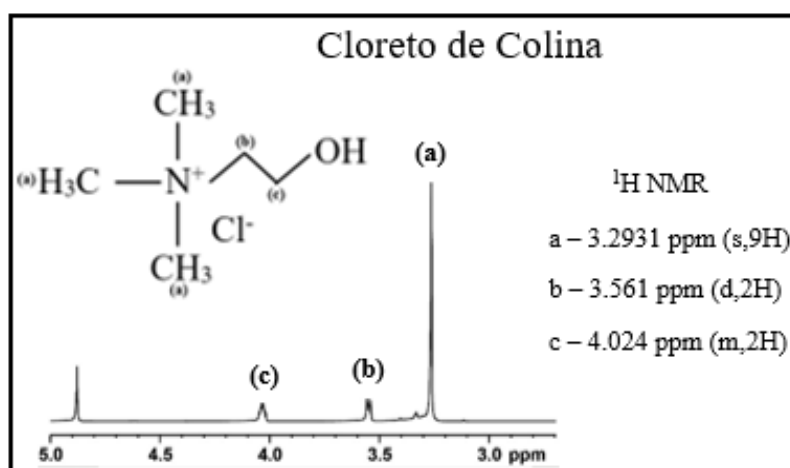


Figura 24. Espectro de ¹H RMN do cloreto de colina por Zaid *et al.*, 2016.

Fonte: Adaptado de Zaid *et al.*, 2016 [46].

Sendo assim, analisando as Figuras 23 e 24 é possível concluir que na amostra da solução de hidróxido de colina (45% em metanol) existe o pico característico da colina representado pela letra (a). O hidróxido (OH⁻) é representado pela letra (d), no pico

aproximado de 5,510 ppm, e esse valor de pico pode ser comprovado pelo Chemical Book [47,48] que diz que os picos referentes ao metanol são os 3,66 ppm (OH) e 3,43 ppm (CH₃) e os picos referentes ao etanol são os 3,687 ppm (CH₂), 2,610 ppm (CH₃) e 1,226 ppm (OH). Os picos referenciados como (b) e (c) são referentes às ligações CH₂ presentes.

O espectro de ¹H RMN do hidróxido de colina obtido pode ser comparado com o obtido por Bessa (2015) apresentado na Figura 25 [34]. Porém a análise foi feita apenas com o hidróxido de colina (não estava em solução com metanol).

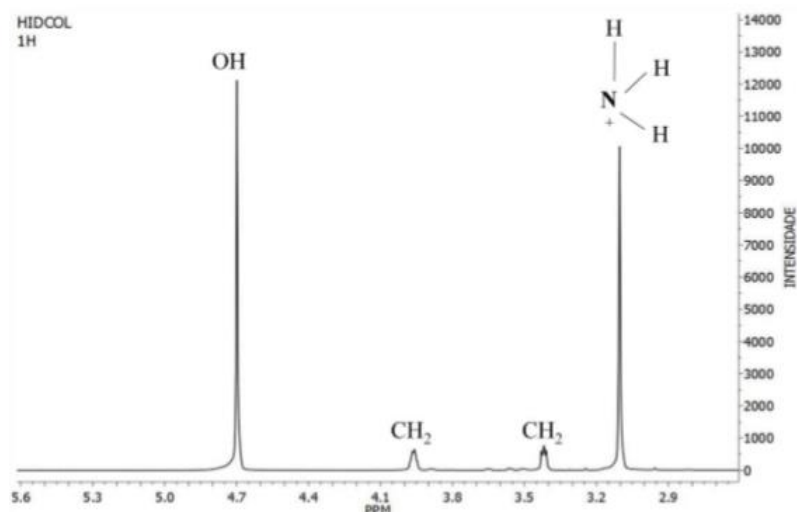


Figura 25. Espectro de ¹H RMN do hidróxido de colina sintetizado obtido por Bessa 2015.

Fonte: Adaptado de Bessa, 2015 [34].

No espectro de ¹H RMN usando o solvente D₂O verificou-se a presença de um singlete em 3,10 ppm referente aos hidrogénios dos grupos metílicos ligados ao átomo de nitrogénio, dois tripletos em δ 3,42 e 3,95 relacionados aos hidrogénios dos grupos metílicos da cadeia carbónica e um singlete em 4,69 ppm correspondente ao hidrogénio do grupo hidroxilo [34].

Após o processo de remoção do etanol do hidróxido de colina sintetizado foi feita em imediato uma solução em metanol para que o hidróxido de colina não se degradasse.

Sabendo que o hidróxido de colina tem fórmula estrutural igual à apresentada na Figura C.2 no Apêndice C e o metanol estrutura molecular igual à da Figura C.3 no Apêndice C, foi realizada uma análise por FTIR da solução de hidróxido de colina sintetizado para identificação das bandas de colina e do metanol. Sendo assim na Figura B.2 no Apêndice B é possível observar o espectro da solução de hidróxido de colina sintetizado em solução de metanol.

O grupo hidroxilo (OH) pode ser identificado pela banda 3298 cm^{-1} , a banda 2815 cm^{-1} corresponde a um estiramento de alcano de baixa frequência. As bandas características do hidróxido de colina, são as que representam a ligação C-N, essa absorção de estiramento ocorre entre 955 e 923 cm^{-1} , além dessa ligação tem a ligação $(\text{CH}_3)_3 - \text{N}$ que identificada no número de onda 1478 cm^{-1} . Por se tratar de uma solução de hidróxido de colina em metanol, a banda que representa o metanol além do OH é a banda 1031 cm^{-1} que representa a ligação C-O que neste trabalho foi encontrada em 1026 cm^{-1} [44,45].

Comprovando analiticamente as presenças das bandas características da colina e do hidróxido, foi possível fazer uma análise comparativa com o hidróxido de colina comercial (solução metanólica a 45%). Os espectros de FTIR relativos ao hidróxido de colina sintetizado e comercial estão representados na Figura 26.

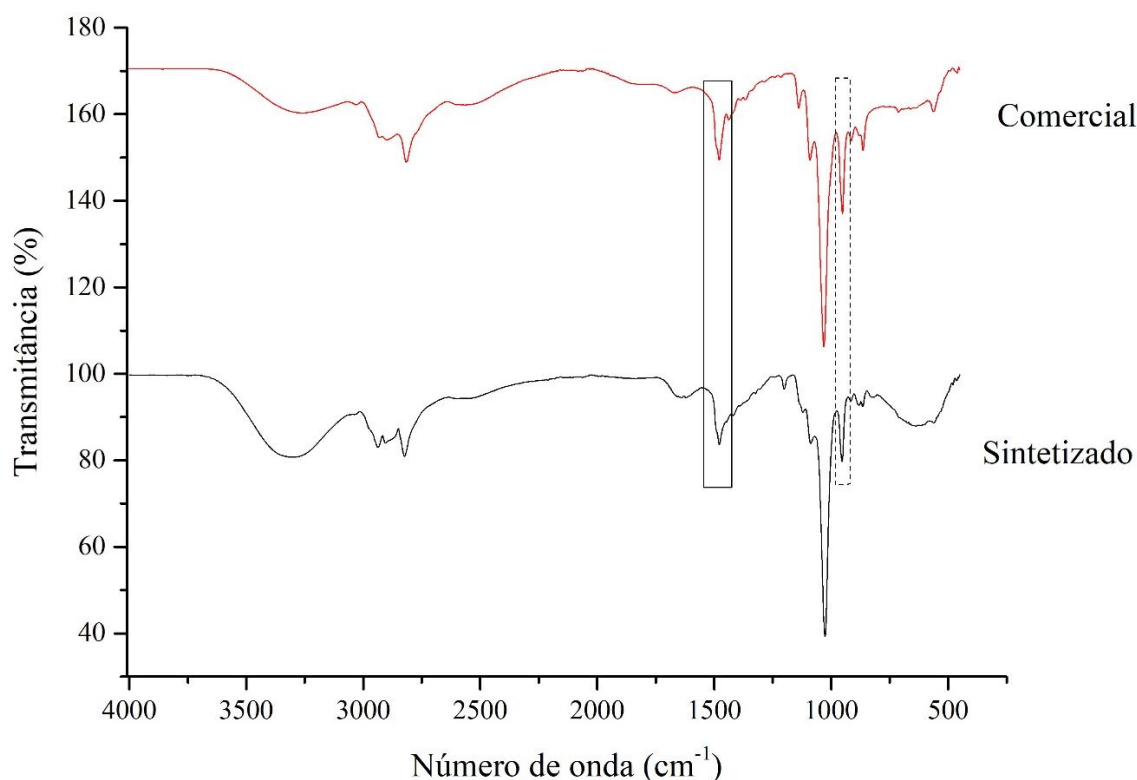


Figura 26. Comparação dos espectros de FTIR do hidróxido de colina sintetizado e do hidróxido de colina comercial, ambos em solução metanólica.

Pelo software do equipamento de FTIR verifica-se uma correspondência de cerca de 85% entre os espectros do hidróxido de colina sintetizado e comercial. Bandas características do hidróxido de colina comercial são possíveis de serem observadas no sintetizado, porém

um pouco menos intensas. Estas bandas estão identificadas na Figura 26 pelo retângulo fechado e pontilhado.

Com a solução do hidróxido de colina em metanol foi possível fazer a titulação inversa, para determinação da percentagem de ChOH na solução. Para isso foi usado o método descrito na secção 4.5.2. Assim a massa da solução de hidróxido de colina em metanol calculada para usar uma bureta de até 25 mL foi 0,4 g, e sendo assim teoricamente seria usado aproximadamente 16 mL de HCl de concentração aproximada de 0,01 mol/L. Na Tabela 9 é possível observar os resultados obtidos para a titulação inversa da solução de hidróxido de colina sintetizado e comercial.

Tabela 9. Comparação das percentagens reais de ChOH na solução em metanol do sintetizado e do comercial.

Titulação inversa da solução de hidróxido de colina em metanol			
	m.ChOH(CH₃OH) (g)	V.HCl (mL)	% real de ChOH
Sintetizado	0,4040	9,00	20,76
	0,4095	9,80	22,60
	0,4035	9,50	21,91
<i>Média</i>	0,4057	9,40	21,75
Comercial	0,3978	13,40	36,41
	0,4078	13,50	36,68
<i>Média</i>	0,4028	13,450	36,54

Analisando a Tabela 9 verifica-se que a percentagem de ChOH sintetizado em solução metanólica é inferior à percentagem de ChOH na solução comercial.

Para uma análise mais completa da síntese do hidróxido de colina foi feita uma análise do etanol recuperado durante as sínteses, para saber se mais algum componente para além do etanol era evaporado. A informação do ponto de fusão do hidróxido de colina na literatura ainda é muito escassa, porém sabendo o ponto de fusão do cloreto de colina que pode variar de 244 – 247°C é possível deduzir que o ponto de fusão do hidróxido de colina varia nessa mesma faixa. Mesmo sabendo que o ponto de fusão do hidróxido de colina é próximo de 250°C, na Figura B.3 no Apêndice B é visivelmente notável que o etanol recuperado não tem nenhum outro composto, pois a sua correlação por análise do FTIR com o etanol utilizada nos ensaios foi de 99,99%.

Após a síntese do hidróxido de colina foram realizados vários ensaios para a produção de biodiesel usando óleo de girassol virgem, seguindo os procedimentos da secção 4.3.2, utilizando as condições experimentais apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Condições experimentais para a reação de transesterificação.

Parâmetro	Valor
Tempo	4h
Temperatura	65°C
Razão molar óleo/metanol	1:10
% de catalisador	2%
Acidez do óleo	$\pm 0,20$ mg KOH/g

Ao fim do processo de secagem do biodiesel, as amostras foram analisadas de duas formas: por FTIR para que fosse analisadas as ligações formadas ao longo da reação, e que pudesse ser comprada a reação e por GC-FID para análise da percentagem de FAMES.

Na Figura B.4 no Apêndice B apresentam-se os espectros de FTIR da fase orgânica obtidos para a reação catalisada com hidróxido de colina sintetizado e com hidróxido de colina comercial. Pode verificar-se que são muito similares, existindo uma correlação de aproximadamente 100% para os espectros das duas fases de biodiesel.

Os espectros de FTIR para as fases de glicerol+hidróxido de colina foram também comparados, como é possível ver na Figura B.5 no Apêndice B, apresentando as mesmas bandas. A correlação obtida entre os dois espectros é de aproximadamente 100%.

A determinação da conversão da reação, em termos de FAMES, para estes ensaios (4 horas de reação, proporção óleo/metanol de 1/10, temperatura de 65°C e 2% de catalisador – sintetizado e comercial) foi feita recorrendo ao GC-FID. Para isso as amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na secção 4.4. Os resultados obtidos, em termos de esteres presentes no biodiesel para as reações com catalisador sintetizado e comercial, são apresentados na Tabela B.1 do apêndice B, e os cromatogramas das fases orgânicas estão na Figura 27.

Analisando a Tabela E.1 do Apêndice E, a reação apresentou uma conversão de aproximadamente 76% com o catalisador sintetizado e 89% com o catalisador comercial. Essa diferença de conversão pode ser justificada pela pureza de cada um dos catalisadores, já que o catalisador sintetizado pode conter resíduos de etanol ou mais alguma contaminação do processo de síntese, logo a probabilidade do catalisador comercial estar contaminado é bem menor do que o sintetizado, sendo assim a solução metanólica comercial é mais pura

que a solução metanólica sintetizada, como foi visto na Tabela 9. Na Figura 27 apresenta-se a comparação dos cromatogramas das fases orgânicas obtidas para as reações catalisadas com hidróxido de colina sintetizado e comercial.

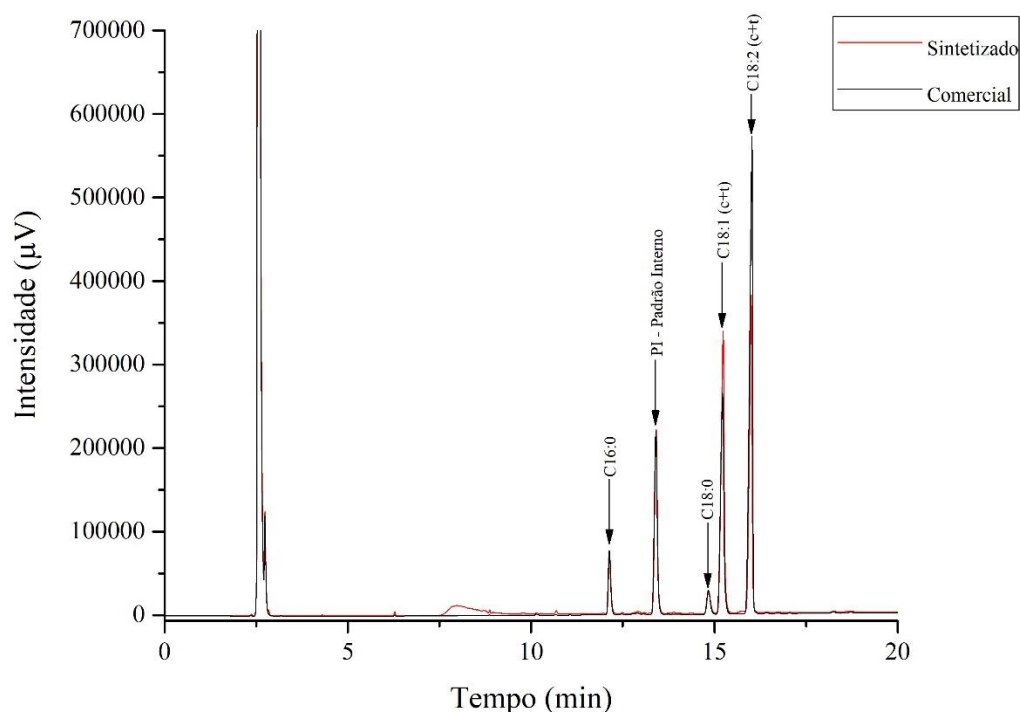


Figura 27. Comparação dos cromatogramas de GC -FID das fases orgânicas das reações com hidróxido de colina sintetizado e comercial.

Analisando a Figura 27, percebe-se que a intensidade do pico relativo ao padrão interno, PI, correspondente ao C17:0, é semelhante em ambos, o que significa que a concentração e quantidade de padrão interno que foi colocada na amostra de biodiesel foram similares, o que permite uma comparação mais eficaz entre os cromatogramas. Analisando os outros ésteres, os picos de C16:0 (éster metílico do ácido palmítico) e C18:0 (éster metílico do ácido esteárico) são similares no que respeita à intensidade, já o C18:1(c+t) (éster metílico do ácido oleico, éster metílico do ácido elaídico) apresenta uma intensidade um pouco maior na amostra de biodiesel obtida a partir da reação com o catalisador sintetizado do que no biodiesel obtido a partir da reação com catalisador comercial. Porém o pico relativo ao C18:2(c+t) (éster metílico do ácido linoleico, éster metílico do ácido linolelaídico) da fase orgânica obtida da reação com catalisador comercial tem uma intensidade muito superior em relação ao sintetizado, o que o faz ter uma conversão maior (89%) em relação ao ensaio realizado com ChOH sintetizado (76%), como pode ser visto na Tabela E.1, no Apêndice E.

5.2 Caracterização das matérias-primas

5.2.1 Determinação da acidez

Neste trabalho foram usados dois óleos vegetais como matéria-prima: o óleo de girassol virgem e o óleo de girassol residual. Ambos foram caracterizados identificando os perfis de ácidos gordos, de acordo com a secção 4.5, e determinando o valor de acidez (AV), seguindo os procedimentos da secção 4.5.1. O valor da acidez das matérias-primas foi determinado em triplicata, e os resultados estão apresentados na Tabela 11. O índice de acidez para o óleo de girassol residual foi 6,14 mg KOH/g. Para a amostra de óleo de girassol virgem foi de aproximadamente 0,20 mg KOH/g.

Tabela 11. Valores da acidez das matérias-primas usadas na produção de biodiesel.

Amostra	m.amostra (g)	V.KOH (mL)	C0.KOH (mol/L)	AV (mgKOH/gamostra)	Média AV (mgKOH/gamostra)
Óleo de girassol usado	0,5006	0,62	0,09370	6,46	6,14
	0,5035	0,58		6,08	
	0,5087	0,57		5,89	
Óleo de girassol virgem	4,9970	0,18	0,09370	0,19	0,18
	5,0101	0,16		0,17	
	5,0102	0,16		0,17	

O óleo de girassol usado, ou residual, já havia sido utilizado por Baú (2019) [7], e o valor de acidez média encontrada foi de 4,78 mg KOH/g, um pouco abaixo do que foi encontrado nesse trabalho. Esse aumento de acidez já era esperado por causa da degradação do óleo de girassol, que ao longo do tempo tem a tendência para aumentar a acidez.

5.2.2 Caracterização por cromatografia em fase gasosa

O processo de derivatização, seguindo a metodologia da secção 4.4.2, foi feito tanto para o óleo de girassol virgem como para o óleo residual. Na Figura 28 é possível observar o cromatograma obtido para cada uma das amostras.

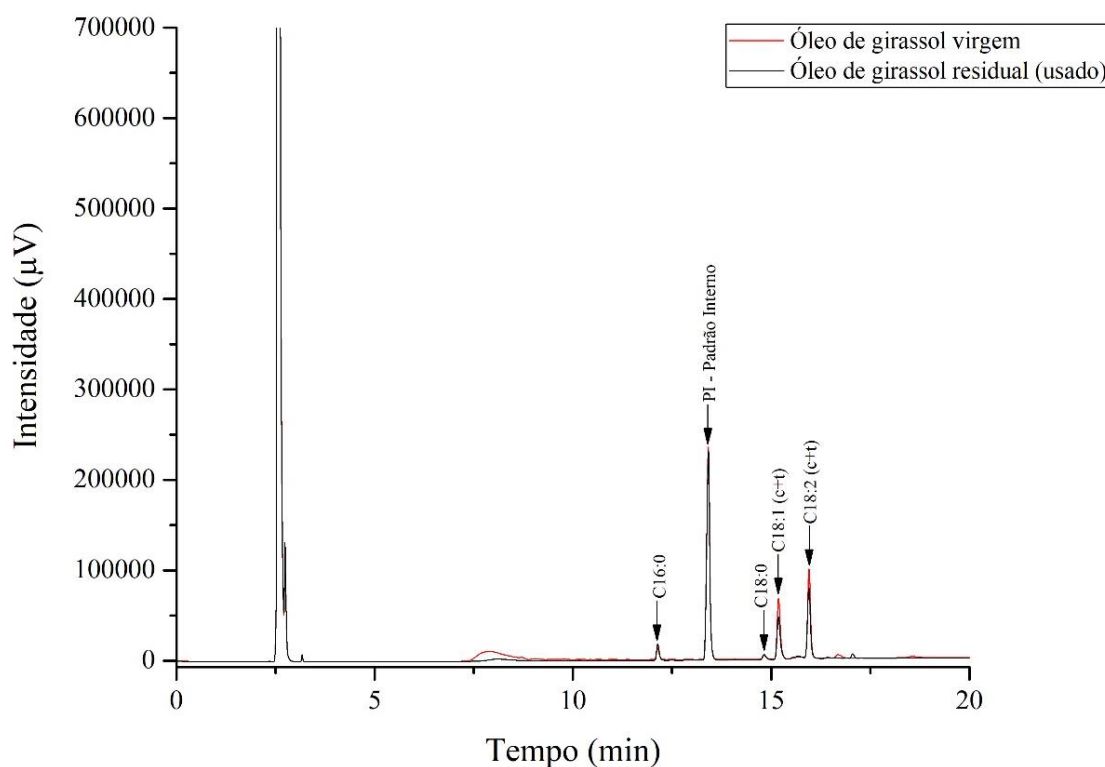


Figura 28. Comparação dos cromatogramas de GC-FID para os óleos usados como matéria-prima.

Analisando os cromatogramas da Figura 28 é possível perceber que os principais ácidos gordos que constituem o óleo de girassol, seja ele virgem ou residual, são os mesmos, sendo eles: éster metílico do ácido palmítico (C16:0), éster metílico do ácido esteárico (C18:0), éster metílico do ácido oleico, éster metílico do ácido elaídico (C18:1 (c+t)) e o éster metílico do ácido linoleico, éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2 (c+t)). O padrão interno (éster metílico do ácido heptadecanóico) é representado pelo C17:0. A diferença que se encontra entre os diferentes esteres presentes nas matérias-primas relaciona-se com as percentagens de cada um. Na Tabela 12 é possível observar a diferença dessas percentagens, pois apresenta uma caracterização qualitativa e quantitativa de cada FAME em relação aos dois óleos analisados.

Tabela 12. Caracterização dos FAMES para os óleos de girassol virgem e residual.

Nome do Pico	ID do pico	Óleo de girassol virgem	Óleo de girassol usado
		Amostra	Amostra
		FAME	FAME
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	5,9%	8,4%
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	3,0%	3,2%
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	35,5%	26,9%
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	48,2%	40,5%
Conversão em FAME		92,5%	78,9%

Esse mesmo óleo de girassol residual já havia sido caracterizado por Baú (2019) [7] e o valor médio encontrado para a conversão em FAMES foi de 78,7%, que é um valor muito próximo do encontrado neste trabalho.

De acordo com Nurfitri *et al.* (2013) [13] e Ambat *et al.* (2018) [49], o perfil de composição apresentado na Tabela 13 é compatível com uma mistura contendo óleo de girassol, considerando o maior teor de ácido linoleico (C18:2(c+t)) presente nas amostras. Na Tabela 14 é apresentado um perfil em termos de percentagem de FAMES para o óleo de girassol obtido por Nurfitri *et al.* (2013) [13] e outro obtido por Ambat *et al.* (2018) [51].

Tabela 13. Composição em FAMES do óleo de girassol virgem.

Nome do Pico	ID do pico	Óleo de girassol virgem por Nurfitri [13]	Óleo de girassol virgem por Ambat [49]
		FAMES	FAMES
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	5,4%	5 - 8%
Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	0,1	-
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	2,9%	2 - 6 %
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	18,7%	15 - 40%
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	72,9%	30 - 70%
Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	-	3 - 5 %

Fonte: Adaptado de Nurfitri *et al.* (2013) [13] e Ambat *et al.* (2018) [49]

Ambas as distribuições se aproximam da percentagem de FAMES encontradas neste trabalho, tanto para o óleo de girassol virgem como para o óleo de girassol residual, o que comprova que o óleo residual é um óleo de girassol.

5.2.3 Caracterização por FTIR

As matérias-primas utilizadas neste trabalho eram constituídas por óleo de girassol com diferentes valores de acidez. Os dois óleos de girassol (virgem e residual) foram analisados qualitativamente por FTIR. Os espectros obtidos para as duas matérias-primas são apresentados na Figura 29, a de cor azul representa o óleo de girassol residual e o de cor preta representa o óleo de girassol virgem, tendo sido obtida uma correlação de 99,87% entre ambos. Sendo assim, pode-se afirmar que a análise por FTIR apresenta as mesmas bandas para os óleos analisados, pois as ligações em ambos os óleos são as mesmas.

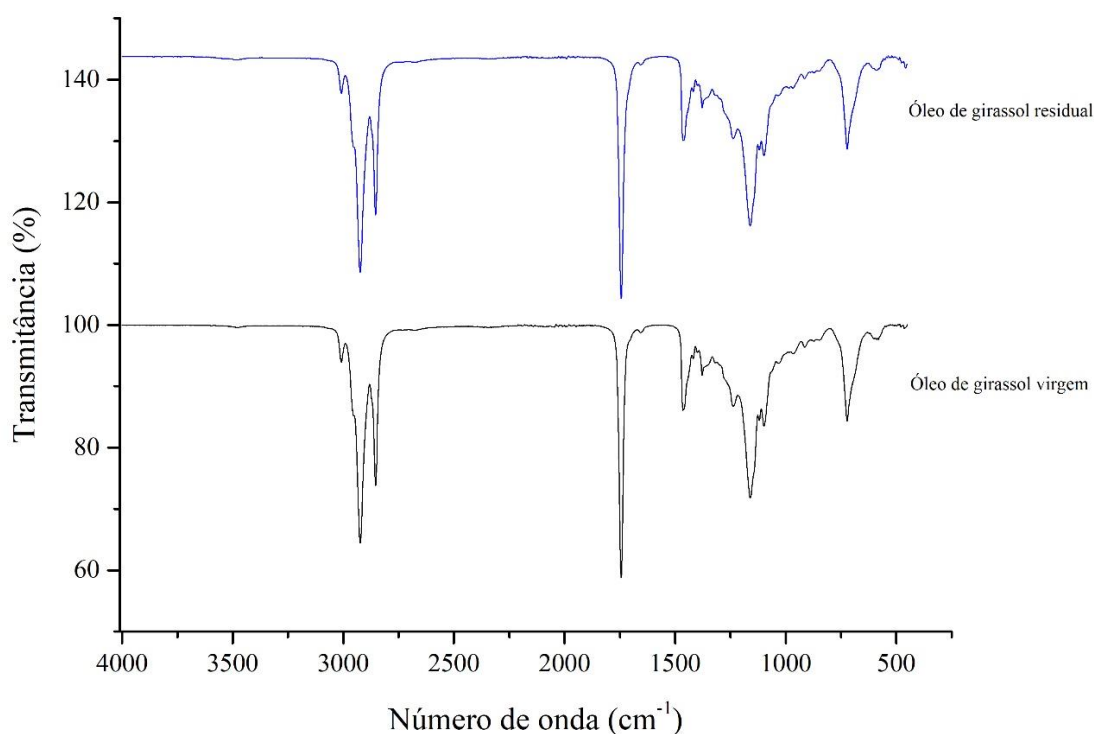


Figura 29. Espectros de FTIR para os óleos de girassol virgem e residual.

O óleo de girassol é composto essencialmente por triglicerídeos, que são ésteres, e que possuem uma fórmula estrutural como se indica na Figura 30.

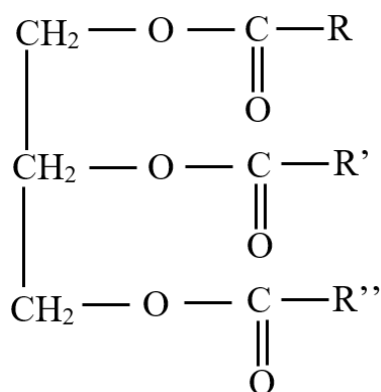


Figura 30. Fórmula estrutural de um triglicerídeo. R, R' e R'' representam cadeias longas de hidrocarbonetos.

A partir da fórmula estrutural do óleo de girassol, e suas ligações, é possível fazer uma análise por FTIR para saber quais são as bandas que o caracterizam. Na Figura B.6 no Apêndice B está representado o espectro obtido por FTIR do óleo de girassol virgem bem como a explicação de cada banda representante, que é igual ao espectro do óleo de girassol residual, visto na Figura 29.

5.3 Otimização dos parâmetros de reação para a produção de biodiesel utilizando ChOH

Durante a atividade laboratorial foi feita a otimização de alguns parâmetros experimentais para a produção de biodiesel, como referido na secção 4.5, usando como matéria-prima o óleo de girassol virgem, e como catalisador foi escolhido o hidróxido de colina comercial, pois como visto na secção 5.1 o tempo para a remoção do etanol do hidróxido de colina sintetizado era demasiado elevado. Na Tabela F.1 no Apêndice F apresentam-se os valores obtidos para a conversão da reação em função do teor em FAMES do biodiesel produzido.

5.3.1 Percentagem de catalisador

O primeiro parâmetro estudado foi a percentagem de catalisador (%wt) usado na reação. Na Figura 31 apresenta-se o gráfico da conversão em termos de FAMES em função da percentagem de catalisador. É possível observar pelo gráfico que se obtém uma conversão de 68% quando se utiliza 0,5% de catalisador, e as demais conversões tendem a aumentar com o aumento da percentagem de catalisador, chegando a 94,2% com 5% de catalisador.

Um grande aumento de FAMES é possível observar de 0,5% para 1% e de 1% para 2% que apresentam um aumento aproximado de 14% em ambos. Já o aumento de FAMES entre 2% e 3% é de 0,5%, entre 3% e 4%, é de 3,6%, e por fim entre 4% e 5% observa-se um aumento de 1,9% na percentagem de conversão em FAMES. Esses valores de aumento de percentagem em FAMES provam que a partir de 2%, o aumento nas conversões é inferior a 5%. Assim, o valor escolhido como ótimo foi de 4% por já apresentar uma conversão superior a 90%. Deste modo, a utilização de 4% de catalisador é um valor adequado para que se tenha uma conversão elevada em FAMES acima dos 90%.

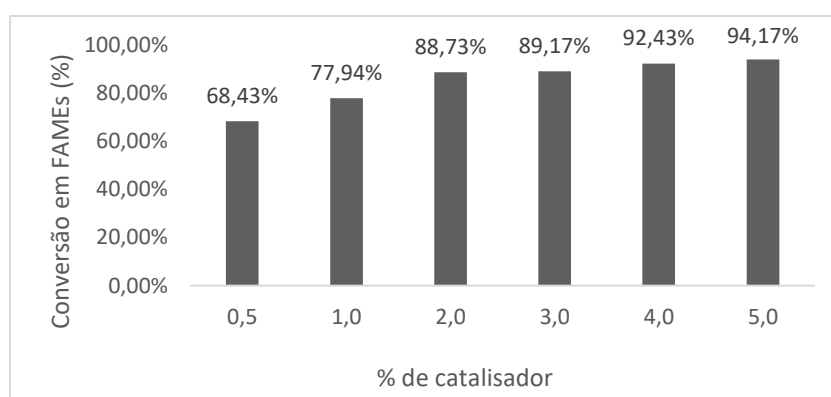


Figura 31. Gráfico da conversão de FAMES em função da percentagem de catalisador.

Na Figura 32 apresenta-se uma comparação entre os cromatogramas obtidos por GC-FID para as diferentes fases orgânicas dos ensaios em que se variou a percentagem de catalisador.

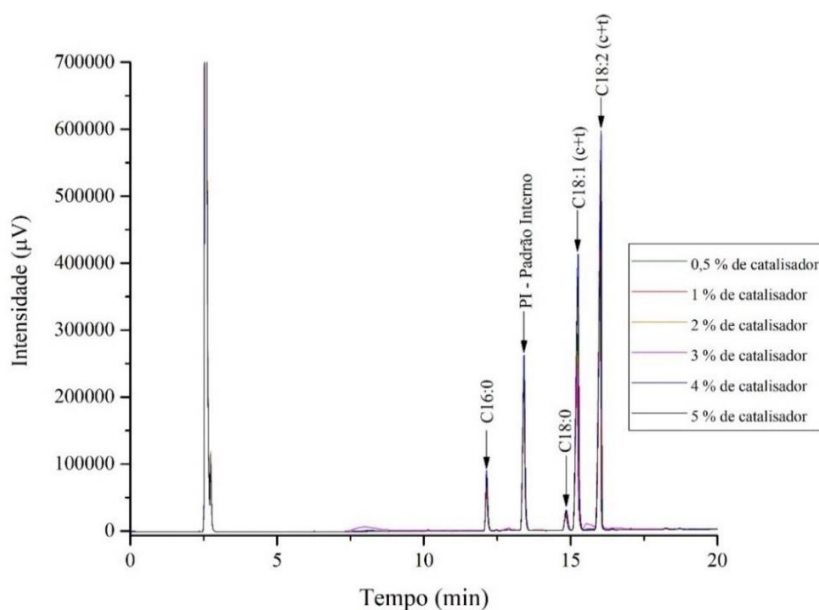


Figura 32. Cromatogramas de GC -FID das fases orgânicas das diversas reações em que se variou a percentagem de catalisador.

Analisando a Figura 32 é possível observar que os ésteres presentes nas amostras foram os mesmos e que o C16:0 e o C18:0 são picos menores, e por isso apresentam uma percentagem mais baixa que os picos C18:1 (c+t) e C18:2 (c+t) que são mais representativos em termos de percentagem de FAMES. Esses valores estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Conteúdo em FAMES (%) das amostras de biodiesel produzidas para cada percentagem de catalisador.

Nome do Pico	ID do pico	Percentagem de catalisador usado na reação					
		0,50%	1%	2%	3%	4%	5%
		FAMES (%)					
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	5,23	5,27	5,97	5,89	5,87	5,98
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	2,32	2,72	3,14	3,08	3,09	3,12
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	26,65	23,33	26,88	26,51	36,72	37,41
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	33,73	46,75	52,73	53,70	46,68	47,49
Conversão em FAMES		67,93	78,07	88,72	89,17	92,36	94,00

Sendo assim, analisando o éster metílico do ácido palmítico (C16:0), nas reações de 0,5 e 1% de catalisador, este manteve-se com uma percentagem igual tendo um pequeno aumento para a reação com 2%. Nas seguintes manteve-se praticamente constante. O éster metílico do ácido esteárico (C18:0) teve aumentos significativos nas reações de 0,5% até 2%. Nas reações seguintes manteve-se constante. Os ésteres metílicos do ácido oleico, e do ácido elaídico (C18:1 (c+t)) apresentaram um valor similar na reações de 0,5%, 2% e 3% e um valor inferior na reação de 1%. A partir da reação com 4% teve um grande aumento na percentagem, e na reação com 5% apenas se observa um aumento significativo quando comparado com a reação de 4%. Os ésteres metílicos do ácido linoleico, e do ácido linolelaídico (C18:2 (c+t)) tiveram um aumento progressivo da reação de 0,5% a 3% e uma queda de percentagem nas reações de 4% e 5%, que tiveram valores similares. Apesar das reações com 4% e 5% apresentarem percentagens mais baixas para os ésteres metílicos do ácido linoleico e do ácido linolelaídico (C18:2 (c+t)) ainda apresentaram as maiores conversões. As variações dos tamanhos dos picos de cada reação podem ser observadas individualmente na Figura G.1, do Apêndice G.

Sendo assim a escolha da percentagem do catalisador foi de 4% por apresentar um rendimento superior a 90%. O valor de 4% de catalisador entra em concordância com o estudo feito por Fan *et al.* (2013) [17] e por Bessa (2015) [34] que também concluíram que

4% de catalisador é a percentagem ótima para reação de transesterificação para produção de biodiesel.

5.3.2 Variação do tempo

A segunda variável que foi analisada foi o tempo de reação, mantendo a temperatura de 65°C e a percentagem de catalisador de 4%. Na Figura 33 é possível analisar o gráfico com as conversões em FAMEs das reações que foram feitas com 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 2 h, 3 h, 4 h e 5 h.

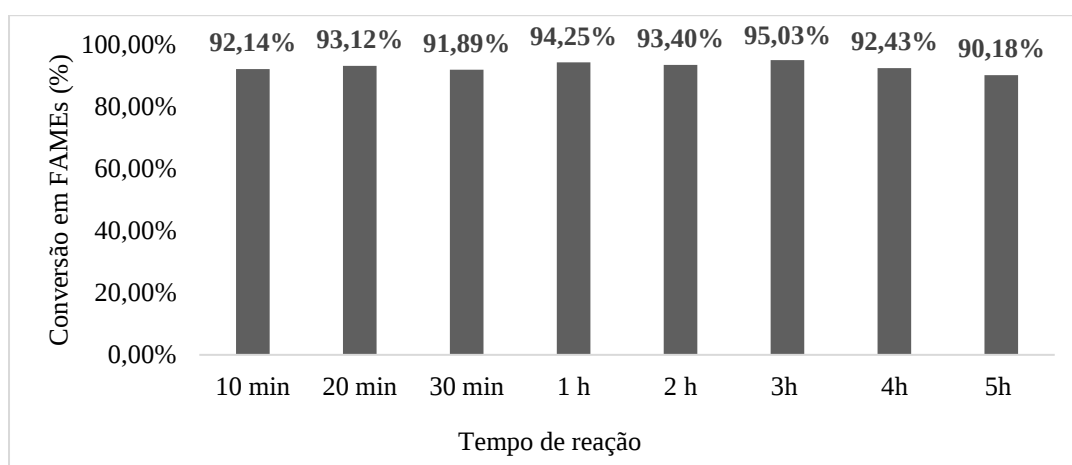


Figura 33. Gráfico da conversão em FAMEs em função do tempo.

Pelos resultados obtidos nas reações feitas é possível concluir que o hidróxido de colina é um catalisador extremamente eficiente, com uma conversão de cerca de 92% ao fim de 10 minutos, e que a variável tempo não tem uma influência significativa no que diz respeito à conversão em FAMEs. O estudo feito por Fan *et al.* (2013) [17] estudou a variação do tempo entre 0,5h e 4,5h, e as conversões tiveram um grande aumento de percentagem entre 0,5h e 2,5h e em seguida mantiveram-se constantes com conversões próximas de 95%. Com o tempo de reação de 0,5h a conversão em FAMEs por Fan *et al.* (2013) foi de 85,2%, um pouco abaixo do encontrado nesse trabalho que foi de 91,9%. Sendo assim foi o autor definiu um tempo ótimo de reação de 2,5h com uma conversão aproximada de 95%. Neste trabalho foi possível chegar a esse valor de conversão com apenas 1h de reação, tempo escolhido como ótimo para seguir com as demais reações.

As fases orgânicas das reações obtidas variando o tempo de reação foram analisadas por GC-FID, e na Figura 34 é possível observar os cromatogramas sobrepostos das fases.

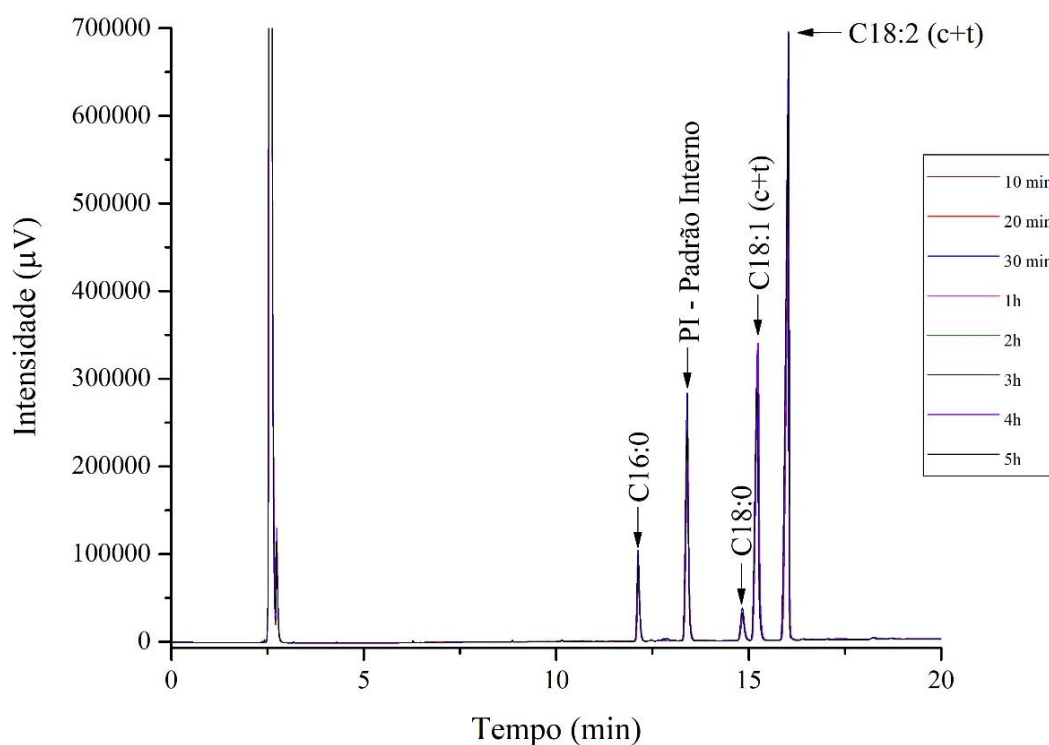


Figura 34. Cromatogramas de GC-FID das fases orgânicas das reações em função do tempo de reação.

Analisando a Figura 34 é possível observar que os ésteres presentes nas amostras de variação do tempo foram os mesmos que nas amostras de variação da percentagem de catalisador, foram os esses o C16:0 e C18:0 que nessas amostras também se mostraram ser picos menores que os picos de C18:1 (c+t) e C18:2 (c+t), sendo estes os mais representativos em termos de percentagem. Esses valores de percentagem estão descritos na Tabela 15.

Tabela 15. Conteúdo em FAMES (%) das amostras de biodiesel em função do tempo de reação.

Nome do Pico	ID do pico	Tempo de reação							
		10 min	20 min	30 min	1h	2h	3h	4h	5h
		FAMES (%)							
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	6,15	6,21	6,11	6,32	6,34	6,28	5,88	6,12
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	3,29	3,34	3,22	3,34	3,39	3,39	3,01	3,28
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaidico	C18:1 (c+t)	27,94	28,10	27,50	28,64	28,66	28,64	36,79	28,30
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	54,93	55,57	55,11	57,62	55,15	56,60	46,82	52,94
Conversão em FAMES		92,32	93,23	91,95	95,92	93,54	94,90	92,50	90,64

Analisando a Tabela 15 é possível confirmar que para além dos 10 min não se observam alterações relevantes na conversão e na composição do biodiesel em FAMES, logo a reação é muito rápida ocorrendo com uma extensão superior a 90% num tempo inferior a 10 min. A análise mais detalhada desta tabela encontra-se na secção G.2 do Apêndice G.

Na Figura 34, como os cromatogramas estão sobrepostos não é notória a variação no tamanho dos picos. Sendo assim, na Figura G.3 do Apêndice G é possível observar o cromatograma individual de cada fase orgânica das reações e perceber a variação no tamanho dos picos.

5.3.3 Variação da razão molar entre óleo e metanol

O terceiro e último parâmetro analisado foi a razão molar entre óleo e metanol. Essas reações foram feitas nas seguintes condições, temperatura de 65 °C (já pré-definida neste trabalho), percentagem de catalisador de 4% e tempo de reação de 1h. O gráfico da Figura 35 representa a variação da conversão em termos de FAMES em função da razão molar óleo/metanol. A partir deste gráfico verifica-se que com o aumento da razão molar óleo/metanol há um aumento da conversão, que passa de 92,2%, razão molar de 1:5, para 97,9%, razão molar 1:12. Para a razão molar 1:10 foi obtido um valor inferior ao obtido relativamente à razão 1:8, o que se deve provavelmente a erros experimentais. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos é possível dizer que razão molar entre óleo e metanol mais adequada será 1:8, apesar de 1:12 apresentar uma conversão mais elevada, já que industrialmente não valeria a pena o gasto de uma quantidade a mais de metanol para uma diferença de conversão menor que 1%.

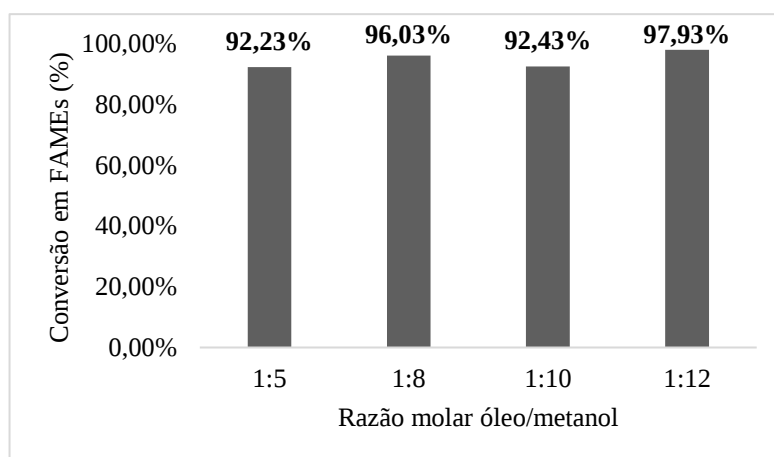


Figura 35. Gráficos da conversão em FAMES em função da razão molar entre óleo e metanol.

Fazendo uma comparação com a literatura, Fan *et al.* (2013) [17] estudou as seguintes variações de razão molar: 1:6, 1:9, 1:12, 1:15 e 1:18 com 4% de catalisador, temperatura de 60°C e 2,5h de reação. A reação de razão molar óleo/metanol de 1:6 teve uma conversão de aproximadamente 86% um pouco abaixo da conversão encontrada neste trabalho que usou uma razão molar óleo/metanol de 1:5, obtendo 92,23%. Já a reação com razão molar de 1:9 teve uma conversão de aproximadamente 94%, um resultado mais próximo ao encontrado nesse trabalho para uma razão molar de 1:8, que foi de 96,03%. Fan *et al.* (2013) obteve uma conversão para a reação com razão molar de 1:12 um valor de aproximadamente 96%, que confirma a conversão encontrada nesse trabalho de 97,93%. Já a conversão para a reação de 1:18 como razão molar foi inferior às demais, tendo um valor de aproximadamente 91%.

Na Figura 36 apresenta-se a sobreposição dos cromatogramas das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios realizados variando a razão molar entre óleo e metanol. A partir desta figura é visível que assim como nas outras reações de variação de percentagem de catalisador e variação do tempo, os ésteres detectados são os mesmos. Porém como estão sobrepostos não é possível identificar com clareza a variação de tamanho desses picos. Essa variação fica mais clara na Figura G.4 do Apêndice G, onde estão os cromatogramas individuais de cada amostra.

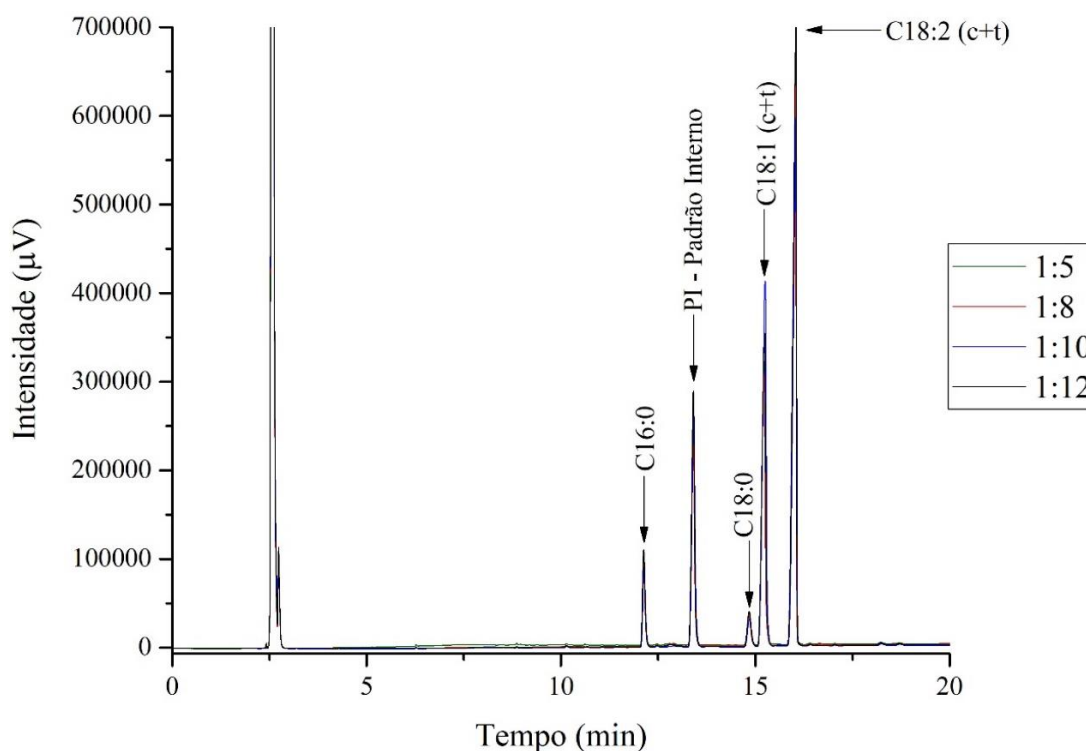


Figura 36. Cromatogramas de GC-FID das fases orgânicas das reações variando a razão molar entre óleo e metanol.

A Tabela 16 torna claro de forma quantitativa a percentagem de cada éster em cada reação, percentagem essa que é responsável pela intensidade de cada pico da Figura 36.

Tabela 16. Conteúdo em FAMES (%) das amostras de biodiesel produzidas em função da razão molar entre óleo e metanol.

Nome do Pico	ID do pico	Razão molar (óleo: metanol)			
		1:5	1:8	1:10	1:12
		FAMES (%)			
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	6,23	6,32	6,32	6,51
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	3,31	3,37	3,34	3,48
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	28,14	28,74	28,64	29,60
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	54,52	57,64	57,62	58,24
<i>Conversão em FAMES</i>		92,19	96,06	95,92	97,83

Analisando a Tabela 16, é possível concluir que não há grande diferença na composição do produto entre os 4 ensaios. Sendo assim, na secção G.5 do Apêndice G, a Tabela 16 é discutida com um maior detalhe.

5.4 Caracterização do biodiesel

As amostras de biodiesel foram analisadas por cromatografia em fase gasosa (GC-FID), preparadas de acordo com a secção 4.6, de modo a determinar a conversão da reação em termos de FAMES. As amostras foram também analisadas por FTIR para confirmação da reação pelo surgimento de novas ligações e desaparecimento de outras ligações, como pode ser visto na Figura 37.

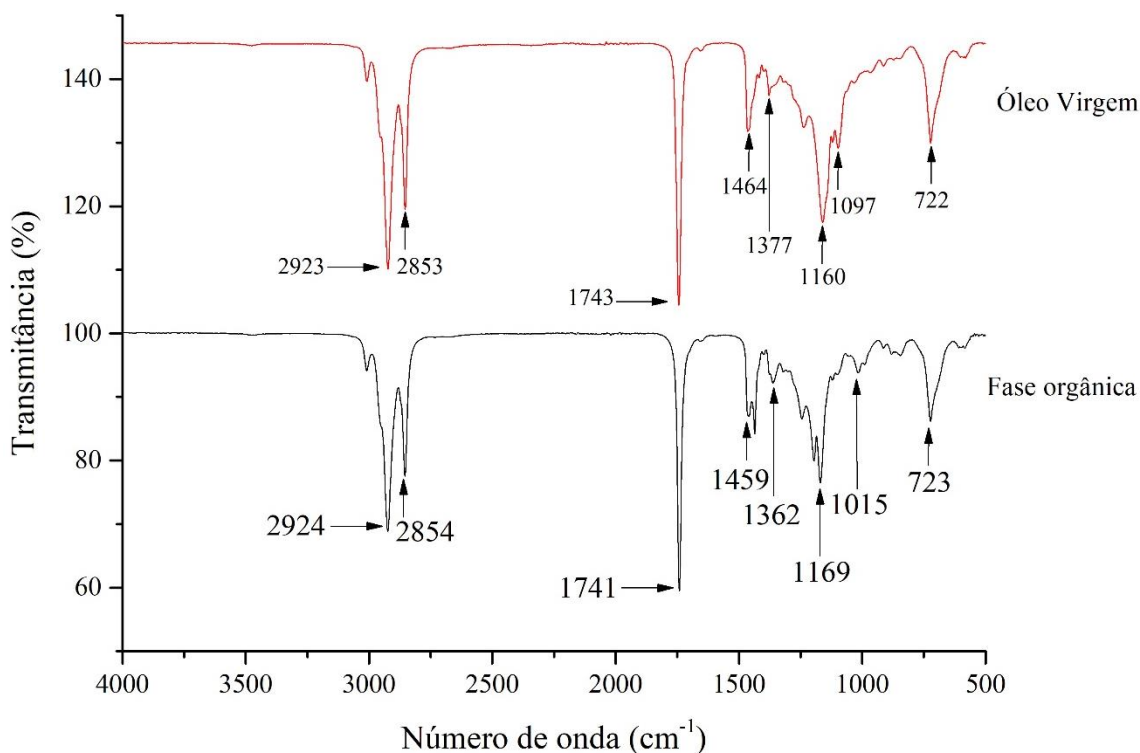


Figura 37. Comparação do espectro de FTIR do óleo virgem com o espectro da fase orgânica (65°C, 1h, 4% wt, 1:8).

Na Figura 37, a fase orgânica do biodiesel está representada pelo gráfico preto e as bandas mais importantes são a 1741 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação C=O de éster alifático e as bandas na faixa $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ indicativas do estiramento axial da ligação C-O [51]. Já a banda 723 cm^{-1} está associada a mais grupos CH_2 numa cadeia aberta [45].

Fazendo uma comparação do espectro de FTIR da matéria-prima (que na Figura 46 é corresponde ao gráfico a vermelho), com o espectro do biodiesel, as diferenças são perceptíveis, comprovando a conversão de AGL em FAME. As diferenças podem ser notadas no deslocamento para direita das bandas 1743 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} para 1741 cm^{-1} e 1362 cm^{-1} . As bandas 1464 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} sofrem uma divisão tendo um número de onda na fase orgânica igual a 1459 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} . Na fase orgânica não há a presença da banda 1097 cm^{-1} e existe o surgimento da banda 1015 cm^{-1} [52].

Para se ter uma maior certeza de que o que estava sendo analisado no FTIR era de fato uma amostra de biodiesel, a Figura 38 foi usada como base de comparação. Essa análise foi feita por Ullah *et al.* (2017) [52].

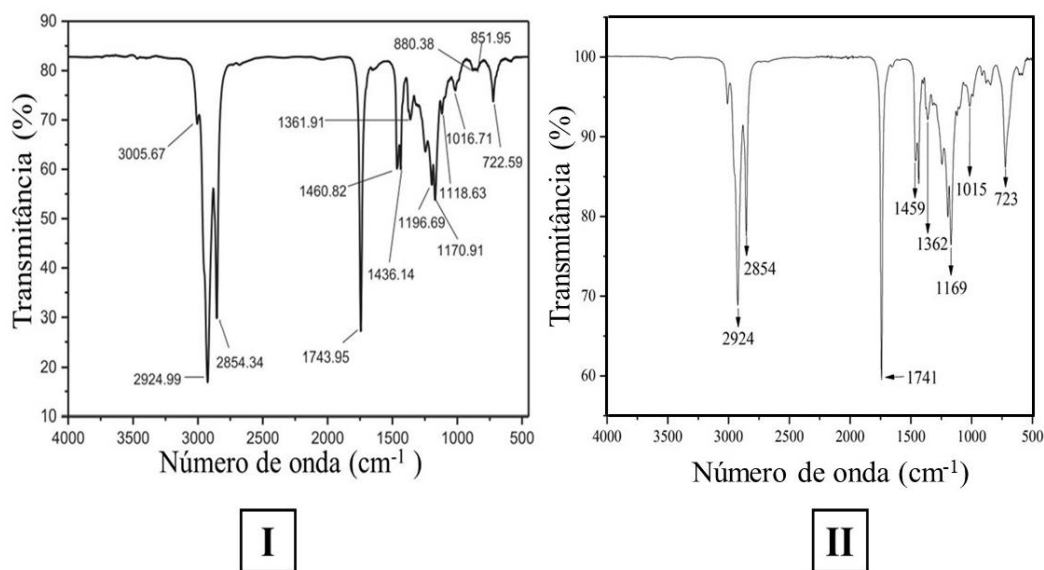


Figura 38. Comparação dos espectros de FTIR da fase orgânica analisada por Ullah et.al (I) e a analisada neste trabalho (II).

Fonte: Adaptado de Ullah *et.al* (2017) [52] e elaborado pelo autor.

Analisando a Figura 38 é possível ver uma semelhança entre os espectros I e II. É possível também identificar as principais bandas do biodiesel como por exemplo a 1741 cm^{-1} (II) referente ao estiramento axial da ligação C=O de éster alifático que no espectro I tem número de onda 1743 cm^{-1} . Outras bandas importantes no biodiesel são as localizadas na faixa $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ indicativas do estiramento axial da ligação C-O que podem ser identificadas no espectro I pelos números de onda 1016 e 1170 cm^{-1} e no espectro II pelos números de onda 1015 e 1169 cm^{-1} . Deste modo, é comprovado pela literatura que houve formação de biodiesel [52].

Um ensaio foi realizado com óleo de girassol residual de acidez $6,14\text{ mg KOH/g}$ óleo, com 1% de catalisador, 4 h de reação, razão molar óleo: metanol de 1:10 e à temperatura de 65°C . Na Figura 39 é possível observar o cromatograma sobreposto das fases orgânicas usando como matéria-prima o óleo de girassol de acidez $0,18\text{ mgKOH/g}$ e o óleo de girassol residual de acidez $6,14\text{ mg KOH/g}$. É notório que o cromatograma a vermelho que representa o óleo de girassol de acidez $0,18\text{ mgKOH/g}$ apresenta picos bem mais elevados que o cromatograma a preto que representa o óleo de girassol residual de acidez $6,14\text{ mg KOH/g}$. Essa diferença de intensidade dos picos está relacionada com a percentagem em FAMES que foi obtido durante a reação. Essa percentagem é possível ser analisada na Tabela 17.

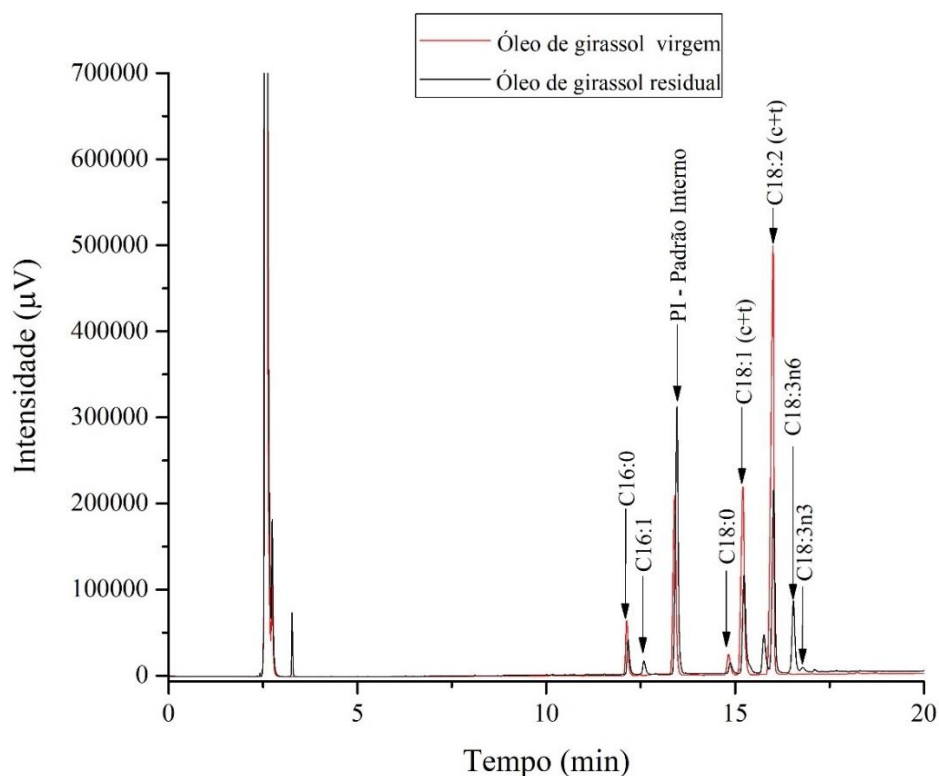


Figura 39. Cromatogramas de GC – FID das fases orgânicas obtidas nas reações com óleo de girassol virgem e óleo de girassol residual.

A partir da Tabela 17 é possível observar a importância da acidez da matéria-prima em uma reação em que se utiliza um catalisador básico, pois este se mostrou ser mais eficiente para matérias-primas de acidez mais baixa.

Tabela 17. Comparação das conversões em FAMES de biodiesel produzidos com óleos de girassol virgem e residual, com 1% de catalisador.

Nome do Pico	ID do pico	Óleo de girassol virgem	Óleo de girassol residual
		Amostra de Biodiesel FAMES (%)	
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	5,27	2,51
Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	-	1,47
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	2,72	1,02
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	23,33	11,27
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	46,75	4,15
Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	-	6,55
Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	-	1,11
<i>Conversão em FAMES</i>		78,07	28,07

A Tabela 17 mostra as porcentagens dos ésteres apresentados nas fases orgânicas obtidas das reações com matéria-prima (óleo de girassol) com diferente acidez. Percebe-se que na fase orgânica que teve como matéria-prima o óleo de girassol residual, outros ésteres apareceram, o que se deve ao fato de este ser um óleo usado. Sendo assim analisando as porcentagens, o primeiro éster que aparece em ambas é o éster metílico do ácido palmítico (C16:0) que apresenta um valor bem superior na fase orgânica com o óleo de girassol virgem. O segundo éster está presente apenas na fase obtida do óleo de girassol residual, que foi o éster metílico do ácido palmítoleico (C16:1) que tem uma porcentagem aproximada de 1,5%. O éster metílico do ácido esteárico (C18:0) está presente em ambas as fases, tendo porém um valor superior na fase obtida com o óleo de girassol virgem. As maiores diferenças são observadas nos ésteres C18:1 (c+t) (éster metílico do ácido oleico, éster metílico do ácido elaídico) e no C18:2 (c+t) (éster metílico do ácido linoleico, éster metílico do ácido linolelaídico), pois para o C18:1 (c+t) a porcentagem é um pouco mais que o dobro, e no C18:2 (c+t) a porcentagem é dez vezes maior na fase proveniente do óleo de girassol virgem. Assim observa-se uma conversão final em FAMES para a o biodiesel obtido a partir do óleo de girassol virgem foi de 78,07%, enquanto o biodiesel obtido da matéria-prima do óleo residual apresenta uma conversão de 28,07%. Esse resultado de uma menor conversão usando o óleo residual é explicado por uma característica dos catalisadores básicos que são sensíveis aos ácidos gordos livres, sendo assim quanto maior a acidez da matéria-prima mais ácidos gordos livres ela tem, e mais sensível é ao catalisador básico.

Os resultados da otimização dos parâmetros de reação permitem concluir que a porcentagem ótima de catalisador é 4%, a razão molar óleo/metanol ótima é 1:8, e o tempo de reação é 1h, para a temperatura de reação de 65°C. Sendo assim, na Tabela F1, no Apêndice F é possível analisar conversões em termos de FAMES e de acidez de amostras de biodiesel produzidos a partir de diferentes matérias-primas e catalisadas por diferentes tipos de catalisadores (ácidos e básicos). Logo, é possível concluir que os resultados obtidos nesse trabalho estão de acordo com a literatura.

5.5 Recuperação do hidróxido de colina

5.5.1 Extração com *n*-butanol/água

Os testes iniciais para a recuperação do catalisador foram realizados de acordo com o proposto por Fan *et al.* (2013) [17], que constatou que o hidróxido de colina poderia ser

separado do glicerol, proveniente da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, através de uma extração líquido-líquido usando uma mistura de água e 1-butanol (BuOH) como agente extrator, no qual a glicerina é distribuída em maiores quantidades na fase aquosa e o hidróxido de colina na fase butanol. Porém os dados não foram divulgados. Então testes preliminares foram feitos neste trabalho, e para eles foi utilizado 1 g da fase catalisadora, a razão volumétrica de butanol / água foi fixada em 1: 2 e a proporção mássica da fase catalisadora em relação à massa total da mistura de solventes variou nas proporções de 1:1, 1:2 e 1:3. Observou-se que não houve separação de fases conforme desejado, embora a quantidade de butanol adicionado fosse muito maior do que a quantidade considerada miscível em água (7,7 g/100ml a 20°C) [53].

Na Figura 40 é representado o teste em que se utilizou butanol/água na proporção 1:2, em volume, como solvente e a proporção entre a massa de catalisador e a massa da mistura de solventes foi 1:2, em massa, não tendo sido observada separação de fases.

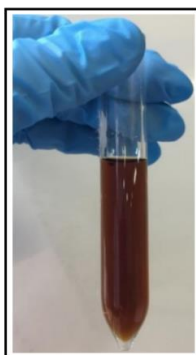


Figura 40. Teste para recuperação do catalisador usando 1:1 (v/v) de BuOH / água, 1:2 (m) de catalisador / mistura de solventes.

A partir desse resultado foram realizados mais dois testes, um com uma proporção em volume de butanol e água diferente e outro com éter dietílico e água. O éter dietílico foi selecionado para esta tentativa por ser menos denso que a água e pouco solúvel nela. Ambos os testes foram realizados adicionando 4 mL de água e 4 mL de butanol ou éter dietílico e 1 g da fase catalítica. Portanto, estes testes foram realizados com uma razão de volume de solventes de 1:1 e uma proporção entre a massa da fase de catalisador e a massa total de solventes de 1:7. Decidiu-se adicionar uma quantidade excessiva de solvente para avaliar a sua influência na separação de fases. A separação de fases foi observada apenas no teste com butanol e água. Assim, deu-se continuidade ao estudo da separação do hidróxido de colina do glicerol com a mistura butanol e água. A Figura 41 (A) mostra o resultado do teste com éter dietílico e água e a Figura 41 (B) o resultado com butanol e água.

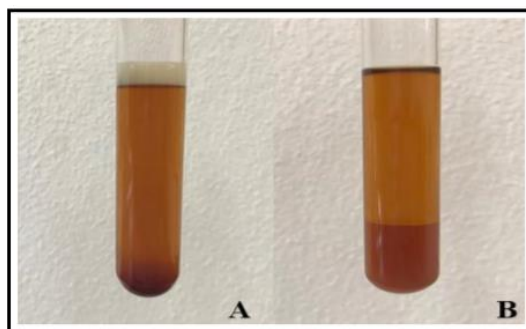


Figura 41. Testes preliminares de separação do catalisador. A: éter dietílico e água; B: butanol e água.

Em sequência, foram realizados testes de separação usando butanol e água com proporção de volume 1:1 e proporção de massa entre catalisador e mistura de solventes de 1:1 a 1:6, sendo denominados ensaios B1(1:1) a B6 (1:6).

A Tabela I.1, no Apêndice I, apresenta as informações relativas aos solventes adicionados em cada teste, a massa da fase catalisadora, a massa das fases obtidas após a separação (fase leve P1 e fase pesada P2), bem como as massas após a evaporação e secagem das fases, em que P1.2 é a fase que deveria conter o hidróxido de colina e P2.2 a fase que deveria conter apenas glicerol.

Os testes B1, B2 e B3 permaneceram como misturas homogêneas, enquanto nos testes B4 (1:4), B5 (1:5) e B6 (1:6) se formaram duas fases com uma interface bem definida. A separação de fases ocorreu apenas em alguns sistemas, porque o sistema de 4 componentes formado para as proporções mostradas nos testes B4, B5 e B6 não era estável. Por isso foram divididos em duas fases líquidas com diferentes composições para alcançar o equilíbrio líquido-líquido. A Figura 42 mostra a separação de fases obtida nesses testes.

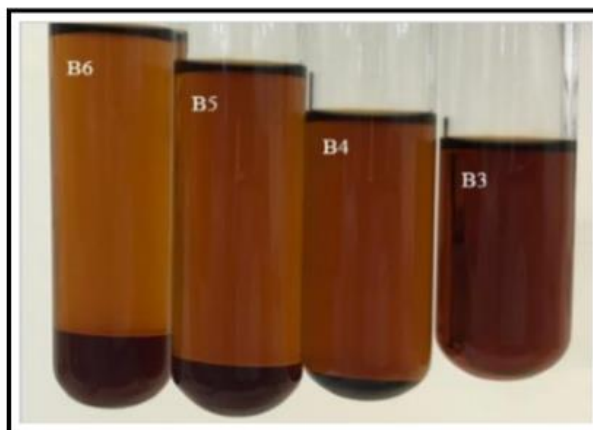


Figura 42. Testes de separação de fases (B3, B4, B5 e B6) para recuperação do catalisador.

Na Figura 43 apresentam-se os espectros obtidos por FTIR das fases após o processo de secagem (P1.2) dos testes B4, B5 e B6, podendo observar uma banda a 955 cm^{-1} , o que é características de alongamento C-N do hidróxido de colina. Além disso, pode-se observar que o amplo pico de ligações de hidrogénio em torno de 3275 cm^{-1} , destacado pelo retângulo pontilhado, apresenta menores valores de transmitância em relação aos observados nas fases P2.2 do glicerol (ver Figura 44).

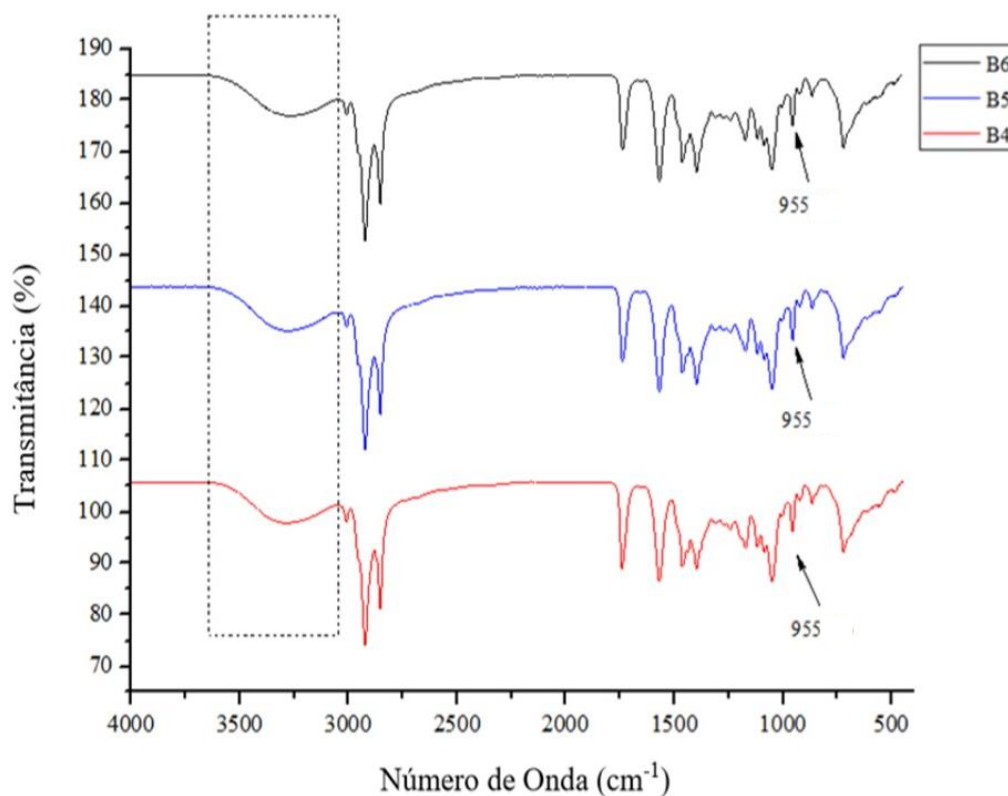


Figura 43. Espectro obtido por FTIR da fase P1.2.

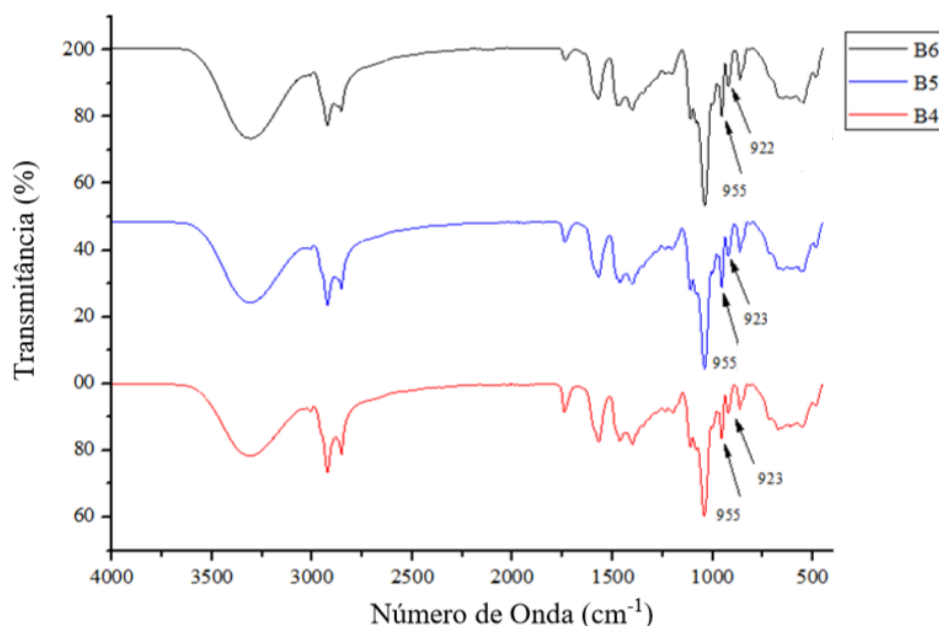


Figura 44. Espectro obtido por FTIR da fase P2.2.

Para efeito de comparação, o espectro de FTIR de uma amostra de glicerol é mostrado na Figura B.7 no Apêndice B.

O pico amplo a $3292,62 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído às vibrações de alongamento O-H. Os picos em $2933,67 \text{ cm}^{-1}$ e $2878,94 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao alongamento das ligações C-H alifáticas. A banda forte do espectro em $1030,74 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao alongamento da vibração C-O, que ocorre na faixa de $1260\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ para álcoois, e o pico fraco em $1413,10 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído à C-O-H. A banda em $922,58 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao alongamento C-O, de $\text{CH}_2\text{-OH}$, que ocorre entre $900 \text{ e } 800 \text{ cm}^{-1}$ [54].

Como pode ser visto na Figura 44 que mostra os espectros dos três testes para a fase P2.2, embora essa fase exiba picos característicos de glicerol, como uma banda forte para vibração de OH e C-O (a 3300 cm^{-1} e 1040 cm^{-1}), bem como as bandas de 922 cm^{-1} , que estão presentes apenas no espectro de glicerol, uma banda é visualizada em 955 cm^{-1} , conforme descrito na Figura B.7 no Apêndice B, portanto, é possível concluir que, embora tenha havido alguma separação do hidróxido de colina do glicerol, uma certa quantidade de ChOH ainda permanece na fase de glicerol. Além disso, uma quantidade maior de água permaneceu na fase leve (P1), o que não era esperado, de modo que a fase P2.2, que deveria conter a maior quantidade de glicerol, mostrou um valor muito baixo. Como é conhecido a partir do balanço de massa baseado na estequiometria da reação de transesterificação para as condições realizadas neste estudo, a proporção da mistura de glicerina e hidróxido de colina ao final da produção de biodiesel foi de 83,87% e 16,13 %, respectivamente. Assim, a

massa final encontrada para a fase P1.1 deve ser menor e a massa da fase P2.2 deve ser maior.

O resultado obtido nesse trabalho em relação à separação do hidróxido de colina do glicerol usando água e 1-butanol, não é compatível com o estudo feito por Fan *et al.* (2013) [17]. Os resultados obtidos se assemelham mais com os obtidos por Bessa (2015) [34], que realizou o estudo da partição do hidróxido de colina no sistema quaternário água+1-butanol +glicerina+hidróxido de colina a 30 °C, concluindo que o hidróxido de colina estava presente em maior quantidade na fase rica em água com presença de glicerina no sistema (P2.2). Isso pode ser justificado pelo fato do glicerol e a água possivelmente serem missíveis ou não. Presumindo então que deve existir outros contaminantes no sistema ou então o catalisador altera a esperada missibilidade entre glicerol/água.

5.5.2 Extração com acetato de etilo/água (EtOAc/água)

Estudos vêm sendo feitos para a lavagem da fase catalisadora com acetato de etilo para remover os ésteres metílicos dessa fase. Neste estudo, foi feita uma tentativa de separar o hidróxido de colina do glicerol, através de uma extração líquido-líquido com água e acetato de etilo, devido à baixa solubilidade do acetato de etilo na água (inferior a 8,7 g/100ml a 20°C) e sua baixa toxicidade [55].

A Tabela I.2 no Apêndice I, apresenta os dados referentes aos testes de separação. Nessa etapa os ensaios foram chamados de E1 a E4, sendo P1 é a fase leve e P2 a fase pesada obtida após a formação das fases, P1.1 e P2.1 são essas fases após a secagem.

A Figura 45 mostra o aspecto obtido com a separação das fases dos testes E3 e E4.



Figura 45. Teste E3. 1:1 (v/v) EtOAc/água, 1:4 (w/w) fase catalisadora/mistura de solventes.

A partir da Figura 45 percebe-se que a coloração da fase P1 é clara e a fase P2 mostra uma cor caramelo. Este aspecto não era esperado, uma vez que o hidróxido de colina exibe uma cor mais acastanhada.

A Figura B.8 no Apêndice B mostra o espectro de FTIR da fase catalisadora usada para o teste E3 em comparação com o espectro obtido para a fase inferior (P2).

A partir da Figura B.8 no Apêndice B, conclui-se que não houve separação do glicerol do hidróxido de colina, uma vez que a fase obtida e a fase inicial do catalisador são iguais. Além disso, a Figura 46 mostra que a fase P1 não é semelhante ao ChOH. O retângulo pontilhado preto destaca a banda de 951 cm^{-1} característica da ligação C-N do hidróxido de colina. É possível observar que não está presente na fase P1.

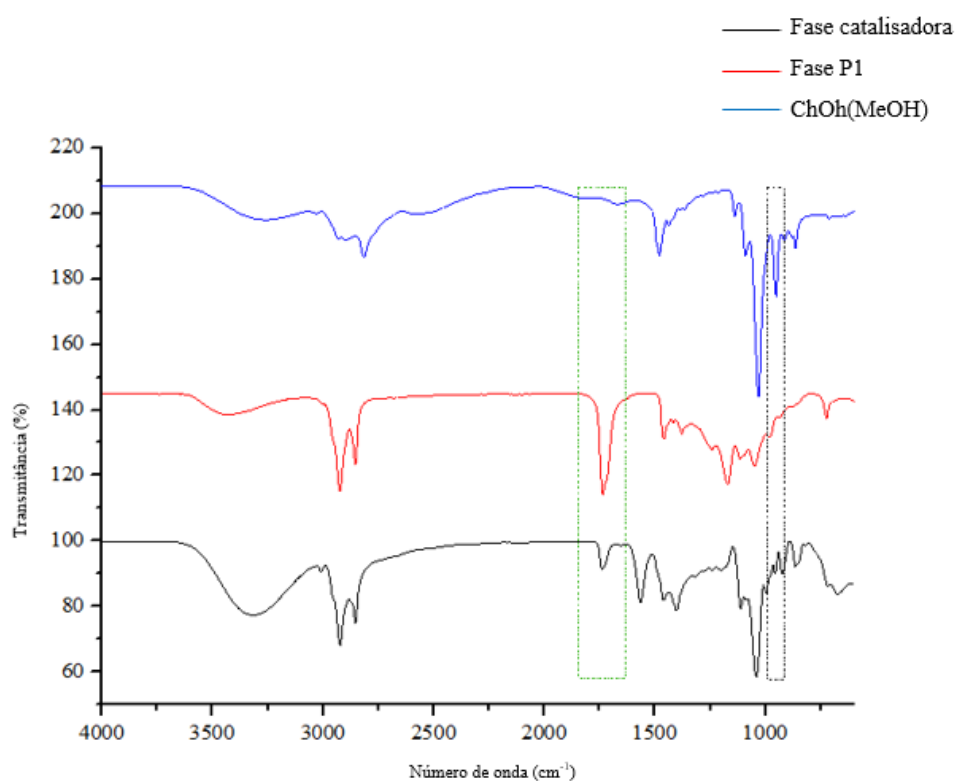


Figura 46. Espectros de FTIR da fase catalisadora, da fase P1 e da solução de hidróxido de colina em solução metanólica.

Além disso, o retângulo verde mostra a banda em 1737 cm^{-1} , caracterizando a presença de absorções de C=O, o que pode significar que a extração líquido-líquido removeu apenas um traço de ésteres metílicos da fase catalítica desde que as fases foram secas e o acetato de etilo foi evaporado da amostra [45]. Sendo assim os resultados obtidos para o teste E4 não foram satisfatórios, uma vez que o espectro da fase P1 era praticamente o mesmo da fase P2 com pode ser visto na Figura 46.

6. Conclusões e Trabalhos futuros

A síntese do hidróxido de colina, com os reagentes cloreto de colina e hidróxido de potássio; revelou-se possível, e tal foi demonstrado por análise qualitativa por FTIR através da comparação com uma amostra de hidróxido de colina comercial.

A produção de biodiesel a partir do óleo de girassol virgem e residual, utilizando o hidróxido de colina como catalisador mostrou ser possível, tendo uma conversão em termos de FAME de aproximadamente 77% para o óleo virgem e de cerca de 29% para o óleo residual. Essa diferença de conversões pode ser atribuída ao fato do óleo residual sofrer oxidação e uma hidrólise dos ácidos gordos livres durante o seu armazenamento, originando um aumento do índice de acidez que é desfavorável ao catalisador básico por este ser sensível aos ácidos gordos livres.

Estudaram-se vários parâmetros para otimização da reação como percentagem de catalisador, tempo de reação e razão molar entre óleo e metanol. Sendo assim, os resultados encontrados para as condições ótimas de reação foram determinadas: razão molar óleo/metanol 1:8, concentração de catalisador 4%, e tempo de reação 1 hora, mantendo a temperatura constante em 65 °C para todos os ensaios, obtendo-se uma conversão em FAMES de 96,1%. Os parâmetros otimizados como percentagem de catalisador e razão molar óleo/metanol entram em concordância com a literatura [17],[34] , apenas o tempo de reação foi bem abaixo do referido na literatura, que indica valores de aproximadamente 3 h de reação. Analisando os estudos sobre os diferentes parâmetros de reação foi possível identificar que a percentagem de hidróxido de colina é o fator mais relevante para uma maior conversão em FAMES. O segundo parâmetro que mostrou ter maior influência na conversão foi a razão molar entre óleo e metanol, pois quanto maior a proporção utilizada maior é a conversão. O parâmetro tempo foi analisado e não teve muita influência sobre as conversões em termos de FAMES, pois a reação pode ocorrer num tempo inferior a 10 minutos ou ser quase instantânea, concluindo-se então que o hidróxido de colina se apresenta como um catalisador muito eficiente à temperatura de 65 °C.

O estudo da recuperação do hidróxido de colina com água e 1-butanol não permitiu chegar a conclusões favoráveis, pois verificou-se que a maior parte do hidróxido de colina não se encontrava na fase orgânica, mas sim na fase do glicerol. Estes resultados divergem dos resultados obtidos por Fan *et al.* (2013) [17], porém estão em concordância com os resultados obtidos por Bessa (2015) [34]. Os resultados obtidos com os testes feitos com acetato de etilo

não possibilitaram recuperações mais satisfatórias do que com o 1-butanol, pois não foi possível identificar o hidróxido de colina na fase com acetato de etilo.

Para trabalhos futuros é sugerido um estudo mais aprofundado do processo de síntese do hidróxido de colina de modo a possibilitar a produção de biodiesel com características segundo as normas ANP 07/2008 e EN 14214/2008.

Desse modo, seria interessante a realização de novos testes usando uma variação maior de acidez da matéria-prima, e um estudo mais aprofundado dos parâmetros de operação relevantes através da construção de planeamentos experimentais e a consequente análise estatística. Para além disso, sugere-se um estudo sobre as propriedades do biodiesel produzido.

Como os resultados para a recuperação do hidróxido de colina não foram satisfatórios, seria necessário a realização de um estudo mais alargado sobre a recuperação do líquido iónico testando novos solventes, já que o n-butanol e o acetato de etilo não apresentaram bons resultados. Seria interessante um estudo mais profundo do equilíbrio líquido-líquido neste sistema reacional, e a quantificação da miscibilidade do hidróxido de colina em diferentes solventes.

7. Referências bibliográficas

1. Phromphithak, S., Meepowpan, P., Shimpalee, S., e Tippayawong, N. Transesterification of palm oil into biodiesel using ChOH ionic liquid in a microwave heated continuous flow reactor. *Renewable Energy*, Vol. 154, 2020, pp. 925–936. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.080>.
2. Penas Alves, R. Combustíveis fósseis. <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/combustiveis-fosseis.htm>. Acedido Abr. 24, 2020.
3. Huang, D., Zhou, H., e Lin, L. Biodiesel: An alternative to conventional fuel. *Energy Procedia*, No. 16, 2012, pp. 1874–1885.
4. Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., e Hertz, P. B. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, Vol. 80, 2001, pp. 53–62.
5. Yesilyurt, M. K., Cesur, C., Aslan, V., e Yilbasi, Z. The production of biodiesel from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) oil as a potential feedstock and its usage in compression ignition engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 119, 2020, p. 109574. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109574>.
6. Zah, R., Böni, H., Gauch, M., Hischier, R., Lehmann, M., e Wäger, P. *Life Cycle Assessment of Energy Products: Environmental Assessment of Biofuels*. 2007.
7. Baú, A. C. *Production and Characterization of Biodiesel Catalysed By 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate Production and Characterization of Biodiesel Catalysed By 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogen Sulfate*. Instituto Politécnico de Bragança, 2019.
8. Fortenbery, T. R. *Biodiesel Feasibility Study: An Evaluation of Biodiesel Feasibility in Wisconsin An Evaluation of Biodiesel Feasibility in Wisconsin*. University of Wisconsin-Madison, 2005.
9. Goes, Higgor H., *Estudo da produção de biodiesel por transesterificação catalisada por líquidos iónicos*. Instituto Politécnico de Bragança, 2018.
10. Kaushik, N., Kumar, K., e Kumar, S. Potential of *Jatropha curcas* for Biofuels. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 1, 2008, pp. 301–314. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2007.002>.

11. Ramos, L. P., Kothe, V., César-Oliveira, M. A. F., Muniz-Wypych, A. S., Nakagaki, S., Krieger, N., Wypych, F., e Cordeiro, C. S. Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. *Revista Virtual de Quimica*. Volume 9, 2017, pp. 317–369.
12. Canakci, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, Vol. 98, 2007, pp. 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.022>.
13. Nurfitri, I., Maniam, G. P., Hindryawati, N., Yusoff, M. M., e Ganesan, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, Vol. 74, 2013, pp. 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.042>.
14. Ullah, Z., Bustam, M. A., e Man, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. *Renewable Energy*, Vol. 77, 2015, pp. 521–526. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.040>.
15. Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., e Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, 2012, pp. 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.
16. Soltani, S., Rashid, U., Al-Resayes, S. I., e Nehdi, I. A. Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review. *Energy Conversion and Management*, Vol. 141, 2017, pp. 183–205. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.042>.
17. Fan, M., Huang, J., Yang, J., e Zhang, P. Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. *Applied Energy*, Vol. 108, 2013, pp. 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.063>.
18. Thoai, D. N., Tongurai, C., Prasertsit, K., e Kumar, A. Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Vol. 18, 2019, p. 101023. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101023>.
19. Lobô Pinheiro, Ivon e Ferreira Costa, L. Biodiesel: Parâmetros Da Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, Vol. 32, 2009, pp. 1596–1608.
20. Fukuda, H., Kondo, A., e Noda, H. «Biodiesel fuel production by transesterification of oils». *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, 2001, pp. 405–416. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7).

21. Alleman, Teresa L. e McCormick, R. L. *Biodiesel handling and use guide*. 2010.
22. Damian, A., Zuniga, G., Paula, M. M., Selia, J., Reis, D. O. S., Cristina, E., Martins, A., Xavier, D., Silva, D. A., e Telis-romero, J. Revisão : Propriedades físico-químicas do biodiesel. 2011, pp. 55–72.
23. Mohr, A., e Raman, S. Lessons from first generation biofuels and implications for the sustainability appraisal of second generation biofuels. *Energy Policy*, Vol. 63, 2013, pp. 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.08.033>.
24. Roman, F. F. *Biodiesel production through esterification applying ionic liquids as catalysts*. Instituto Politécnico de Bragança, 2018.
25. Barradas, M. L. F. *Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras*. Faculdade de ciências e tecnologia - Universidade nova de Lisboa, 2015.
26. Oficinas, J. das. PRIO instalou 40 oleões em Portugal. <https://biodiesel.blogs.sapo.pt/>. Acedido Mai. 20, 2020.
27. Biodieselbr. Portugal produziu cerca de 68 mil toneladas de biodiesel no primeiro semestre. <https://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/portugal-produziu-68-mil-toneladas-biodiesel-primeiro-semester-12-08-07>. Acedido Mai. 20, 2020.
28. Rinaldi, R., Garcia, C., Marciniuk, L. L., Vitorino, A., e Schuchardt, U. síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. Vol. 30, 2007, pp. 1374–1380.
29. Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L., e Regional, N. «Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1». *JAOCs*, Vol. 61, 1984, pp. 1638–1643.
30. Shahid, E. M., e Jamal, Y. Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, 2011, pp. 4732–4745. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.079>.
31. Ishak, Z. I., Sairi, N. A., Alias, Y., Aroua, M. K. T., e 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, 2017, pp. 44–93. <https://doi.org/10.1080/01614940.2016.1268021>.
32. Andreani, L., e Rocha, J. D. Use of ionic liquids in biodiesel production: A review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29, 2012, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000100001>.

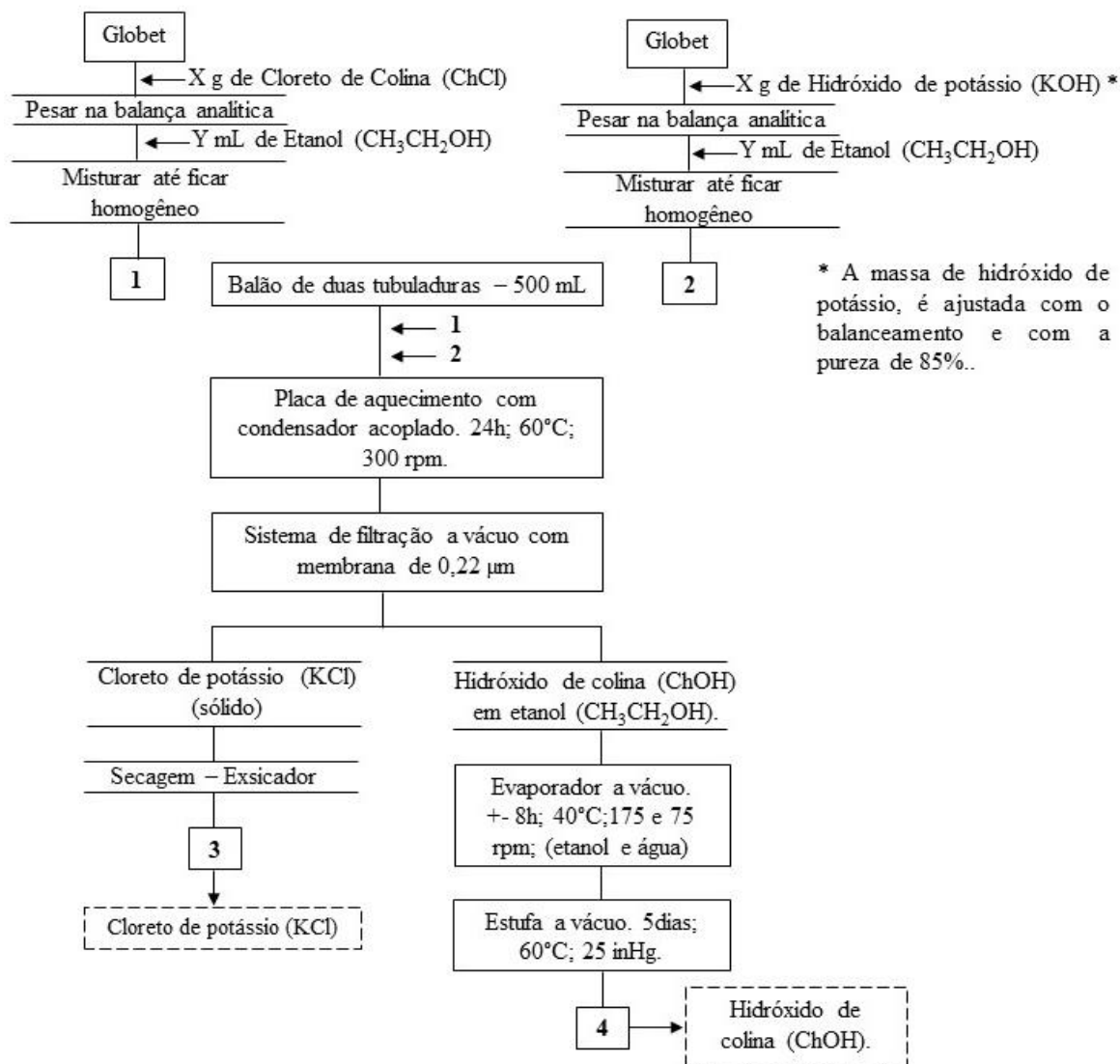
33. Plechkova, N. V., e Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, 2008, pp. 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
34. Bessa, A. M. M. *Produção De Biodiesel a partir de Óleo Residual de Fritura Utilizando o Líquido Iônico Hidróxido de Colina como Catalisador*. Universidade Federal do Ceará, 2015.
35. Marchetti, J. M., Miguel, V. U., e Errazu, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, 2007, pp. 1300–1311. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>.
36. Khabnadideh, S., e Harper, J. B. Effect of an Ionic liquid [Bmim][Tf₂N] on the rate of reaction in the synthesis of some azole compounds as antifungal agents. *Science Research*, Vol. 2, 2014, pp. 125–131. <https://doi.org/10.11648/j.sr.20140205.18>.
37. Elsheik, Y. A. Preparation of Citrullus colocynthis biodiesel via dual-step catalyzed process using functionalized imidazolium and pyrazolium ionic liquids for esterification step. *Industrial Crops and Products*, v. 49, p. 822 – 829, ago. 2013. *Industrial Crops and Products*, Vol. 49, 2013, pp. 822–829.
38. Mohammad Fauzi, A. H., e Saidina Amin, N. A. Optimization of oleic acid esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis. *Energy Conversion and Management*, Vol. 76, 2013, pp. 818–827. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.029>.
39. Ren, Q., Zuo, T., Pan, J., Chen, C., e Li, W. Preparation of Biodiesel from Soybean Catalyzed by Basic Ionic Liquids [Hnmm]OH. *Materials*, Vol. 7, 2014, pp. 8012–8023. <https://doi.org/10.3390/ma7128012>.
40. Luo, H., Fan, W., Li, Y., e Nan, G. Bioresource Technology Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. *Bioresource Technology*, Vol. 140, 2013, pp. 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.112>.
41. Lopes, J. M., Paninho, A. B., Mólho, M. F., Nunes, A. V. M., Rocha, A., Lourenço, N. M. T., e Najdanovic-Visak, V. Biocompatible choline based ionic salts: Solubility in short-chain alcohols. *Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 67, 2013, pp. 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.025>.
42. Pinto de Lima, L. *Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom visando à produção de biodiesel*. Universidade Federal Do Ceará, 2010.

43. Laboratories, R. FTIR Analysis. <https://rtilab.com/techniques/ftir-analysis/>. Acedido Abr. 20, 2020.
44. Vieira, L., Schennach, R., e Gollas, B. In situ PM-IRRAS of a glassy carbon electrode/deep eutectic solvent interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, 2015, pp. 12870–12880. <https://doi.org/10.1039/c5cp00070j>.
45. Constantino, M. G. *Espectroscopia no Infravermelho*. 2008.
46. Mohd Zaid, H. F., Chong, F. K., e Abdul Mutalib, M. I. Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. *Fuel*, Vol. 192, 2017, pp. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.112>.
47. Chemical Book. Methanol(67-56-1) 1H NMR. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_67-56-1_1HNMR.htm. Acedido Abr. 28, 2020.
48. Chemical Book. Methanol(67-56-1) 1H NMR. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_67-56-1_1HNMR.htm. Acedido Abr. 28, 2020.
49. Ambat, I., Srivastava, V., e Sillanpää, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 90, 2018, pp. 356–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.
50. Verma, P., e Sharma, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 62, 2016, pp. 1063–1071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.
51. Ruschel, C., Felippi, C., Huang, C. Te, Samios, D., e Ferrão, F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de fourier (atr-ftir) de blendas de biodiesel/diesel. *Química Nova*, Vol. 37, 2014, pp. 810–815.
52. Ullah, Z., Bustam, M. A., Man, Z., Khan, A. S., Muhammad, N., e Sarwono, A. Preparation and kinetics study of biodiesel production from waste cooking oil using new functionalized ionic liquids as catalysts. *Renewable Energy*, Vol. 114, 2017, pp. 755–765. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.085>.

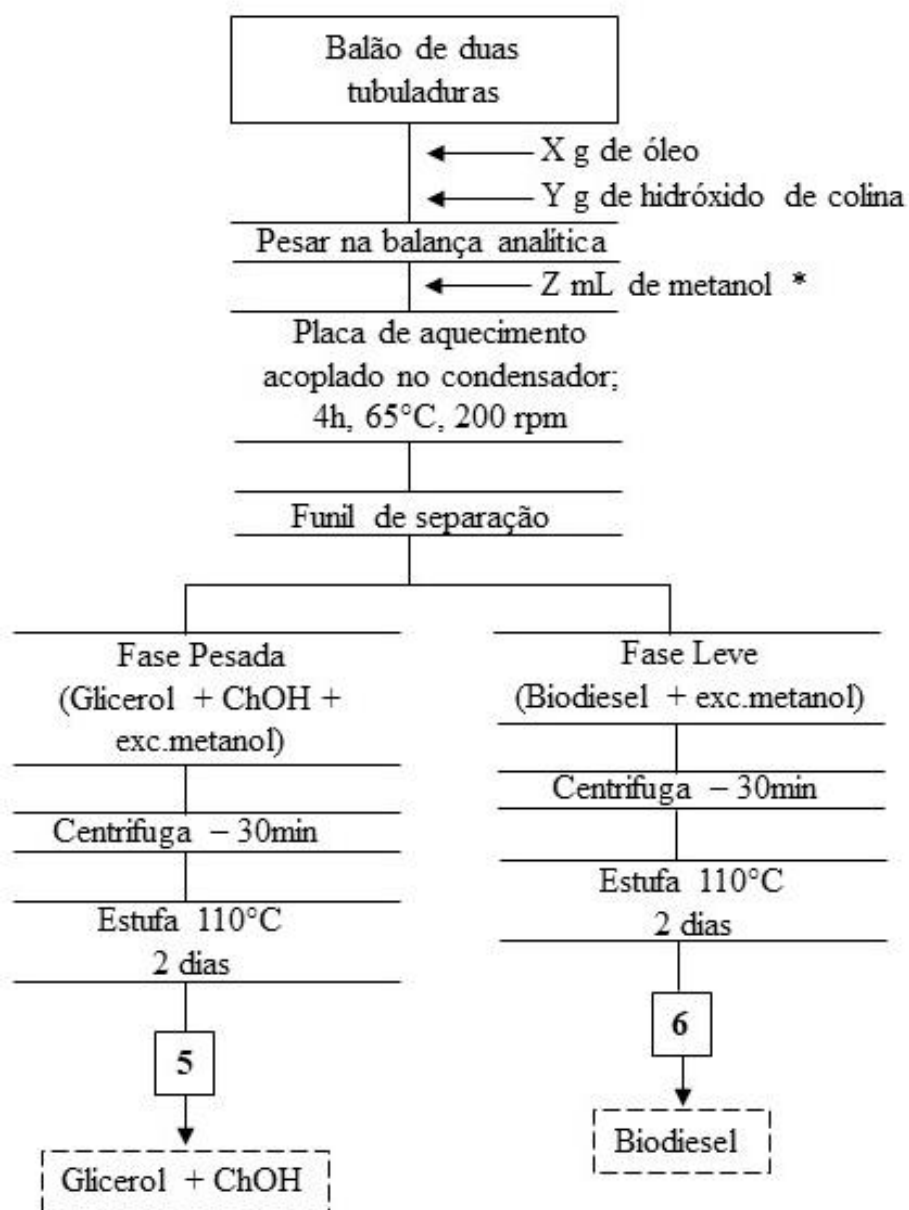
53. Organization, I. L. ICSC 0111 - 1-Butanol.
http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_version=2&p_card_id=0111.
Acedido Apr. 25, 2020.
54. Larkin, P. J. *Infrared and raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*.
2nd ed., Elsevier, 2018.
55. Organization, I. L. ICSC 0367 - Ethyl acetate.
<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0367.htm>. Acedido Apr. 26, 2020.
56. Li, Y., Hu, S., Cheng, J., e Lou, W. Acidic ionic liquid - catalyzed esterification of
oleic acid for biodiesel synthesis. *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 35, 2014, pp.
396–406. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60005-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60005-X).

Apêndice A - Fluxogramas

A.1 – Fluxograma da síntese do hidróxido de colina.

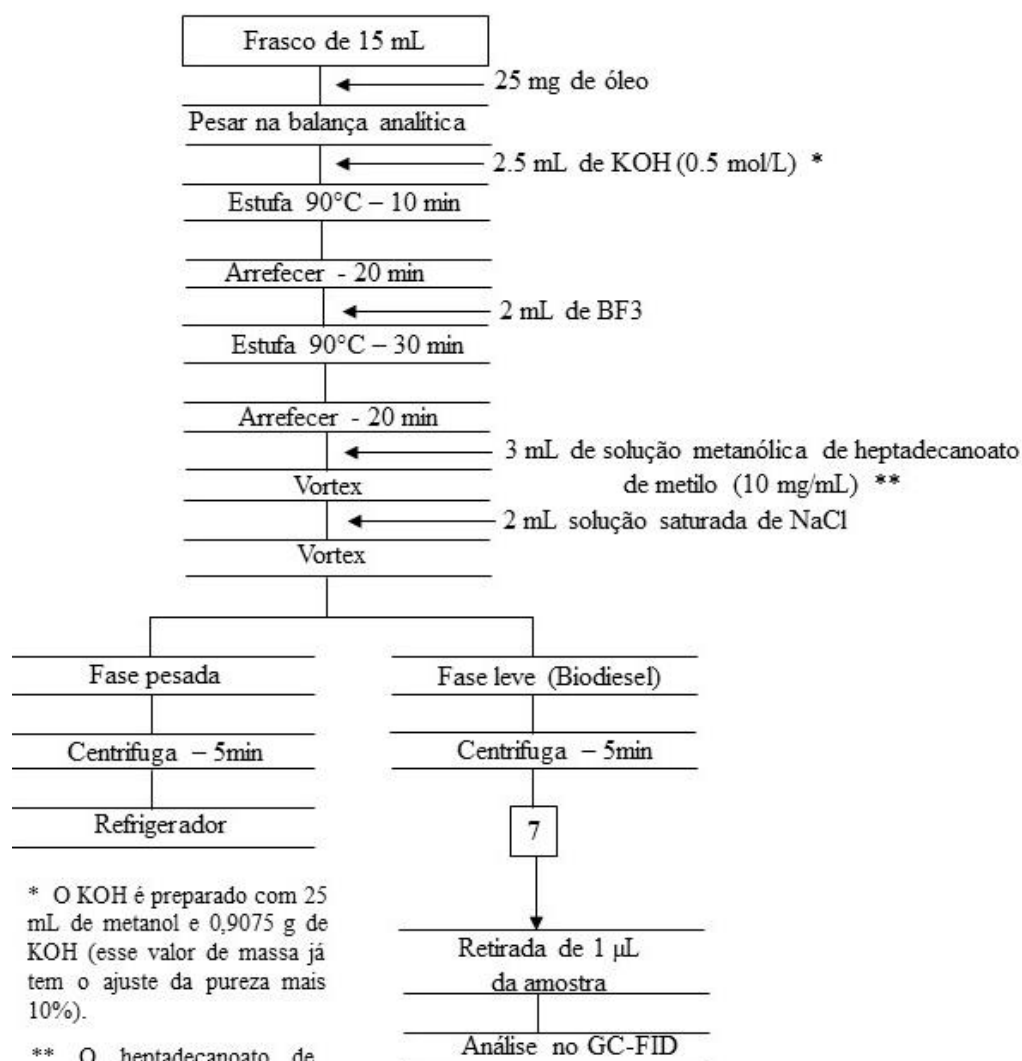


A.2 – Fluxograma da reação de transesterificação para produção de biodiesel.



* O metanol só é adicionado quando a placa de aquecimento chega em 65°C, e então o tempo de 4h começa a ser contado.

A.3 – Fluxograma da derivatização das matérias-primas.



APÊNDICE B – Espectros obtidos por análise de FTIR

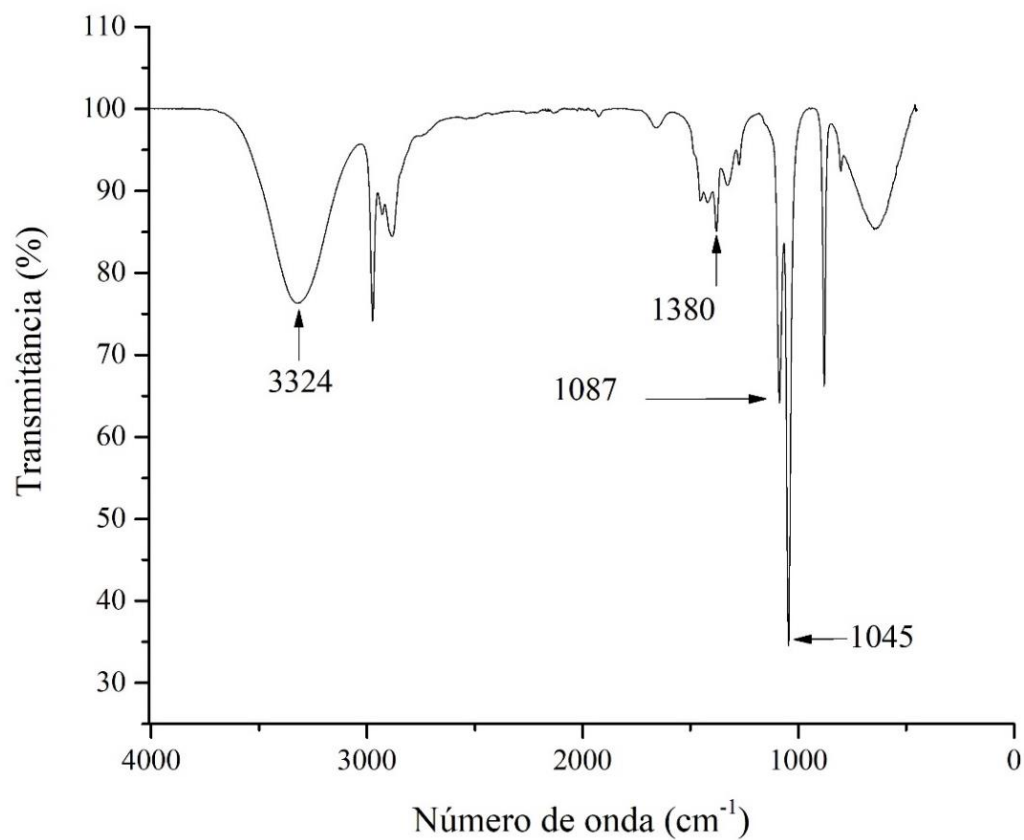


Figura B.1. Análise pelo FTIR do espectro do etanol.

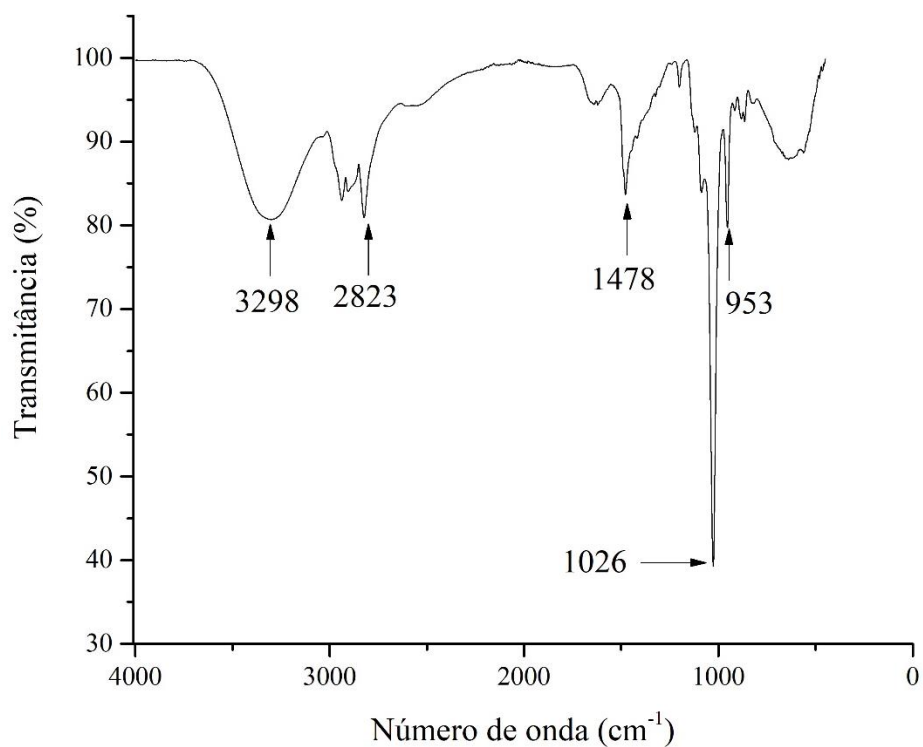


Figura B.2. Espectro de FTIR da solução metanólica do hidróxido de colina sintetizado.

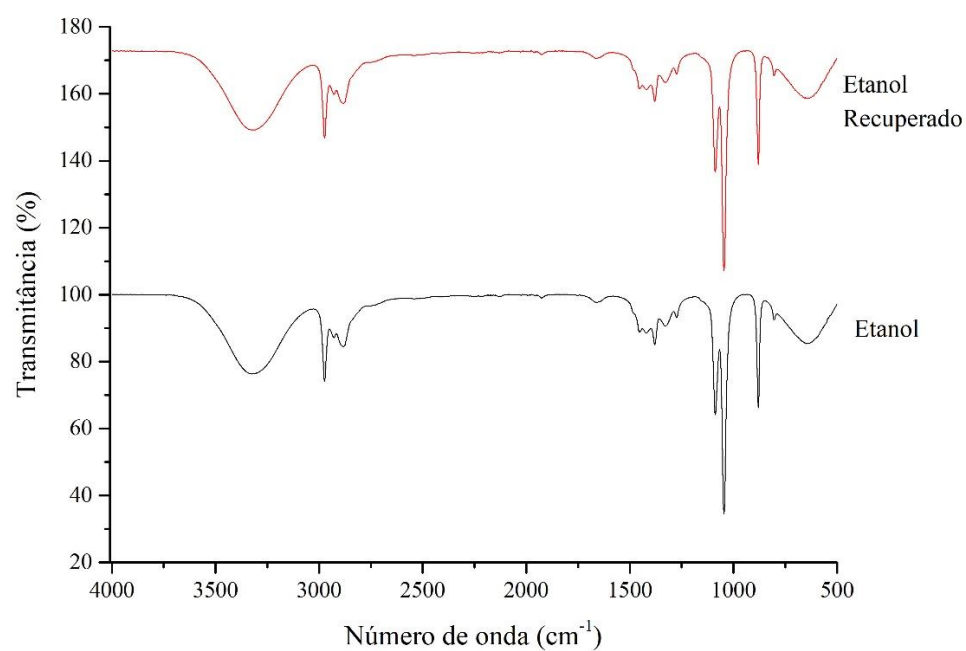


Figura B.3. Comparação dos espectros de FTIR do etanol puro e do etanol recuperado na síntese do hidróxido de colina.

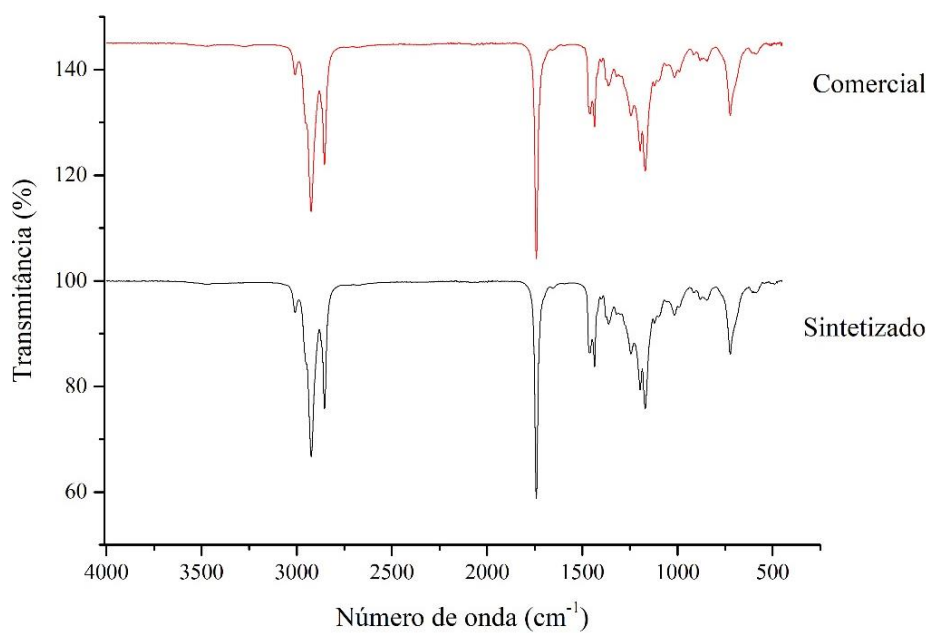


Figura B.4. Comparação dos espectros de FTIR das fases orgânicas da reação com hidróxido de colina sintetizado e comercial.

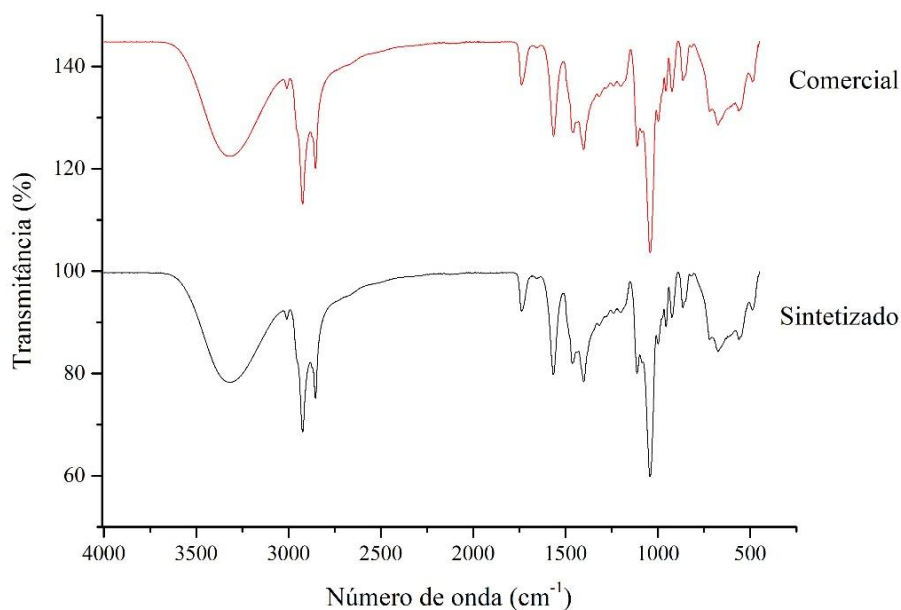


Figura B.5. Comparação dos espectros de FTIR das fases glicerol+hidróxido de colina resultantes da reação com hidróxido de colina sintetizado e comercial.

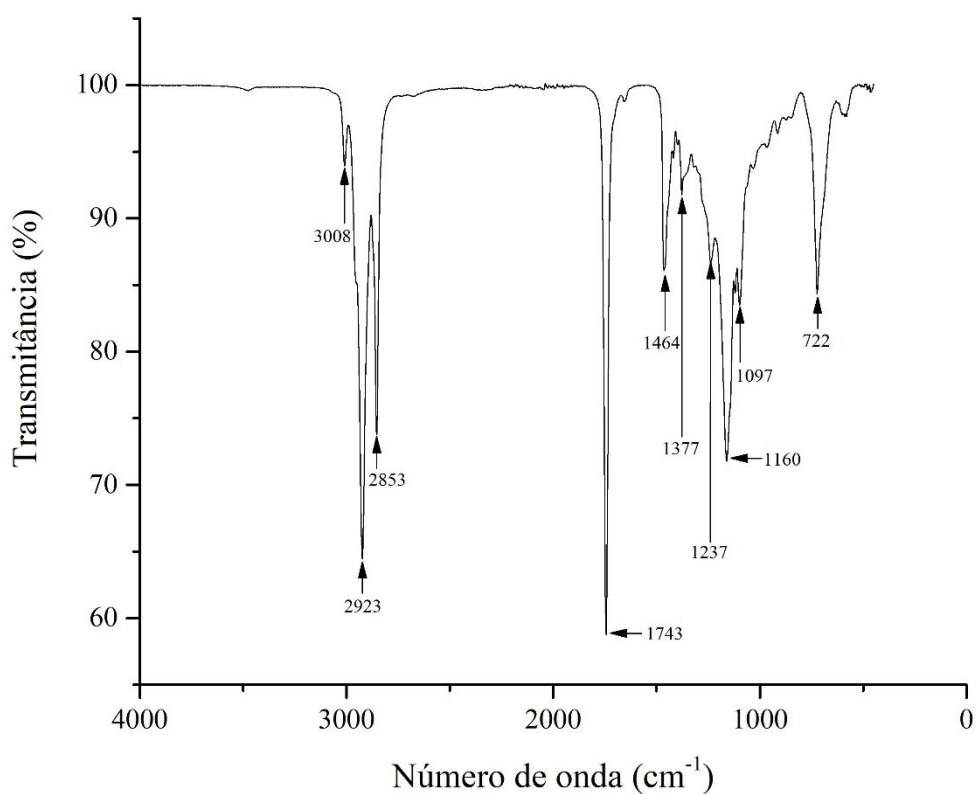


Figura B.6. Espectro de FTIR da matéria-prima (óleo de girassol virgem).

OBS: Figura B.6. As características típicas de um éster são uma absorção forte perto de 1740 cm^{-1} associada ao alongamento de $\text{C}=\text{O}$, que neste caso é representado pela ligação forte 1743 cm^{-1} e a banda forte próxima a 1200 cm^{-1} correspondente ao alongamento assimétrico da ligação CO , que é evidente na faixa de 1160 cm^{-1} . As bandas de 2923 e 2853

cm^{-1} são novamente atribuídas ao alongamento das ligações C–H alifáticas. As bandas de 1464 e 1377 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação de CH_3 em grupos metilo próximos ao grupo carbonilo, aquela com maior comprimento de onda representa a deformação assimétrica e o menor comprimento de onda representa uma deformação simétrica, respetivamente. A banda de 1097 cm^{-1} é atribuída à vibração de CH_2 , e a banda 722 cm^{-1} é atribuída à vibração de balanço combinada de quatro ou mais grupo de CH_2 em uma cadeia aberta [45,50].

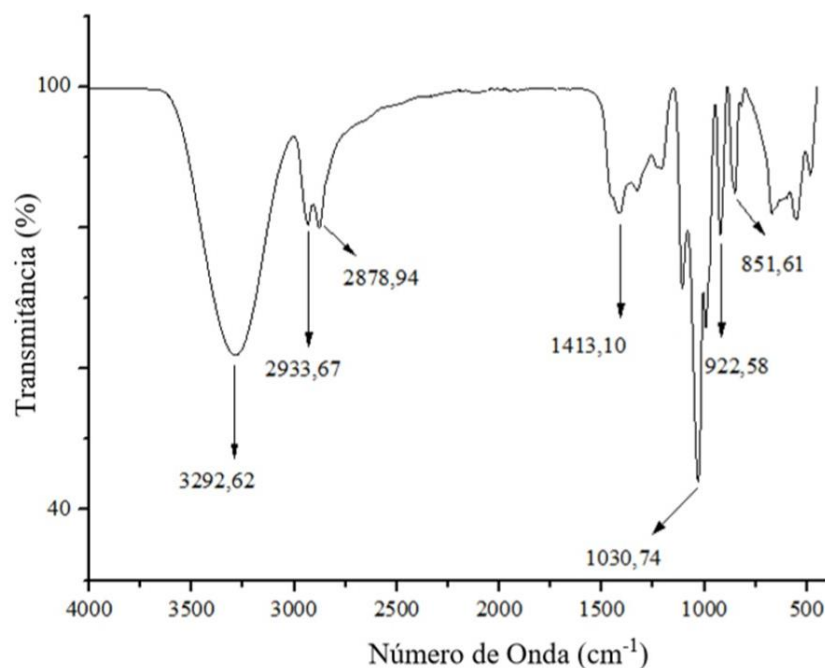


Figura B.7. Espectro obtido por FTIR do glicerol puro.

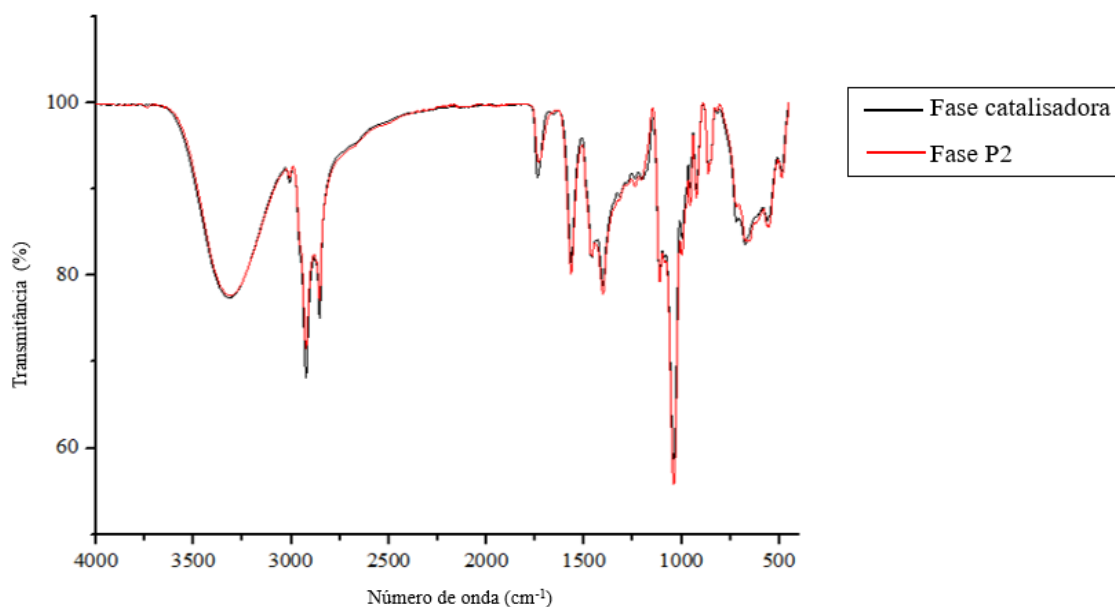


Figure B.8. Espectros de FTIR para a fase catalisadora e fase P2 referente ao teste E3.

APÊNDICE C – Fórmulas Estruturais

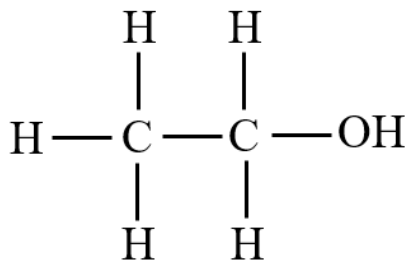


Figura C.1. Fórmula estrutural do etanol.

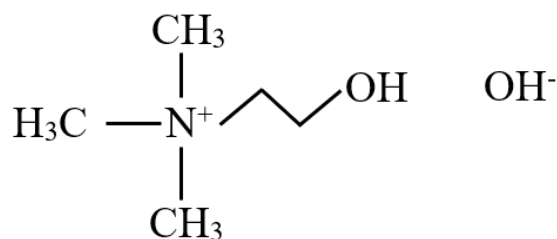


Figura C.2. Fórmula estrutural do hidróxido de colina

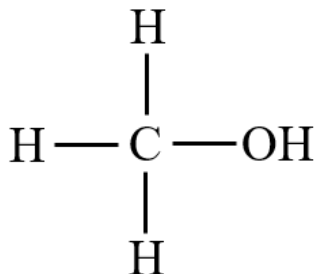


Figura C.3. Fórmula estrutural do metanol

APÊNDICE D – 37 MIX FAMES

Tabela D.1. Número do pico, nome do componente, ID do componente e tempos de retenção dos 37 FAMES.

Número do pico	Nome do pico	Identificação do pico (ID)	Tempo de retenção (min)
1	Éster metílico do ácido butírico	C4:0	3,655
2	Éster metílico do ácido capróico	C6:0	4,983
3	Éster metílico do ácido caprílico	C8:0	6,283
4	Éster metílico do ácido cáprico	C10:0	7,458
5	Éster metílico do ácido undecanóico	C11:0	8,054
6	Éster metílico do ácido láurico	C12:0	8,687
7	Éster metílico do ácido tridecanóico	C13:0	9,378
8	Éster metílico do ácido mirístico	C14:0	10,172
9	Éster metílico do ácido miristoleico	C14:1	10,517
10	Éster metílico do ácido pentadecanóico	C15:0	11,087
11	Éster metílico do ácido cis-10-pentadecanóico	C15:1	11,499
12	Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	12,177
13	Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	12,516
14	Éster metílico do ácido heptadecanóico	C17:0	13,418
15	Éster metílico do ácido cis-10-Heptadecanóico	C17:1	13,820
16	Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	14,876
17/18	Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	15,238
19/20	Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	15,990
21	Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	16,522
22	Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	17,104
23	Éster metílico do ácido araquídico	C20:0	18,352
24	Éster metílico do ácido cis-11-Eicosenóico	C20:1	18,815
25	Éster metílico do ácido cis-11,14-Eicosadienoico	C20:2	19,925
26/27	Éster metílico do ácido cis-8,11,14-Eicosatrienoico, Éster metílico do ácido Heneicosanóico	C20:3n6, C21:0	20,637
28	Éster metílico do ácido cis-11,14,17-Eicosatrienoico	C20:3n3	21,259
29	Éster metílico do ácido Araquidónico	C20:4n6	21,633
30	Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico	C20:5n3	23,211
31	Éster metílico do ácido Beénico	C22:0	23,540
32	Éster metílico do ácido Erúico	C22:1	24,288
33	Éster metílico do ácido cis-13,16-Docosadienoico	C22:2	26,098
34	Éster metílico do ácido Tricosanóico	C23:0	27,226
35	Éster metílico do ácido Lignocérico	C24:0	31,892
36/37	Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexanóico, Éster metílico do ácido Nervónico	C22:6n3, C24:1	33,137

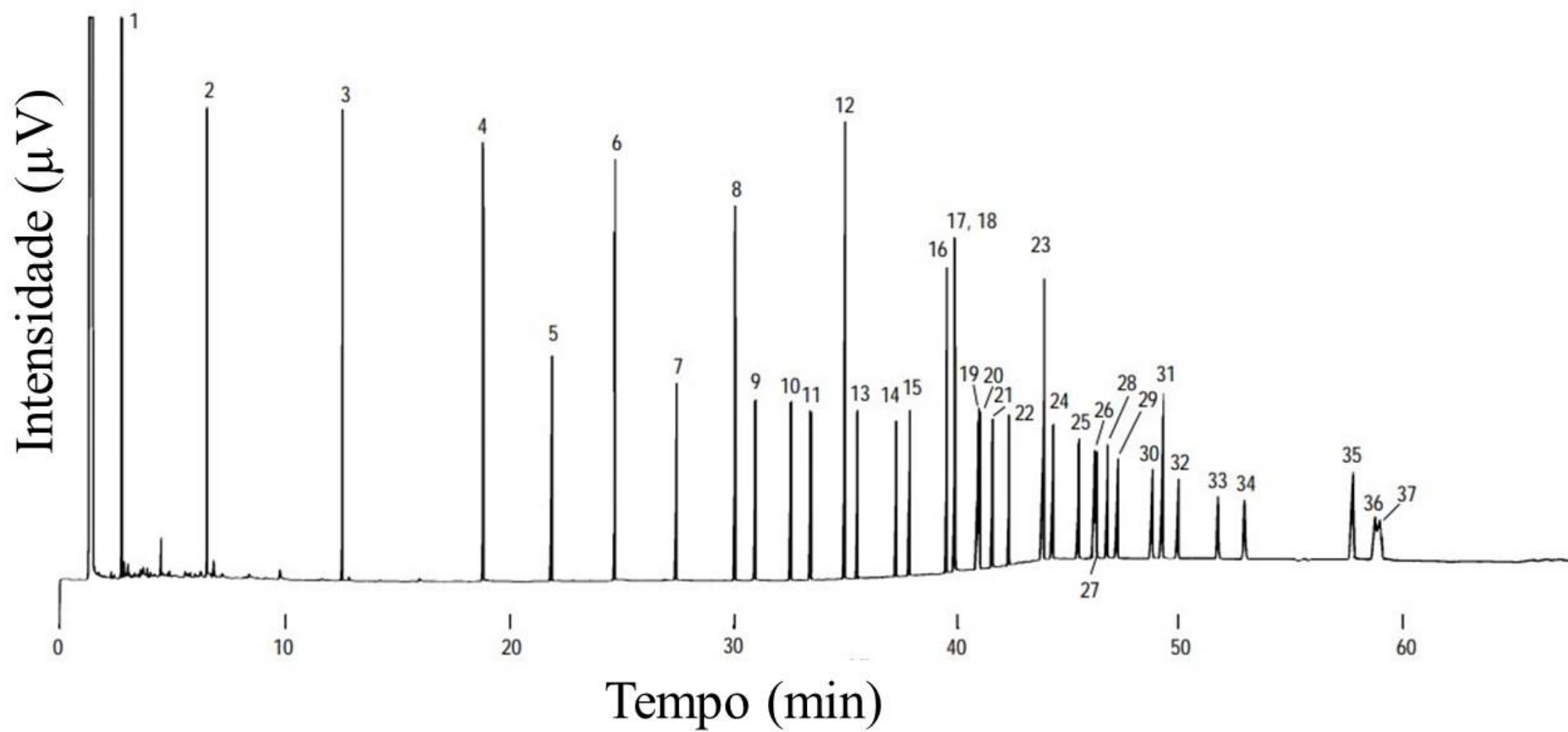


Figura D.2. Cromatograma da mistura padrão de 37 FAMES da Supelco.

Fonte: Adaptado da Supelco.

APÊNDICE E – Tabela comparativa das conversões em FAMES das reações usando catalisador sintetizado e comercial.

Tabela E.1. Comparação das conversões em FAMES usando o hidróxido de colina sintetizado e o comercial.

Nome do Pico	ID do pico	Hidróxido de Colina sintetizado			Hidróxido de Colina comercial		
		Amostra 1	Amostra 2	Média de FAMES (%)	Amostra 1	Amostra 2	Média de FAMES (%)
		FAMES (%)	FAMES (%)		FAMES (%)	FAMES (%)	
Éster metílico do ácido palmitoleico	C16:1	5,95	5,79	5,87	5,92	6,03	5,97
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	2,97	2,97	2,97	3,10	3,18	3,14
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	34,45	34,40	34,42	26,47	27,29	26,88
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	33,35	33,05	33,20	52,21	53,25	52,73
<i>Conversão em FAMES</i>		76,72	76,22	76,47	87,7	89,75	88,73

*Condições de reação: 4h, 2% de catalisador, 1:10 (óleo:metanol), 65°C

APÊNDICE F – Conversões em termos de FAME da otimização dos parâmetros de reação mantendo a temperatura constante de 65°C.

Tabela F.1. Resultados das conversões em FAME da otimização dos parâmetros de reação.

Resultado da otimização dos parâmetros de reação			
% wt.	óleo:metanol	Tempo	Conversão FAME (%)
0,5	1:10	4h	67,9%
1	1:10	4h	87,7%
2	1:10	4h	88,3%
3	1:10	4h	89,2%
4	1:10	4h	92,5%
5	1:10	4h	94,3%
4	1:10	10 min	92,1%
4	1:10	20 min	93,1%
4	1:10	30 min	91,9%
4	1:10	1h	94,3%
4	1:10	2h	93,4%
4	1:10	3h	95,0%
4	1:10	4h	92,4%
4	1:10	5h	90,2%
4	1:3	1h	92,2%
4	1:5	1h	96,0%
4	1:10	1h	92,4%
4	1:12	1h	97,9%

APÊNDICE G – Cromatogramas de GC-FID das fases orgânicas da otimização dos parâmetros de reação.

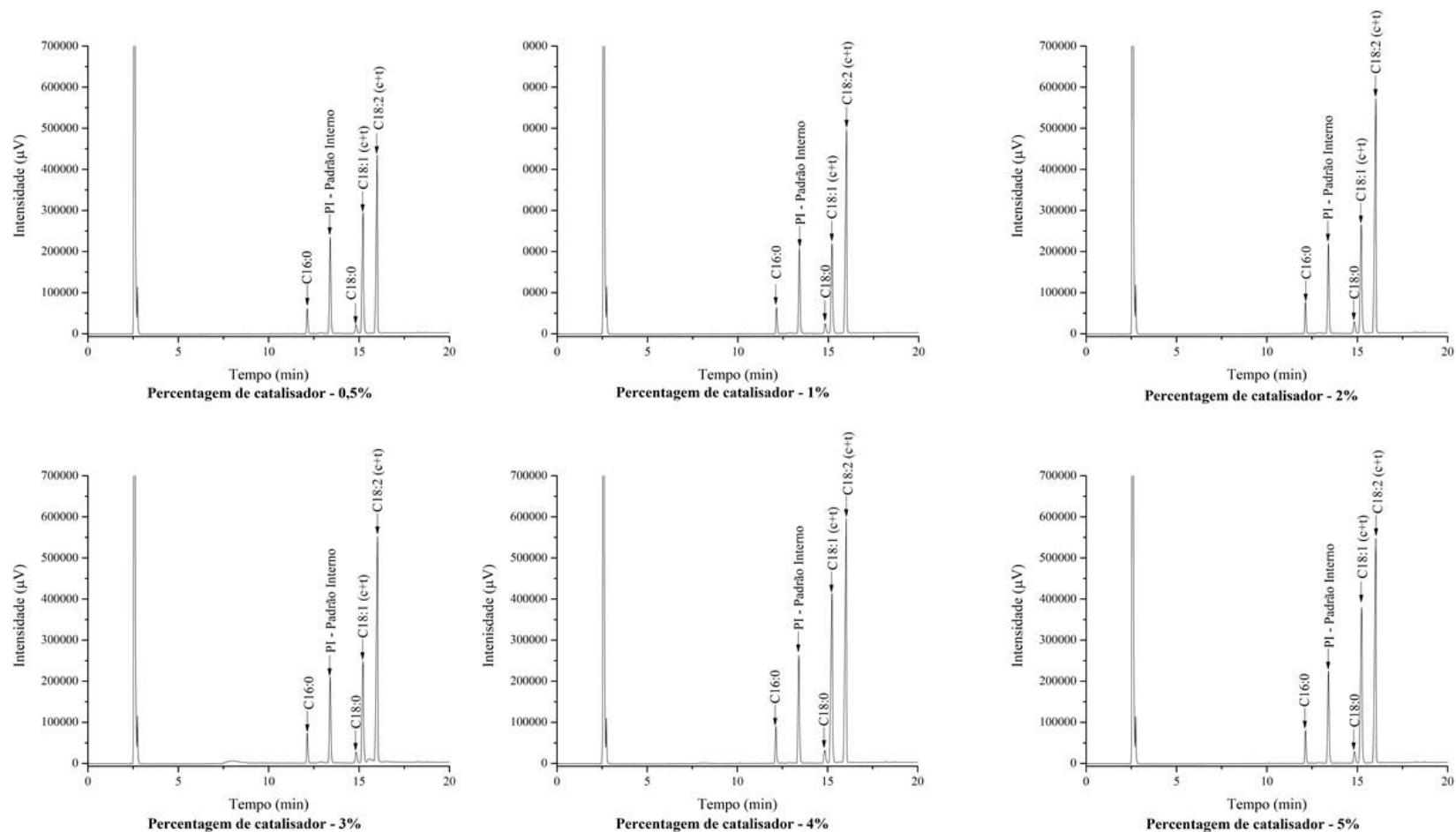


Figura G.1 - Cromatogramas das fases orgânicas das reações com variação de percentagem de catalisador.

OBS: G.2 – Análise detalhada da Tabela 15

Analisando a Tabela 15 as percentagem dos ésteres encontrados nas amostras, é possível perceber que o éster metílico do ácido palmítico (C16:0) nas reações de 10 min até 3h e 5h tem uma percentagem aproximada de 6,2% e a reação de 4h apresenta um valor um pouco inferior que 6,2%. O éster metílico do ácido esteárico (C18:0) em todas as reações apresenta uma percentagem média aproximada de 3,3%, tendo a reação de 4h uma percentagem aproximada de 3%, sendo igualmente a mais baixa. Os ésteres metílicos do ácido oleico e do ácido elaídico (C18:1(c+t)) exibem até à reação de 3h uma percentagem média de 28,25%, tendo um aumento significativo na reação de 4h que apresenta uma percentagem de 36,79%, valor que desce para o ensaio seguinte de 5h (28,30%). Os ésteres metílicos do ácido linoleico e do ácido linolelaídico (C18:2(c+t)) apresentam uma percentagem media de 55,20% entre as reações de 10min e 30min, tendo um aumento elevado na reação de 1h (57,62%), baixando um pouco nas reações de 2h e 3h e reduzindo consideravelmente para a reação de 4h (46,82%), observando-se uma recuperação parcial para a reação de 5h, com um pequeno aumento para 52,94%.

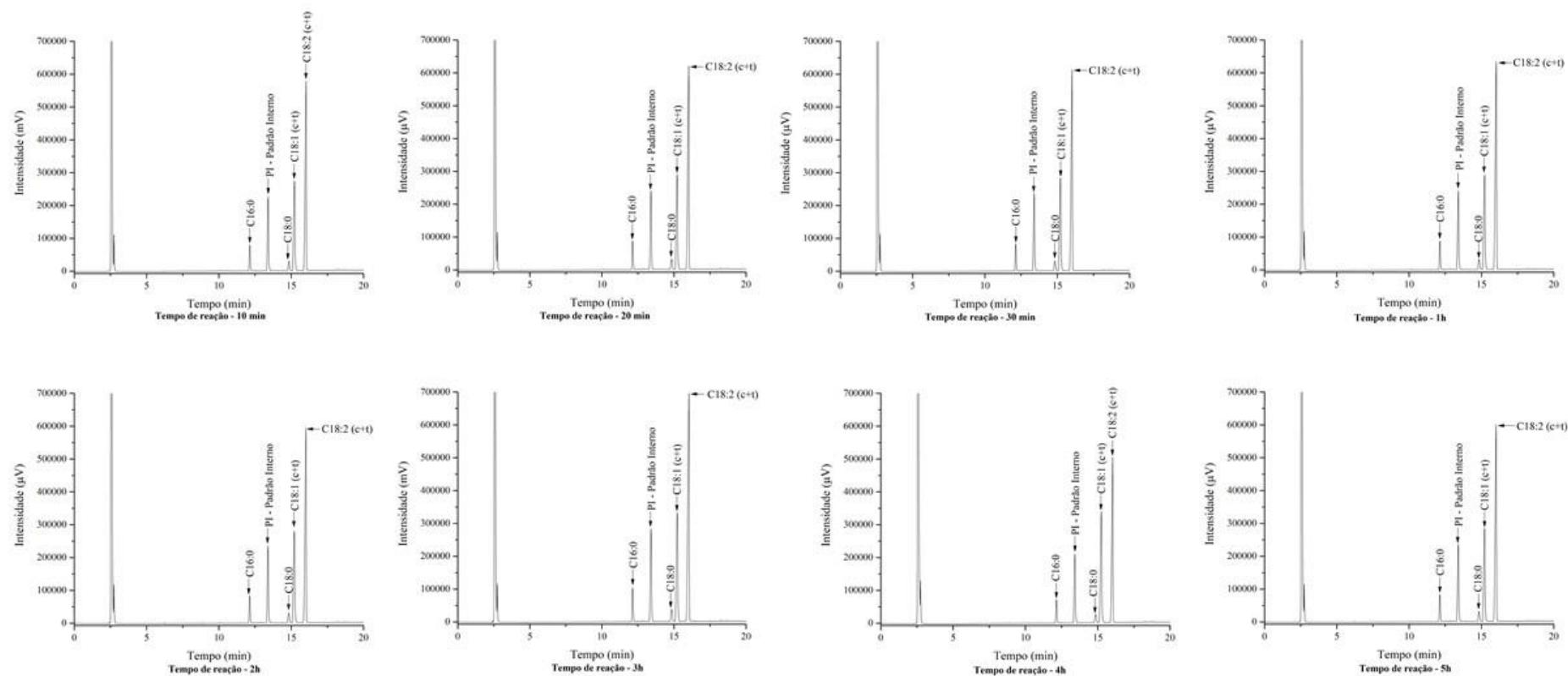


Figura G.3 - Cromatogramas das fases orgânicas obtidas nos ensaios com variação do tempo de reação.

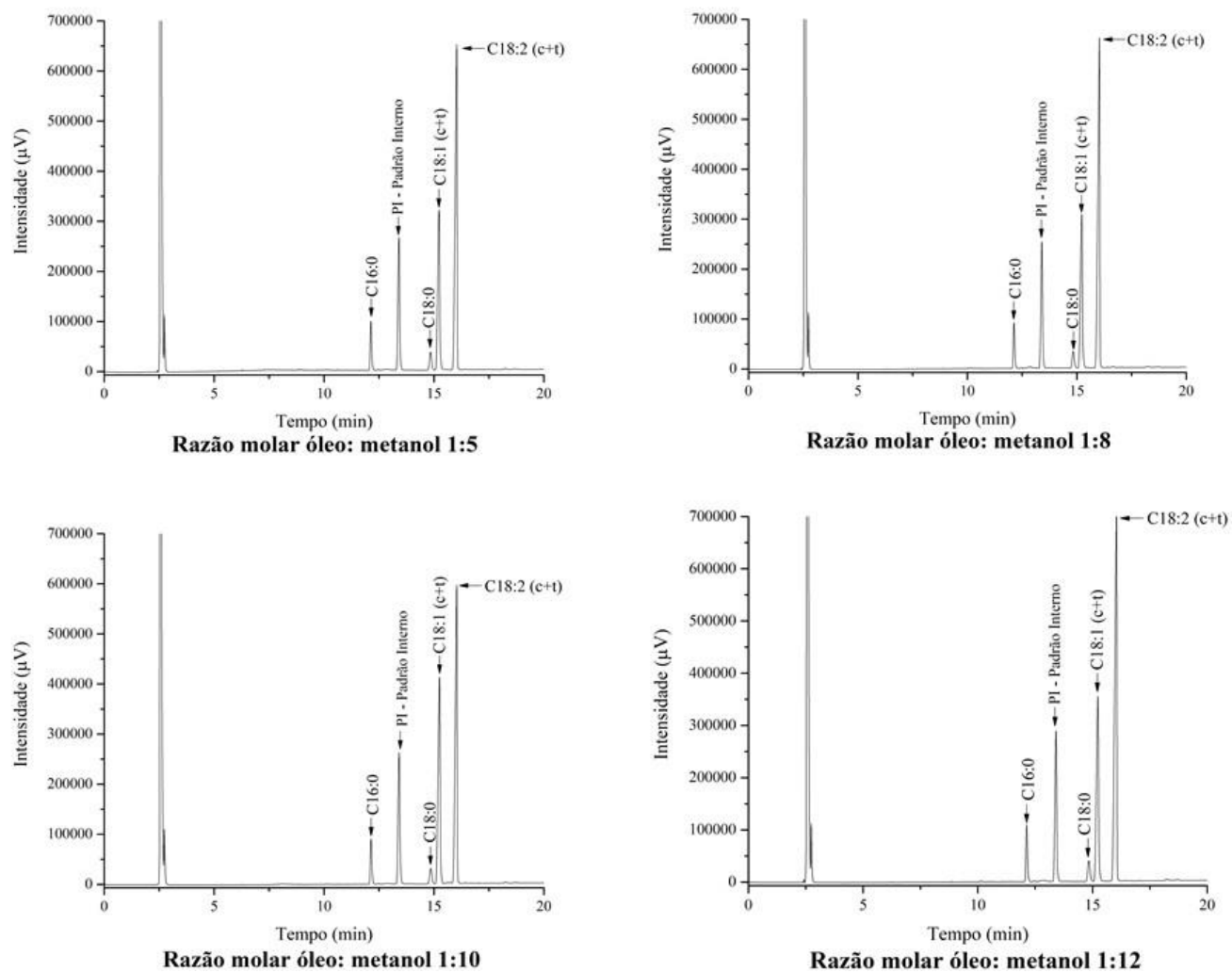


Figura G.4 – Gromatogramas das fases orgânicas obtidas nos ensaios com variação de razão molar óleo:metanol.

OBS: G.5 – Análise detalhada da Tabela 16

Analisando a Tabela 16 é possível concluir que os ésteres metílicos do ácido linoleico e do ácido linolelaídico (C18:2 (c+t)) são os responsáveis pela maior percentagem de FAMEs. Sendo assim, o éster metílico do ácido palmítico (16:0) tem uma média de percentagem de 6,3% em todas as reações, sendo um pouco maior na reação de razão molar óleo/metanol de 1:12 e menor na reação de razão molar óleo/metanol 1:5. O éster metílico do ácido esteárico (C18:0) tem uma média de percentagem aproximada de 3,3% nas reações de razão molar 1:5, 1:8 e 1:10 sendo um pouco maior na reação de razão molar 1:12. Os ésteres metílicos do ácido oleico e do ácido elaídico (C18:1 (c+t)) assim como o C18:2 (c+t) apresentam uma percentagem significativa, tendo uma média de percentagem nas reações de razão molar 1:5, 1:8 e 1:10 de 28,5%, e uma percentagem superior igual a 29,6% para a reação com uma razão molar de 1:12. Os ésteres metílicos do ácido linoleico e do ácido linolelaídico (C18:2 (c+t)) exibem uma percentagem maior na reação de razão molar igual a 1:12 (58,24%) e a percentagem mais baixa é de 54,5% na reação com razão molar de 1:5, as reações de 1:8 e 1:10 apresentam valores médios de 55,6%.

APÊNDICE H – Comparação de catalisadores ácidos e básicos na literatura para produção de biodiesel.

Tabela H.1. Comparação da literatura de conversões em biodiesel utilizando catalisadores ácidos e básicos.

Matéria-prima	Reação	Ácido ou básico	Catalisador	% de catalisador	Razão molar (óleo:metanol)	Tempo	Temperatura (°C)	Conversão	Referência
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[BHSO ₃ MIM]HSO ₄	10	1:4	4h	130°C	97,7 ^a	[56]
Óleo residual	Esterificação	Ácido	[BHSO ₃ MIM]HSO ₄	10	1:8	4h	130°C	88,5 ^a	[56]
Óleo residual	Esterificação	Ácido	[BHSO ₃ MIM]HSO ₄	10	1:8	6h	140°C	94,9 ^a	[56]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[BMIM]HSO ₄	20	1:20	8h	65°C	87,8 ^a	[7]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[HMIM][HSO ₄]	15	1:15	8h	90°C	95,0 ^a e 88,5 ^b	[24]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[BMIM][MeSO ₄]	10	1:10	6h	90°C	79,5 ^b	[24]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[BMIM][HSO ₄]	10	1:10	6h	90°C	77,7 ^b	[24]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[BMIM][CH ₃ SO ₃]	10	1:10	6h	90°C	18,4 ^b	[24]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	[TBMA][MeSO ₄]	10	1:10	6h	90°C	15,4 ^b	[24]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	MSMIM HSO ₄	6	1:21	3h	160°C	97,3 ^a	[37]
Ácido oleico	Esterificação	Ácido	1-Butil-3-metilimidazólio	4	1:9	5,2h	87°C	81,8 ^a	[38]
Óleo de soja	Transesterificação	Básico	[Hnmm]OH	4	1:8	1,5h	70°C	97,0 ^a	[39]
Óleo residual	Transesterificação	Básico	ChOH	4	1:9	2,5h	60°C	95,0 ^a	[17]
Óleo residual	Transesterificação	Básico	ChOMe	4	1:9	2,5h	60°C	88,3 ^a	[17]
Óleo residual	Transesterificação	Básico	ChIm	4	1:9	2,5h	60°C	76,9 ^a	[17]
Óleo residual	Transesterificação	Básico	NaOH	2	1:9	2,5h	60°C	93,1 ^a	[17]
Óleo residual	Transesterificação	Básico	KOH	2	1:9	2,5h	60°C	92,4 ^a	[17]
Óleo vegetal	Transesterificação	Básico	[Bmim] Im	6	1:6	1	60°C	95,0 ^a	[40]
Óleo de girassol	Transesterificação	Básico	ChOH	4	1:8	1h	65°C	96,0 ^a	Neste trabalho

^a Conversões em termos de FAME.

^b Conversões em termos de acidez.

APÊNDICE I – Recuperação do hidróxido de colina.

Tabela I.1. Dados dos testes com n-butanol/água.

Teste	Especificação		Pesagem Inicial		Pesagem das Fases		Pesagem Final			
	Água: Butanol (v/v)	Fase catalisadora: Solvente (v/v)	Fase catalisadora (g)	Água (g)	Butanol (g)	P1 (g)	P2(g)	P1.1 (g)	P1.2 (g)	P2.2(g)
B1	1:1	1:1	1,0017	0,5628	0,4694	-	-	-	-	-
B2	1:1	1:2	1,0207	1,1280	0,9256	-	-	-	-	-
B3	1:1	1:3	1,0125	1,6716	1,3511	-	-	-	-	-
B4	1:1	1:4	1,0093	2,2191	1,8156	4,4876	0,3004	1,0040	1,8728	0,0321
B5	1:1	1:5	1,0206	2,7786	2,2854	5,0051	0,6973	0,9637	1,8906	0,0672
B6	1:1	1:6	1,0293	3,3212	2,7208	5,4332	1,3314	1,2315	1,7288	0,1070

Tabela I.2. Dados dos testes de separação com acetato de etil.

Teste	Especificação		Pesagem Inicial		Pesagem das Fases		Pesagem Final		
	Água: EtOAc (v/v)	Fase catalisadora: Solvente (v/v)	Fase catalisadora (g)	Água (g)	EtOAc (g)	P1 (g)	P2(g)	P1.1 (g)	P1.2 (g)
E1	1:1	1:1	0,5063	0,2637	0,2416	-	-	-	-
E2	1:1	1:2	0,5063	0,5260	0,4821	-	-	-	-
E3	1:1	1:4	0,5029	1,0603	0,9676	0,6888	1,7258	0,0550	0,4089
E4	1:2	1:2	1,0068	1,3863	0,6210	2,4113	0,3928	1,2327	0,7612

APÊNDICE J – Conferência

J.1 – XXV Encontro Luso Galego de Química, Santiago de Compostela, Novembro 2019.

Production and Characterization of Biodiesel obtained by Transesterification Catalyzed by the Ionic Liquid Choline Hydroxide

R. Lima^{1,2,*}, A.K.C.L Lobato², A. Queiroz¹, A. Ribeiro¹, P. Brito¹

¹ Centro de Investigação de Montanha, Polytechnic Institute of Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

² Salvador University, School of Architecture, Engineering and IT, Salvador, Bahia, Brazil

* renatalima1306@gmail.com

Biodiesel is a mixture of alkyl esters derived from vegetable oils or animal fat. It is a biodegradable and renewable fuel and does not contribute to the emission of polluting gases into the atmosphere, but its major disadvantage is its relative high cost usually regarding to production and raw materials costs [1].

Crude oils and fats extracted from plant and animal sources are alternatives to the use of highly polluting fossil fuels. They are composed of triglycerides which can be converted into biofuels through three different paths, cracking, esterification and transesterification, being the last one, the most common method. In transesterification processes, the alcohol most used is methanol due to its low cost and physicochemical properties. The transesterification reaction has glycerol as a byproduct which adds some value to the technology since it shows several potential applications in the industry [2]. The literature describes the alcoholysis of vegetable oils or animal fats in various ways using different types of catalysts: acids, bases and enzymes. Acid catalysis is used when the oil has a high concentration of free fatty acids, but it requires large amounts of alcohol and has a slow reaction velocity. Basic catalysis is about 4,000 times faster than acid catalysis and does not require large amounts of alcohol. The most commonly used basic catalysts are sodium or potassium hydroxide [2, 3]. The use of ionic liquids (IL) in catalytic processes has been studied mainly in the ecological field, as it allows a high recycling efficiency. IL based on the choline's cation (2-hydroxyethyl trimethylammonium) have received much attention in recent years. This fact is due, mainly to its biocompatibility characteristics and potential for various industrial applications, mainly choline hydroxide (ChOH) because of its good catalytic performance due to its good basicity in methanol solution, in addition to its successful reuse [4].

The parameters selected for the study of biodiesel production catalyzed by choline hydroxide IL were: reaction time, reaction temperature, molar ratio oil/methanol, catalyst charge, and catalyst recyclability. In this work, ChOH was synthesized, characterized and used as a catalyst in the production of biodiesel. The preliminary results showed that for a reaction time of 4 h, using a temperature of 60°C, a molar ratio oil/methanol of 1:10 and 10wt% of catalyst, using a waste cooking oil sample, it occurred the transesterification reaction with the synthesis of fatty acid methyl esters (FAME), which was confirmed by gas chromatography (GC-FID).

References

- [1] X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reany, P.B. Hertz, Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, 80, pp. 53-62, 2001.
- [2] J.D. Rocha, Use of Ionic Liquides in Biodiesel Productions – a review. *Brazilian J. Chem. Eng.*, 29(1), pp. 1-13, 2012.
- [3] A. Bessa, Production of biodiesel from residual frying oil using the ionic liquid of choline hydroxide as catalyst. *Master thesis, Universidade Federal do Ceará*, 2015.
- [4] M. Fan, J. Huang, J. Yang, P. Zhang, Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. *Applied Energy*, Elsevier, 108(C), pp. 333-339, 2013.

XXV
ENCONTRO

GALEGO
PORTUGUÉS DE
QUÍMICA

Cidade da Cultura- Edificio Cinc.
20 al 22 de noviembre de 2019
Santiago de Compostela - España

El Colegio Oficial de Químicos de Galicia, certifica que **Renata Rios de Oliveira Pimenta Lima** ha asistido al **XXV Encontro Galego-Portugués de Química**, celebrado na Cidade da Cultura en Santiago de Compostela (España), del 20 al 22 de noviembre de 2019. y ha presentado **una** Comunicaciones en formato Poster

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODIESEL OBTAINED BY
TRANSESTERIFICATION CATALYZED BY IONIC LIQUID CHOLINE HYDROXIDE**

Para que conste y a los efectos oportunos, se expide el presente documento.

En Santiago, a 21 de Noviembre de 2019



Comisión Organizadora.



Production and characterization of biodiesel obtained by transesterification catalyzed by the ionic liquid choline hydroxide

R. Lima^{1,2,*}, A.K.C. Lobato², A. Queiroz¹, A. Ribeiro¹, P. Brito¹

¹ Centro de Investigação de Montanha, Polytechnic Institute of Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

² Salvador University, School of Architecture, Engineering and IT, Salvador, Bahia, Brazil

* renatalima1306@gmail.com



BACKGROUND

BIODIESEL

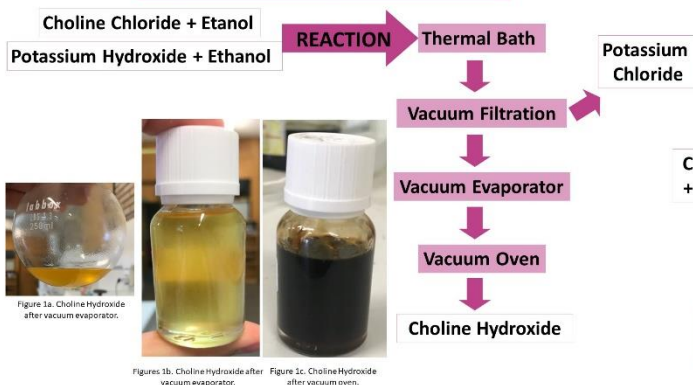
Biodiesel is a mixture of alkyl esters derived from vegetable oils or animal fat, formed by triglycerides that can be converted into biofuels by different forms, being transesterification the most common used method. In the transesterification process, the most used alcohol is methanol and the byproduct of this reaction is glycerol.

IONIC LIQUIDS

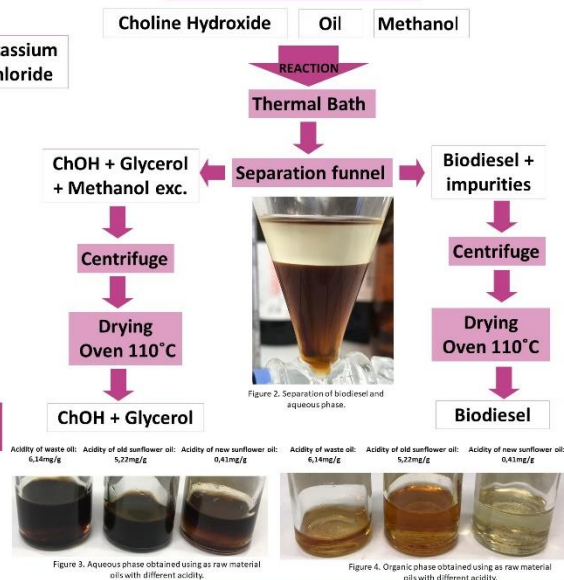
The use of ionic liquids (ILs) in catalytic processes has been studied mainly in the ecological field, as it allows a high recycling efficiency. Choline cation-based IL (2-hydroxyethyl trimethylammonium) has been studied mainly for its biocompatibility characteristic and potential for various industrial applications, mainly choline hydroxide (ChOH) which shows good catalytic performance due to its basicity in methanol solution as well as its successful reuse.

METHODOLOGY

Choline Hydroxide Synthesis



Biodiesel Synthesis



EXPERIMENTAL RESULTS

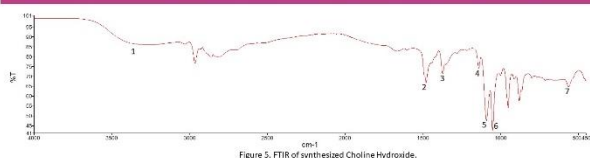


Figure 5. FTIR of synthesized Choline Hydroxide.



Figure 6. Chromatograms of biodiesel obtained with oils with different acidity.

Table 2. Esters characterization of biodiesel samples from GC-FID analysis.

Reference	Compound Name	Structure	37 FAME MIX	Acid Oil 6,14mg KOH/g	Acid Oil 5,22mg KOH/g	Acid Oil 0,41mg KOH/g
Time (min)						
A	Palmitic acid methyl ester	C16:0	12,172	12,181	12,181	12,202
B	Palmitoleic acid methyl ester	C16:1	12,514	12,605	12,605	12,629
C	Heptadecanoic acid methyl ester	C17:0	13,413	13,587	13,600	13,630
D	Stearic acid methyl ester	C18:0	14,872	14,945	14,939	14,970
E	Oleic acid methyl ester, Elaidic acid methyl ester	C18:1 (c+)	15,232	15,365	15,351	15,380
F	Linoleic acid methyl ester, Linolelaidic acid methyl ester	C18:2 (c+)	15,987	15,905	15,907	15,943
G	Gamma-Linolenic acid methyl ester	C18:3n6	16,521	16,662	16,654	16,687

Table 1. Reaction conditions of Biodiesel.

Time	4h
Temperature	60°C
oil/methanol	1:10
% of catalyst	10%

CONCLUSIONS

In this work, ChOH was synthesized and characterized by FTIR showing the characteristic bands: 1, representing the OH (hydroxyl) group, bands 2 and 3, groups -CH₂ and -CH₃, bands 4, 5 and 6, amines and band 7, Cl⁻ (chloride). Used as catalyst in the production of biodiesel, the preliminary results using the reaction conditions from Table 1 and a waste cooking oil (acid oil: 0,41 mgKOH/g) sample and two types of sunflower oil (acid oil: 6,41mgKOH/g and 5,22mgKOH/g), exhibited the occurrence of the transesterification reaction with the synthesis of fatty acid methyl esters (FAME), which was confirmed by Gas Chromatography (GC-FID) as can be seen in Table 2.

REFERENCES

- [1] X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reany, P.B. Hertz, Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresource Technology*, 80, pp. 53-62, 2001.
- [2] J.D. Rocha, Use of Ionic Liquides in Biodiesel Productions – a review. *Brazilian J. Chem. Eng.*, 29(1), pp. 1-13, 2012.

