

# **Valorização de óleos alimentares usados através de processos de conversão em biodiesel catalisados por líquidos iônicos**

**Heloísa Oliveira Resende Diniz**

*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 o Centro Federal de Educação  
Tecnológica de Minas Gerais*

Orientação:

**Prof. Doutora Ana Maria Queiroz**

**Prof. Doutor António Ribeiro**

**Prof. Doutor Paulo Brito**

Coorientação:

**Prof. Doutora Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo**

**Bragança**

**2020**

Às minhas avós Maria da Conceição e Maria Pureza,  
aos meus pais Ademir e Valdete e  
aos meus irmãos Henrique e Helena.

## AGRADECIMENTOS

Primeiro gostaria de agradecer à Deus, por estar sempre guiando meus passos para que eu realize todos os meus sonhos.

Agradeço ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) por me dar a oportunidade de fazer um mestrado em Portugal, complementando meus estudos, e pela bolsa de apoio concedida. E ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB) pelo acolhimento e ensinamentos.

Um agradecimento especial aos professores orientadores do IPB, Professora Doutora Ana Queiroz, Professor Doutor António Ribeiro e Professor Doutor Paulo Brito, pela oportunidade de realizar este trabalho e pela ajuda ao longo de seu desenvolvimento. Agradeço também à Professora Doutora Danielle Marra do CEFET-MG.

À Doutora Paula Plasencia agradeço pelo suporte dado no Laboratório de Química Analítica e pela amizade construída ao longo desse caminho. Agradeço também o apoio da Engenheira Maria João Afonso.

Às minhas amigas e companheiras de laboratório, Ana Carolina Lima e Renata Lima, agradeço pela companhia, amizade, ajuda e ensinamentos compartilhados.

Agradeço aos meus pais por acreditarem no meu potencial e me ajudarem a realizar meus sonhos, e aos meus irmãos pelo companheirismo mesmo de longe. À toda minha família agradeço pelo apoio e carinho.

Ao meu namorado, Marco Antonio, agradeço por sempre acreditar em mim e pelo companheirismo, carinho e ajuda, fazendo com que o caminho fosse menos árduo.

Agradeço aos meus amigos do Brasil por se fazerem presentes mesmo de longe e também aos amigos feitos em Portugal.

## RESUMO

O biodiesel é uma fonte de energia que pode substituir o diesel permitindo a diminuição dos impactos ambientais. Ele consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa sendo produzido através da conversão de óleos vegetais ou gorduras animais por reações de transesterificação ou esterificação. A matéria-prima habitualmente utilizada tem um custo elevado e torna-se importante reduzir o preço final do biodiesel, utilizando fontes oleaginosas não competidoras com o mercado alimentar, nomeadamente óleos alimentares usados (OAU). Porém, esses óleos apresentam altos níveis de ácidos gordos livres, o que pode trazer problemas ao processo clássico de produção de biodiesel. Para mitigar esses problemas, os líquidos iónicos (LIs) são utilizados como catalisadores, podendo ser recuperados e reutilizados. Assim, os objetivos deste trabalho consistem no estudo da produção de biodiesel aplicando o LI hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) como catalisador de reações de esterificação/transesterificação em amostras de OAU e avaliar o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iónico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação. Ácido oleico (AO) e um óleo simulado de elevada acidez, preparado por uma mistura de 40% (m/m) de AO e 60% (m/m) de OAU, foram utilizados como matéria-prima. As condições de reação selecionadas foram: temperatura de 65 °C, tempo de reação de 4 horas, razão molar 1:10 de matéria-prima/metanol e 10% (m/m) de LI em relação à matéria-prima. Utilizando AO como matéria-prima foi obtida uma conversão inicial de 81,2%, em termos de redução de acidez. Após sete ciclos de reação a conversão caiu para 69,4%, enquanto o conteúdo de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMEs) no biodiesel produzido diminuiu de 64,7% para 57,5%. Ao usar o óleo simulado como matéria-prima, obteve-se uma conversão inicial de 45,6% e após nove ciclos de reação a conversão diminuiu para 27,2%, enquanto o conteúdo de FAMEs no biodiesel diminuiu de 24,1% para 14,0%. A correspondência entre os espectros de FTIR que relacionam o LI após o último ciclo de reação e o LI inicial foi de 99,3% para as reações usando AO e 90,0% quando utilizado o óleo simulado, mostrando que o método de recuperação por lavagem com água é eficiente. Os resultados obtidos indicam que, para as condições operacionais selecionadas, o LI promove apenas a reação de esterificação. Assim, é avaliada a possibilidade de usar esse LI para tratar óleos com alto valor de acidez, e posteriormente poder ser feita uma reação de transesterificação com catalisadores básicos clássicos, eliminando problemas de saponificação. A matéria-prima utilizada foi um OAU com uma

acidez de 6,1 mg KOH/g. As condições da reação foram: temperatura de 65 °C e tempo de reação de 4 horas. A razão molar de óleo/metanol variou entre 1:15 e 1:20 e a percentagem de catalisador variou entre 10% e 15% (m/m). As reações de tratamento do óleo alimentar usado possibilitaram a diminuição da sua acidez para valores entre 1,8 e 2,4 mg KOH/g e o conteúdo de FAMES das amostras de óleo tratado variou entre 3% e 5%, confirmando que não ocorreu transesterificação significativa nestas condições.

**Palavras-chave:** Biodiesel; Líquidos iónicos; Recuperação; [HMIM][HSO<sub>4</sub>]; Óleos alimentares usados.

## ABSTRACT

Biodiesel is a source of energy that can replace diesel allowing the reduction of environmental impacts. It consists of a mixture of long chain fatty acid alkyl esters and is produced by converting vegetable oils or animal fats by transesterification or esterification reactions. Due to the high cost of the conventional raw materials, it is viable to reduce the final price of biodiesel by using oil sources that do not compete with the food market, such as waste cooking oils (WCO). However, these oils show high levels of free fatty acids, which can bring problems to the classic biodiesel production process. To overcome these problems, ionic liquids (ILs) are used as catalysts and can be recovered and reused. Thus, the objectives of this work are to study the production of biodiesel by applying 1-methylimidazolium hydrogen sulfate ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) IL as a catalyst for esterification/transesterification reactions in samples of WCO and to evaluate the maximum number of recovery cycles that can be performed with the IL without significant loss of reaction yield. Oleic acid (OA) and a simulated high acid oil, prepared by mixing 40%wt. OA and 60%wt. WCO, were used as raw materials. The selected reaction conditions were: temperature of 65 °C, reaction time of 4 hours, molar ratio 1:10 of raw material/methanol and 10% wt. of IL relating to the raw material. Using OA as raw material, an initial conversion of 81.2%, in terms of acidity drop, was obtained. After seven reaction cycles the conversion dropped to 69.4%, whereas the fatty acid methyl esters (FAMES) content in the produced biodiesel decreased from 64.7% to 57.5%. When using the simulated oil as raw material, an initial conversion of 45.6% was obtained and after nine reaction cycles the conversion decreased to 27.2%, whereas the biodiesel FAME content decreased from 24.1% to 14.0%. The correlation between FTIR spectra relating the IL after the last reaction cycle and initial IL was 99.3% for the reactions using OA and 90.0% when using the simulated oil, showing that the recovery method by water washing is efficient. The obtained results indicate that, for the selected operational conditions, the IL promotes only the esterification reaction. Thus, the possibility of using this IL to treat oils with high acidity value is evaluated, and then a transesterification reaction can be made with classic basic catalysts, eliminating saponification problems. The raw material used was WCO with an acidity of 6.1 mg KOH/g. The reaction conditions were: temperature of 65 °C and reaction time of 4 hours. The molar ratio of oil/methanol was varied between 1:15 and 1:20 and the percentage of catalyst ranged between 10 and 15%wt. Waste cooking oils treatment reactions were able to decrease its

acidity to values between 1.8 and 2.4 mg KOH/g and the FAME content of the treated oil samples varied between 3% and 5%, confirming that no significant transesterification occurred at these conditions.

**Keywords:** Biodiesel; Ionic liquids; Recovery; [HMIM][HSO<sub>4</sub>]; Waste cooking oils.

## ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	v
NOMENCLATURA.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos .....	2
2. BIODIESEL .....	3
2.1 Cenário atual .....	3
2.2 Biodiesel como substituto do diesel fóssil.....	6
2.3 Matérias-primas .....	7
2.4 Produção .....	12
2.4.1 Transesterificação.....	13
2.4.2 Esterificação .....	14
2.5 Propriedades.....	15
2.6 Vantagens e desvantagens.....	17
3. LÍQUIDOS IÓNICOS .....	20
3.1 Classificação dos líquidos iônicos .....	22
3.2 Propriedades dos líquidos iônicos.....	23
3.3 Líquidos iônicos na produção de biodiesel.....	25
3.3.1 Escolha do líquido iônico .....	31
3.4 Recuperação do líquido iônico .....	32
4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Reagentes e matéria-prima.....	34
4.2 Equipamento .....	34
4.3 Metodologia .....	35
4.3.1 Reação de esterificação .....	35
4.3.2 Determinação do índice de acidez e da conversão .....	37
4.3.3 Determinação do conteúdo de FAMES nas amostras de biodiesel.....	38
4.3.4 Derivatização por BF <sub>3</sub> .....	41
4.3.5 Recuperação do líquido iônico.....	42
4.3.6 Análise por FTIR.....	43
4.3.7 Representação esquemática do procedimento experimental .....	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1 Introdução .....	45
5.2 Análises preliminares por cromatografia em fase gasosa .....	45
5.3 Caracterização da matéria-prima .....	48
5.4 Condições experimentais .....	52
5.5 Caracterização do produto obtido .....	54
5.5.1 Reações utilizando ácido oleico .....	54
5.5.2 Reações utilizando óleo simulado de elevada acidez.....	58
5.5.3 Reações de tratamento do óleo alimentar usado .....	61
5.6 Análises por FTIR.....	65
5.7 Recuperação do líquido iónico .....	70
6. CONCLUSÕES .....	78
6.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	79
REFERÊNCIAS .....	80
APÊNDICE A - CONFERÊNCIAS .....	86

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo global de energia de 2008 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (MTEP). .....	3
Figura 2 – Consumo de energias renováveis por região de 1998 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo. ....	4
Figura 3 – Produção de biocombustíveis de 2008 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo. ....	5
Figura 4 – Produção de etanol e biodiesel em 2008 e 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo. ....	5
Figura 5 – Estrutura do hexadecano. ....	7
Figura 6 – Estrutura de um éster metílico de ácido gordo (FAME). ....	7
Figura 7 – Produção primária anual de oleaginosas no período de 2000 a 2012. ....	8
Figura 8 – Matéria-prima utilizada na produção de biodiesel na União Europeia, Portugal e Brasil. ....	8
Figura 9 – Exemplo da estrutura de um triglicerídeo. ....	10
Figura 10 – Estrutura do ácido oleico. ....	11
Figura 11 – Reação de transesterificação. ....	14
Figura 12 – Etapas da reação de transesterificação. ....	14
Figura 13 – Reação de esterificação. ....	15
Figura 14 – Emissões gasosas de combustão de biodiesel em um motor de combustão interna, sendo considerado o valor de 100% como o nível de emissão do motor diesel. ....	18
Figura 15 – Trabalhos publicados sobre o tema “ <i>ionic liquids</i> ” no site <i>Web of Science</i> ; consulta realizada em 6 de maio de 2020. ....	21
Figura 16 – Trabalhos publicados com o tema “ <i>ionic liquids for biodiesel production</i> ” no site <i>Web of Science</i> ; consulta realizada em 6 de maio de 2020. ....	21
Figura 17 – Principais famílias de catiões e aniões utilizadas na produção de líquidos iônicos. ....	23
Figura 18 – Estrutura do líquido iônico [HMIM][HSO <sub>4</sub> ]. ....	31
Figura 19 – Montagem experimental para a reação. ....	36
Figura 20 – Separação de fases utilizando um funil de decantação. ....	36
Figura 21 – Fases separadas em frascos. ....	37
Figura 22 – Equipamento GC-FID usado para a análise de FAMES. ....	38

Figura 23 – Cromatograma da mistura padrão de 37 FAMES obtido pela Supelco.....	40
Figura 24 – Separação do líquido iónico.....	42
Figura 25 – Equipamento utilizado para as análises por FTIR.....	43
Figura 26 – Representação esquemática do procedimento experimental.....	44
Figura 27 – Cromatograma obtido por CG-FID da mistura padrão de 37 FAMES.....	47
Figura 28 – Cromatograma obtido por GC-FID para o heptano. ....	48
Figura 29 – Cromatograma obtido por GC-FID para a solução de heptadecanoato de metilo com uma concentração de 10,04 mg/mL.....	48
Figura 30 – Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do ácido oleico..	50
Figura 31 – Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do óleo alimentar usado.....	51
Figura 32 – Cromatogramas obtidos por GC-FID para as amostras de biodiesel (reações 1.1 a 1.7).....	56
Figura 33 – Cromatogramas obtidos por GC-FID para as amostras de biodiesel (reações 2.1 a 2.9).....	59
Figura 34 – Cromatogramas obtidos para as amostras de óleo tratado (reações 3.1 a 3.4).....	64
Figura 35 – Espetro de FTIR do ácido oleico.....	65
Figura 36 – Espetro de FTIR do óleo alimentar usado.....	66
Figura 37 – Espetro de FTIR do metanol. ....	67
Figura 38 – Espetro de FTIR do líquido iónico [HMIM][HSO <sub>4</sub> ].....	68
Figura 39 – Espetro de FTIR da amostra 1.1 de biodiesel. ....	69
Figura 40 – Espetro de FTIR da amostra 2.1 de biodiesel. ....	70
Figura 41 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iónico recuperado da reação 1.7 e o líquido iónico comercial. ....	73
Figura 42 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iónico recuperado da reação 2.9 e o líquido iónico comercial. ....	74
Figura 43 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iónico recuperado da reação 3.4 e o líquido iónico comercial. ....	74
Figura 44 – Resultados da conversão e conteúdo de FAMES nas reações utilizando ácido oleico como matéria-prima.....	75
Figura 45 – Resultados da conversão e conteúdo de FAMES nas reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de biodiesel por país europeu em 2016. ....	6
Tabela 2 – Conteúdo e rendimento de óleo para diversas matérias-primas. ....	10
Tabela 3 – Conteúdo de ácidos gordos de alguns óleos vegetais. ....	11
Tabela 4 – Propriedades mais comuns do diesel e biodiesel. ....	15
Tabela 5 – Especificações para o biodiesel de acordo com a EN 14214. ....	16
Tabela 6 – Emissões gasosas de combustão de diesel em um motor de combustão interna .....	18
Tabela 7 – Propriedades de alguns líquidos iônicos próticos. ....	24
Tabela 8 – Líquidos iônicos utilizados como catalisadores na síntese de biodiesel. ....	26
Tabela 9 – Ordem de eluição, nome, estrutura e tempo de retenção para cada éster presente na mistura de 37 FAMEs da Supelco. ....	46
Tabela 10 – Índice de acidez das matérias-primas. ....	49
Tabela 11 – Perfil de FAMEs obtidos após a derivatização do ácido oleico. ....	51
Tabela 12 – Perfil de FAMEs obtidos após a derivatização do óleo alimentar usado. ..	52
Tabela 13 – Condições experimentais utilizando o ácido oleico como matéria-prima. .	53
Tabela 14 – Condições experimentais utilizando um óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima. ....	54
Tabela 15 – Condições experimentais das reações de tratamento do óleo alimentar usado. .....	54
Tabela 16 – Valores da acidez do biodiesel, conversão e conteúdo em FAMEs para as reações utilizando ácido oleico como matéria-prima. ....	55
Tabela 17 – Conteúdo de FAMEs para as amostras de biodiesel produzidas com ácido oleico como matéria-prima. ....	57
Tabela 18 – Valores da acidez do biodiesel, conversão e conteúdo em FAMEs para as reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima. ....	58
Tabela 19 – Conteúdo de FAMEs para as amostras de biodiesel produzidas com um óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima. ....	60
Tabela 20 – Valores da acidez do óleo tratado, conversão e conteúdo em FAMEs para as reações de tratamento do óleo alimentar usado. ....	63
Tabela 21 – Conteúdo de FAMEs para as amostras de óleo alimentar usado tratado. ....	64

Tabela 22 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações utilizando o ácido oleico como matéria-prima.....	71
Tabela 23 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.....	72
Tabela 24 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações de tratamento do óleo alimentar usado.....	72

## NOMENCLATURA

### Abreviaturas e símbolos

AO	Ácido oleico
C	Conteúdo em FAME (%)
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos ( <i>Fatty Acid Methyl Esters</i> )
FTIR	Espetroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama
IA	Índice de acidez (mg KOH/g)
LI	Líquido iónico
m/m	Relação massa/massa
MTEP	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
OAU	Óleo alimentar usado
T <sub>d</sub>	Temperatura de decomposição (°C)
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão (°C)
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea (°C)
v/v	Relação volume/volume
X	Conversão (%)

### Fórmulas

BF <sub>3</sub>	Trifluoreto de boro
CH <sub>3</sub> OH	Metanol
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido clorídrico
[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	Hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
KOH	Hidróxido de potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Sulfato de sódio anidro
$\text{NO}_x$	Óxidos de nitrogénio
$\text{SO}_2$	Dióxido de enxofre

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo global de energia vem crescendo a cada ano, com um destaque para as energias renováveis, que ainda não representam a maior parte do uso, mas que têm tido um crescimento notável. O crescimento médio anual do consumo de energias renováveis (exceto hidroeletricidade) é de 16% nos últimos 10 anos, e em 2018 correspondeu a 18% do aumento do consumo global de energia [1]. A preocupação com as crises energéticas, com os efeitos do aquecimento global e esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, fez com que houvesse esse aumento na procura de tecnologias alternativas. Os combustíveis de base biológica receberam uma importante atenção nesse contexto, entre eles o biodiesel [2].

O biodiesel é um combustível que pode ser utilizado em substituição ao diesel devido às semelhanças das propriedades entre esses dois combustíveis. Assim, o biodiesel é utilizado de forma pura, ou em mistura com o diesel, como um combustível alternativo em veículos com motores a diesel, principalmente no sector de transportes rodoviários [3]. O biodiesel consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa sendo produzido através da conversão de óleos vegetais ou gorduras animais por reações de transesterificação ou esterificação. É um combustível obtido a partir de recursos renováveis, considerado de queima limpa e não tóxico [4].

Porém, a matéria-prima mais utilizada, os óleos vegetais, tem um custo elevado devido à competição com o mercado alimentar. Assim, é importante encontrar matérias-primas alternativas, como os óleos alimentares usados (OAU). No entanto, esses óleos podem trazer problemas ao processo clássico de produção de biodiesel, como a saponificação, devido à elevada concentração de ácidos gordos livres. Os líquidos iónicos (LIs) são utilizados como catalisadores na produção de biodiesel para contornar esses problemas e por serem considerados catalisadores limpos ou verdes e que podem ser recuperados e reutilizados. Além disso, alguns estudos mostraram que o uso de LIs como catalisadores na produção de biodiesel permite obter elevados rendimentos de reação, sendo um tipo de catalisador promissor [2].

Dentro desse contexto, este trabalho estudou a aplicação do líquido iónico hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) como catalisador nas reações de esterificação e transesterificação na produção de biodiesel. Como matéria-prima foram

utilizados o ácido oleico (AO) e um óleo alimentar usado. Além disso, o processo de recuperação do LI também foi estudado, avaliando o número de ciclos de reação a que o LI pôde ser submetido sem que houvesse uma perda significativa da sua atividade catalítica e do rendimento de reação. Também foi estudado o uso do LI como catalisador em reações de esterificação para tratamento do OAU, diminuindo sua acidez e eliminando o problema de saponificação, para posteriormente ser feita uma reação de transesterificação com um catalisador básico convencional.

Nos capítulos 2 e 3 são apresentadas revisões bibliográficas sobre o biodiesel e os líquidos iônicos, respetivamente. No capítulo 4 são apresentados os reagentes, matéria-prima, equipamentos e metodologia utilizados. No capítulo 5 os resultados experimentais são apresentados e discutidos, e as conclusões são expostas no capítulo 6, onde se apresentam igualmente algumas propostas de pesquisa futura.

## 1.1 Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são:

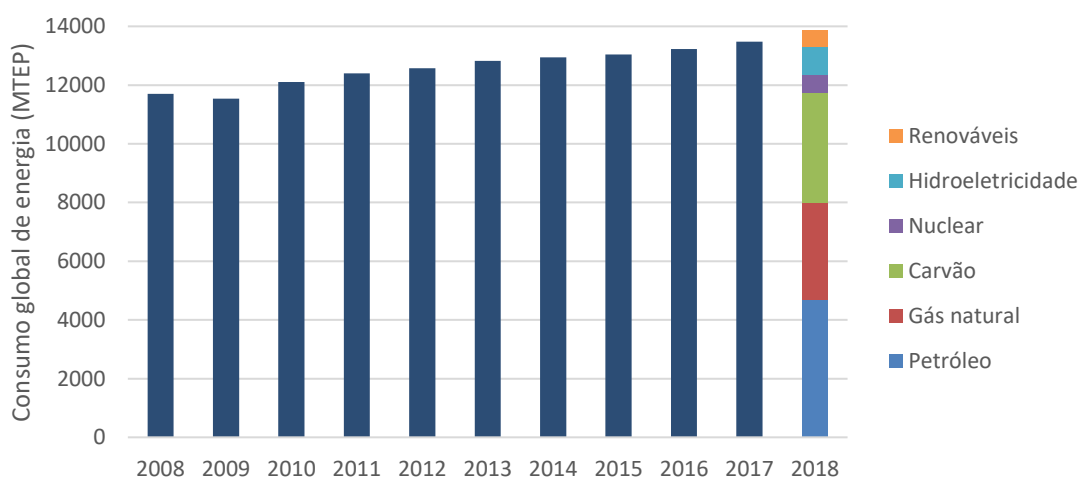
- Estudar a produção de biodiesel aplicando o líquido iónico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] como catalisador nas reações de esterificação/transesterificação de amostras de óleos vegetais residuais de elevada acidez com metanol;
- Estudar o processo de recuperação do líquido iónico;
- Avaliar o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iónico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação;
- Selecionar as condições da reação de esterificação para o tratamento de óleos alimentares usados de elevada acidez utilizando o líquido iónico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] como catalisador, para posteriormente ser usado como matéria-prima de uma reação de transesterificação com um catalisador básico convencional.

## 2. BIODIESEL

O biodiesel é definido como sendo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras animais para uso em motores a diesel. É um combustível considerado de queima limpa, produzido a partir de recursos renováveis, simples de usar, biodegradável e não tóxico [4].

### 2.1 Cenário atual

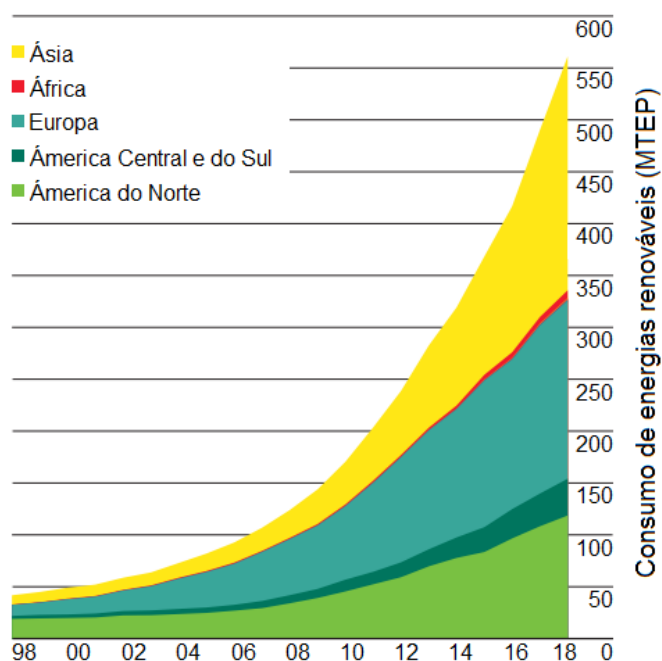
O consumo global de energia tem aumentado cada vez mais nos últimos anos, como pode ser visualizado na Figura 1, salientando-se que em 2018 se pôde observar um aumento de 2,9% relativamente ao ano de 2017. O crescimento foi o mais alto desde 2010 e quase o dobro do crescimento médio dos últimos 10 anos [1]. Esse crescimento foi impulsionado por uma economia mais robusta, pela elevada procura de eletricidade e pela maior necessidade do uso de combustíveis para arrefecimento e aquecimento. Os combustíveis fósseis ainda representam a maior parte do consumo para produção de energia e como resultado a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) aumentou 1,7% em 2018 relativamente ao ano anterior [5].



**Figura 1 – Consumo global de energia de 2008 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (MTEP).**

Fonte: Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2019 [1].

Atualmente há uma grande procura de tecnologias alternativas às fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis, devido à preocupação com as crises energéticas, ao efeito do aquecimento global e ao facto desses combustíveis serem provenientes de fontes não renováveis. Assim surgiu a necessidade de encontrar soluções alternativas, sendo que, nesse âmbito, os combustíveis de base biológica receberam uma importante atenção [2]. Essa tendência pode ser confirmada pela Figura 2, em que se percebe o crescimento do consumo de energias renováveis (exceto hidroeletricidade) no mundo inteiro. A partir deste gráfico, verifica-se que uma parcela muito significativa do uso de energia de fontes renováveis ocorre na Europa.

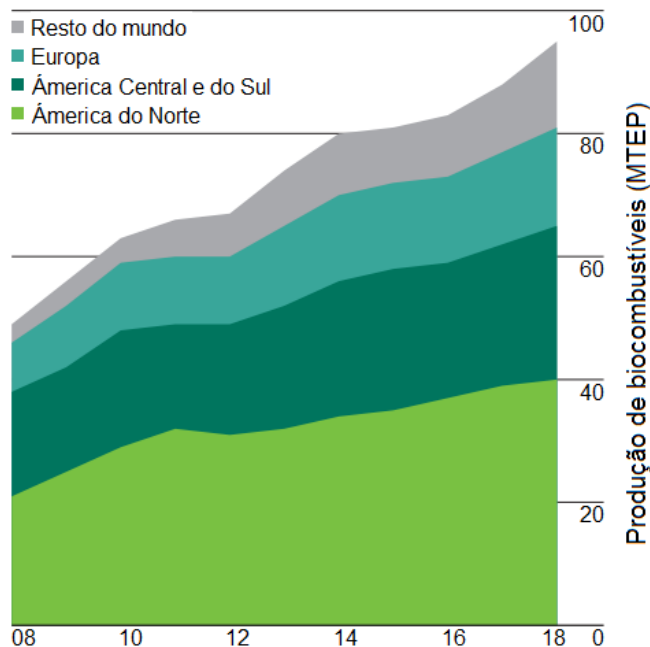


**Figura 2 – Consumo de energias renováveis por região de 1998 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo.**

Fonte: Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2019 [1].

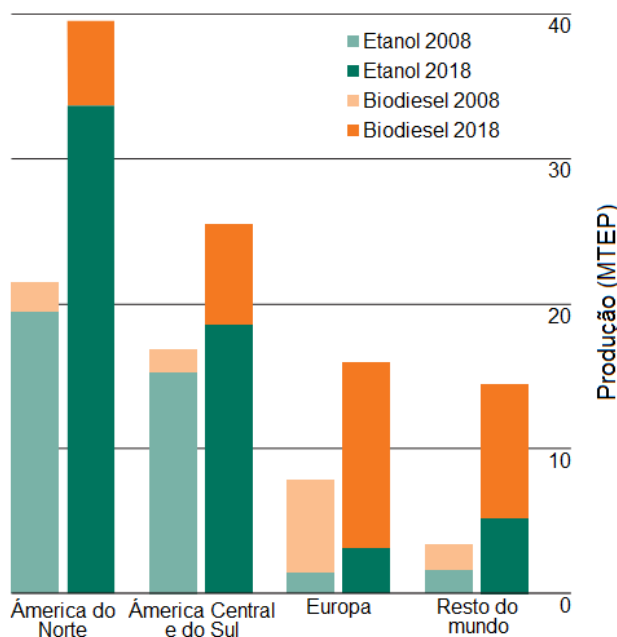
Na Figura 3 é apresentado o crescimento da produção de biocombustíveis ao longo dos últimos anos. Houve um crescimento médio de 9,7% em 2018 em relação ao ano anterior, o maior crescimento desde 2010 e um pouco acima da média dos últimos 10 anos. O Brasil (3,1 MTEP) e a Indonésia (2,2 MTEP) juntos, representaram quase dois terços do crescimento global (8,5 MTEP), mas a América do Norte ainda representa quase metade do cenário atual. Como pode ser visto na Figura 4, a produção de etanol é maior que a de biodiesel. A produção de etanol em 2018 totalizou 60,4 milhões de toneladas

equivalentes de petróleo, e a produção de biodiesel foi de 34,9 MTEP, sendo que a produção na Europa representa 37% desse valor [1].



**Figura 3 – Produção de biocombustíveis de 2008 a 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo.**

Fonte: Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2019 [1].



**Figura 4 – Produção de etanol e biodiesel em 2008 e 2018, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo.**

Fonte: Adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2019 [1].

De acordo com o *European Biodiesel Board*, Portugal ocupa a 11<sup>a</sup> posição no ranking de países europeus que mais produziram biodiesel em 2016. Os maiores produtores são Alemanha, França, Holanda e Espanha, como pode ser verificado na Tabela 1 [6].

**Tabela 1 – Produção de biodiesel por país europeu em 2016.**

<b>País</b>	<b>Quilotoneladas</b>	<b>País</b>	<b>Quilotoneladas</b>
Alemanha	3 017	Grécia	138
França	1 703	Eslováquia	125
Holanda	1 389	Lituânia	102
Espanha	1 105	Hungria	75
Polónia	779	Letónia	60
Itália	503	Bulgária	39
Bélgica	459	Irlanda	27
Finlândia	428	Croácia	13
Dinamarca/Suécia	421	Malta	1
Áustria	302	Chipre	0
Portugal	271	Estónia	0
Reino Unido	263	Luxemburgo	0
República Checa	193	Eslovénia	0
Roménia	163		

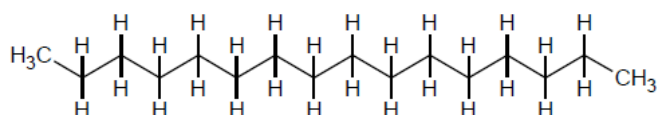
Fonte: Adaptado de *European Biodiesel Board*, 2017 [6].

## 2.2 Biodiesel como substituto do diesel fóssil

O biodiesel pode ser utilizado como substituto do diesel fóssil principalmente devido à semelhança do número de cetano. Esse número indica a qualidade de ignição de um combustível diesel. A grandeza medida é o período de tempo entre o início da injeção e o início da combustão do combustível, ou seja, o atraso de ignição. Quanto maior o número de cetano, mais curtos são os atrasos, o que proporciona um maior tempo para que o processo de combustão do combustível seja concluído [7].

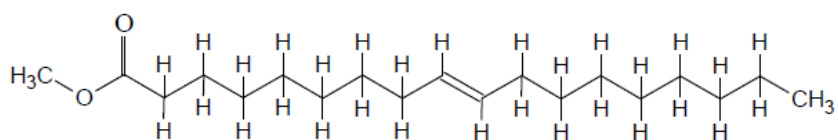
O termo número de cetano é proveniente de um alcano com cadeia linear de dezasseis carbonos, o hexadecano, mostrado na Figura 5. Este composto representa o

padrão de alta qualidade e é definido como tendo um número de cetano igual a 100. Quanto maior a quantidade de ramificações menor é o número de cetano. Os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMES) de cadeia longa do biodiesel, (um exemplo é apresentado na Figura 6), são semelhantes aos alcanos de cadeia linear com doze a vinte e dois carbonos. Assim, tem-se que o biodiesel é um bom substituto para o diesel comum [7].



**Figura 5 – Estrutura do hexadecano.**

Fonte: AKHTAR, 2011 [7].



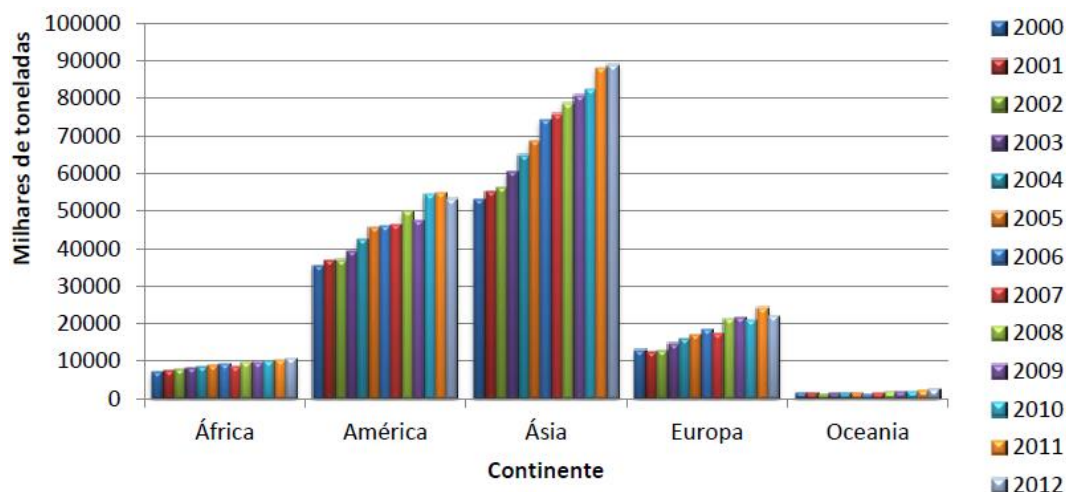
**Figura 6 – Estrutura de um éster metílico de ácido gordo (FAME).**

Fonte: AKHTAR, 2011 [7].

Qi *et al.*, 2009 [8], produziram biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja cru com metanol (CH<sub>3</sub>OH) catalisada por hidróxido de potássio (KOH) e compararam suas propriedades com as de um diesel fóssil. O biodiesel apresentou número de cetano 47 e o diesel 50, confirmando a proximidade entre eles.

### 2.3 Matérias-primas

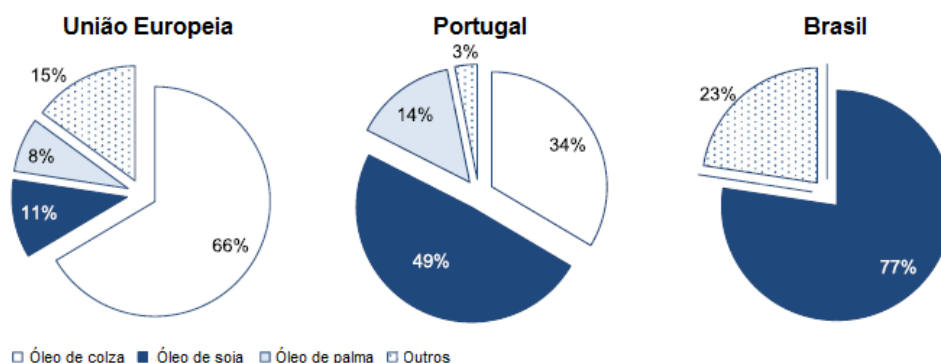
As principais matérias-primas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais. As propriedades do combustível produzido irão depender do tipo de oleaginosa utilizada, assim como do processo de produção. A Figura 7 mostra a produção primária de oleaginosas desde os anos 2000 até 2012. É possível perceber que o continente europeu ocupa a terceira posição e que houve um crescimento da produção ao longo do período em causa, sendo que os maiores produtores são França, Alemanha, Rússia, Espanha e Ucrânia [3].



**Figura 7 – Produção primária anual de oleaginosas no período de 2000 a 2012.**

Fonte: MENDES, 2015 [3].

A Europa é uma grande importadora de oleaginosas para dar resposta à procura do mercado alimentar e industrial, incluindo a produção de biocombustíveis. O principal produto importado é a soja brasileira, e o óleo de soja é usado principalmente na Espanha, França, Itália e Portugal. Essa matéria-prima tem uma importância muito grande na produção de biodiesel, sendo a mais utilizada no Brasil e em Portugal, e a segunda mais utilizada na Europa [9]. A Figura 8 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel na União Europeia, em Portugal e no Brasil.



**Figura 8 – Matéria-prima utilizada na produção de biodiesel na União Europeia, Portugal e Brasil.**

Fonte: Adaptado de CASTANHEIRA *et al.*, 2015 [9].

Verifica-se que o óleo de colza também tem uma importância muito grande na produção de biodiesel em Portugal, representando 34% das matérias-primas utilizadas no

país, e é a matéria-prima mais utilizada na União Europeia, representando 66% da produção. O óleo de palma também possui uma participação significativa no cenário europeu, com 14% de uso em Portugal e 8% na União Europeia.

Já foram identificadas mais de 350 espécies de plantas no mundo inteiro que possuem potencial para serem utilizadas na produção de biodiesel. Porém, nem todas essas espécies são transformadas em produtos que atendam às especificações requeridas para o biodiesel. Alguns desses produtos podem ter baixa estabilidade à oxidação, tornando o armazenamento do biodiesel mais complicado e comprometendo o seu uso em motores a diesel, e alta viscosidade, como são exemplo os ésteres produzidos pelo óleo de mamona, que possuem viscosidade superior ao limite estabelecido na especificação do motor [10].

A maioria dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel é comestível, o que leva a um aumento do preço do biodiesel, uma vez que há competição com o mercado alimentar. Assim, esses óleos podem ser substituídos por óleos vegetais não comestíveis, como o óleo de algodão, e microalgas, devido à sua disponibilidade e baixo custo, sendo uma boa alternativa. As gorduras animais, como a gordura de bovinos, suínos, aves e peixes, também são uma boa opção, mas antes devem passar por um pré-tratamento uma vez que são matérias-primas sólidas [11].

Cada uma dessas matérias-primas possui um conteúdo em óleo que realmente é utilizado na produção de biodiesel e um rendimento por área de cultivo [12]. A Tabela 2 apresenta esses parâmetros para as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. Comparando esses óleos, percebe-se que o óleo de palma é o que permite obter maior rendimento dentre as matérias-primas comestíveis, com um valor de 5950 L/ha/ano, além de possuir um bom conteúdo de óleo, entre 30% e 60%. O óleo de colza, o mais utilizado na Europa, também possui um bom rendimento (1190 L/ha/ano) e conteúdo de óleo (38% a 46%), quando comparado com as outras matérias-primas. Já em relação ao óleo de soja, o mais utilizado em Portugal e no Brasil, verifica-se que possui rendimento e conteúdo de óleo relativamente baixos, apresentando valores de 446 L/ha/ano e 15-20%, respectivamente. Percebe-se que o maior rendimento de óleo é proveniente das microalgas, maior que 50000 L/ha/ano.

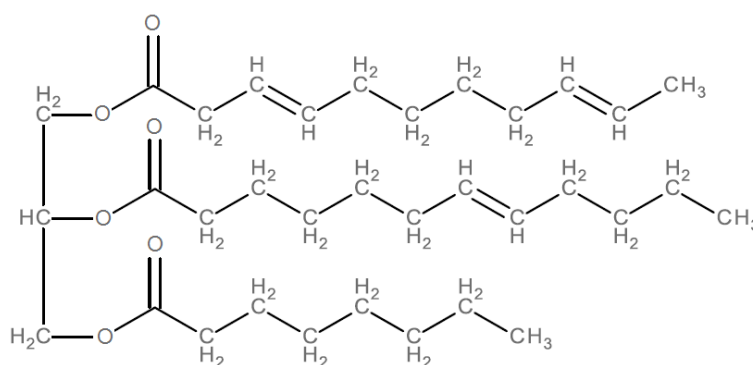
Os óleos e gorduras utilizados para a obtenção de biodiesel são compostos principalmente de ésteres chamados triglicerídeos, cuja estrutura é apresentada na Figura

9. Percebe-se que o triglicerídeo pode ser composto por diferentes ácidos gordos, com tamanhos de cadeia e números de ligações duplas variados [13].

**Tabela 2 – Conteúdo e rendimento de óleo para diversas matérias-primas.**

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

Fonte: GOES, 2018 [12].



**Figura 9 – Exemplo da estrutura de um triglicerídeo.**

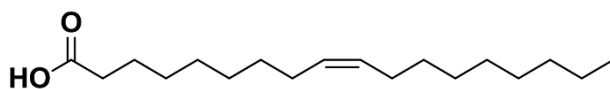
Fonte: Adaptado de HYKKERUD, 2014 [13].

A Tabela 3 apresenta o teor de ácidos gordos mais comuns em vários óleos vegetais. Verifica-se que os ácidos gordos que estão presentes em maior percentagem nesses óleos são o ácido linoleico e o ácido oleico, sendo este último uma das matérias-primas a serem utilizadas neste trabalho para a produção de biodiesel. A estrutura do ácido oleico é apresentada na Figura 10 [14]. Verifica-se na tabela que o óleo de linhaça é composto principalmente por ácido linolénico, diferente da maioria. O óleo de palma também é uma exceção, e é composto em maior parte por ácido oleico e palmítico.

**Tabela 3 – Conteúdo de ácidos gordos de alguns óleos vegetais.**

Óleos	Ácidos Gordos (%)				
	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Canola	4,1	1,8	60,9	21,0	8,8
Milho	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2
Algodão	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7
Linhaça	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6
Azeite	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6
Soja	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8
Mamona	1,5	0,5	5,0	4,0	0,5
Palma	39,0	5,0	45,0	9,0	-
Girassol	6,0	4,0	42,0	47,0	1,0

Fonte: Adaptado de MORAES, 2015 [14].



**Figura 10 – Estrutura do ácido oleico.**

Fonte: Adaptado de MORAES, 2015 [14].

O rápido aumento da produção global de biocombustível levanta uma série de preocupações importantes em relação aos biocombustíveis de primeira geração, que são aqueles provenientes de grãos e óleos vegetais ou gorduras animais, produzidos usando uma tecnologia convencional. Algumas preocupações como as mudanças climáticas, os efeitos no meio ambiente e a competição com o mercado alimentar mostram o potencial dos biocombustíveis de segunda geração, que também podem trazer benefícios como o

tratamento de resíduos [15]. Esses combustíveis são produzidos a partir de técnicas diferentes das convencionais, utilizando diferentes fontes de biomassa vegetal, preferencialmente a partir de matérias-primas que não são utilizadas na alimentação humana [16].

Boa parte do custo do biodiesel deve-se ao alto valor da matéria-prima, representando cerca de 70% a 95% do preço total. A utilização do óleo de cozinha usado é uma alternativa para aumentar a viabilidade econômica do biodiesel frente ao diesel de origem fóssil, pois é uma matéria-prima disponível a um preço bem mais baixo ou, até por vezes, sem custo associado. Entretanto, durante a fritura, o óleo está sujeito a sofrer várias reações químicas, como polimerização, hidrólise e oxidação, uma vez que está exposto à luz, calor e oxigênio. Como resultado dessas reações, diferentes compostos químicos são formados, como dímeros, polímeros, triglicerídeos oxidados, diglicerídeos e ácidos gordos [2].

Quando o óleo de cozinha usado é utilizado como matéria-prima para obtenção de biodiesel, os ácidos gordos devem ser convertidos em ésteres metílicos de ácidos gordos por esterificação com metanol, a fim de obter uma conversão razoável. Nesse processo é utilizado um catalisador ácido, que geralmente é altamente corrosivo e não é fácil de ser recuperado para posterior reutilização. Nesse sentido existe a necessidade de encontrar um catalisador alternativo que possua alta atividade catalítica, melhorando a conversão da reação e evitando demais deficiências. Os líquidos iônicos são uma alternativa promissora para a solução desse problema e este tema será apresentado posteriormente [2].

## **2.4 Produção**

O uso do óleo vegetal como combustível diesel foi proposto no início do século XX, tendo sido utilizado algumas vezes, mas principalmente em situações emergenciais. Nessa época, os pesquisadores chegaram à conclusão de que o uso dos óleos vegetais nos motores a diesel era promissor, uma vez que estes óleos possuem um poder calorífico comparável ao do diesel, valor apresentado mais a frente na seção 2.5. Porém, surgiram alguns problemas no motor, principalmente devido à alta viscosidade dos óleos [17].

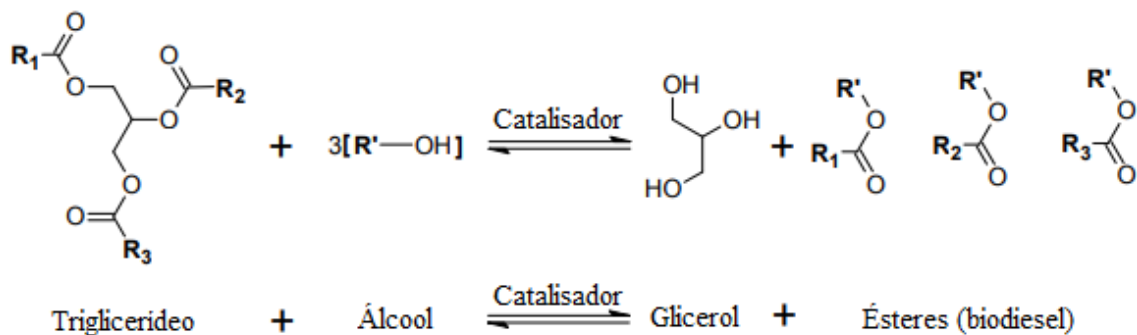
Para tentar diminuir a viscosidade dos óleos vegetais e utilizá-los como substitutos do diesel fóssil, foram consideradas diferentes abordagens. Uma delas é a formação de microemulsões utilizando o óleo diluído com solventes, reduzindo a viscosidade e melhorando algumas características de ignição; porém esse processo pode fazer com que o motor tenha problemas de desempenho. Outra abordagem estudada foi a pirólise de óleo vegetal, porém constatou-se que esse processo tende a produzir mais biogasolina do que biodiesel [17].

Dentre as diferentes abordagens, os melhores métodos para a obtenção de biodiesel são as reações de transesterificação e esterificação, uma vez que os produtos obtidos, os ésteres alquílicos de ácidos gordos, possuem características semelhantes às do diesel. Além disso, não é necessário que o motor a diesel seja modificado [17]. Vários tipos de álcoois podem ser usados nessas reações. Porém, os mais utilizados são o metanol e o etanol, sendo que o metanol possui menor custo e maior disponibilidade industrial, portanto é usado mais frequentemente [18].

#### 2.4.1 Transesterificação

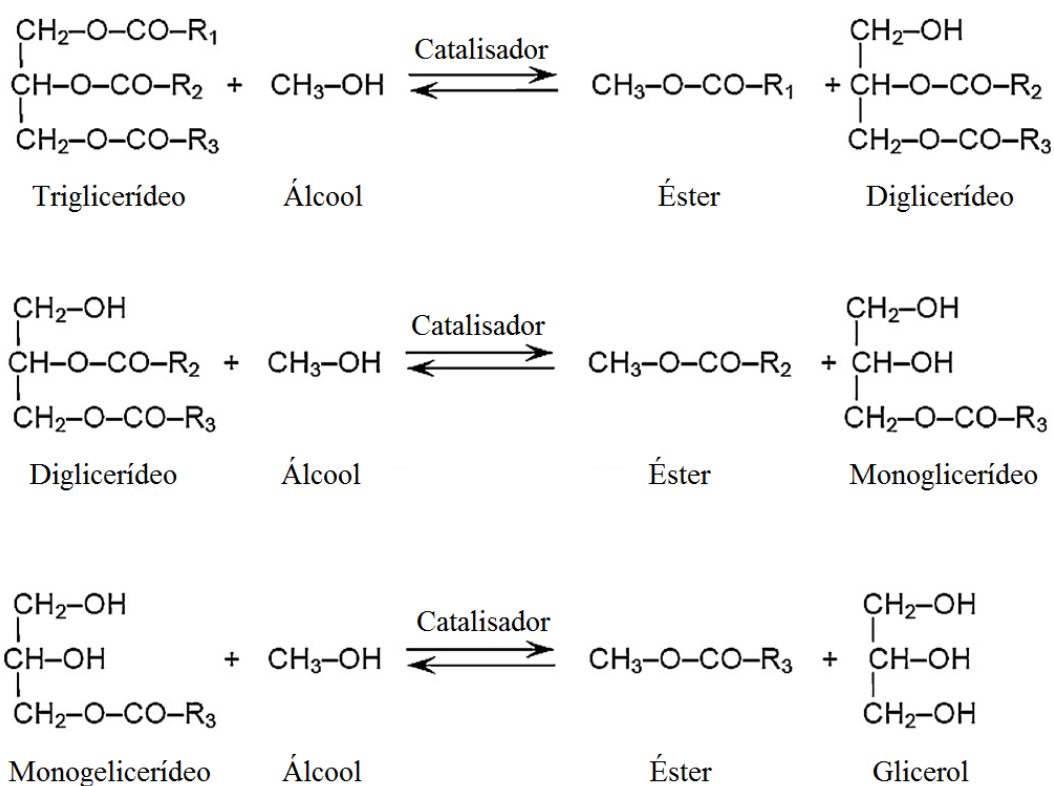
A transesterificação de gorduras animais, óleos vegetais ou óleos residuais é o principal método utilizado para a obtenção do biodiesel devido à sua simplicidade. Essa técnica envolve a reação entre triglicerídeos e álcool, geralmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador, resultando na formação de ésteres (biodiesel) e um subproduto, a glicerina. Pela estequiometria, é preciso três moles de álcool para um mole de triglicerídeo, gerando um mole de glicerol e três moles de ésteres [19]. Normalmente, esse processo é realizado com o uso de catalisadores básicos, pois a reação é significativamente mais lenta com o uso de um catalisador ácido e requer temperaturas relativamente elevadas para obter uma elevada conversão da reação [18]. Na Figura 11 apresenta-se um esquema representativo da reação de transesterificação.

A reação ocorre em três etapas. A primeira destas é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, em seguida estes são convertidos em monoglicerídeos, e, por fim, há a conversão dos monoglicerídeos em glicerol, formando-se um éster de cada glicerídeo em cada etapa da reação, conforme representado na Figura 12 [18].



**Figura 11 – Reação de transesterificação.**

Fonte: Adaptado de BYNES, 2012 [20].



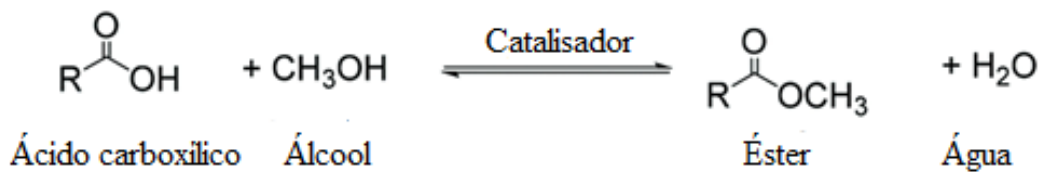
**Figura 12 – Etapas da reação de transesterificação.**

Fonte: Adaptado de BORGES e DÍAZ, 2012 [18].

#### 2.4.2 Esterificação

A reação de esterificação é utilizada com matérias-primas que contêm um elevado teor de ácidos gordos livres. A reação ocorre entre esses ácidos gordos livres e um álcool

na presença de um catalisador ácido, formando ésteres (biodiesel) e água [21], conforme pode ser visualizado na Figura 13.



**Figura 13 – Reação de esterificação.**

Fonte: Adaptado de OMBERG, 2015 [21].

A presença do catalisador ácido é importante para que o carbono carbonílico fique mais eletrofílico e possa sofrer um ataque nucleofílico pelo álcool, e para a protonação do grupo hidroxilo presente na água [22].

## 2.5 Propriedades

As propriedades do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a sua produção, mas normalmente não há uma grande variação. Na Tabela 4 apresenta-se a comparação de algumas das principais propriedades do biodiesel com as do diesel fóssil [12]. Verifica-se que a viscosidade do biodiesel pode ser bem maior do que a do diesel, assim como o ponto de fulgor, este último caracterizando o biodiesel como sendo mais fácil de transportar [7].

**Tabela 4 – Propriedades mais comuns do diesel e biodiesel.**

Propriedade	Unidade	Diesel	Biodiesel
Massa volúmica (a 15 °C)	g/cm <sup>3</sup>	0,838 – 0,872	0,852 – 0,922
Viscosidade cinética (a 40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	2,5 – 5,7	2,2 – 17,14
Ponto de fulgor	°C	50 – 98	70 – 241
Número de cetano	-	45 – 55	37,55 – 76,74
Poder calorífico	MJ/kg	42 – 45,9	34,4 – 45,2

Fonte: GOES, 2018 [12].

A norma EN 14214/2003 [23] é utilizada para verificar a qualidade do biodiesel produzido. Esta norma estabelece procedimentos que asseguram que o combustível produzido tenha propriedades semelhantes ao óleo diesel, tendo o mesmo desempenho no motor [7]. Essas propriedades e seus limites são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Especificações para o biodiesel de acordo com a EN 14214.**

Propriedade	Unidade	EN 14214	
		Limites	Métodos de teste
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	3,5 – 5,0	EN ISO 3104
Massa volúmica (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	860 – 900	EN ISO 3675
Teor de éster	% massa	mín 96,5	EN 14106
Número de cetano	-	mín 51	EN ISO 5165
Ponto de fulgor	°C	mín 120	ISO/CD 3679
Teor de água	% volume	máx 500	EN ISO 12937
Cinzas sulfatadas	% massa	máx 0,02	ISO 3987
Corrosão de cobre	grau	nº 1	EN ISO 2160
Índice de acidez	mg KOH/g	máx 0,5	EN 14104
Glicerol livre	% massa	máx 0,02	EN 14105
Glicerol total	% massa	máx 0,25	EN 14105
Teor de fósforo	% massa	máx 10	EN 14107
Número de iodo	-	máx 120	EN 14111
Estabilidade oxidativa (110 °C)	h	mín 6	EN 14112
Monogliceróis	% massa	máx 0,8	EN 14105
Digliceróis	% massa	máx 0,2	EN 14105
Trigliceróis	% massa	máx 0,2	EN 14105
Metanol	% massa	máx 0,2	EN 14110
Alto poder calorífico	MJ/kg	N/S	N/S
Baixo poder calorífico	MJ/kg	N/S	N/S
Teor de oxigénio	%	N/S	N/S

Fonte: Adaptado de AKHTAR, 2011 [7].

Algumas das propriedades apresentadas são explicadas brevemente abaixo [7,13]:

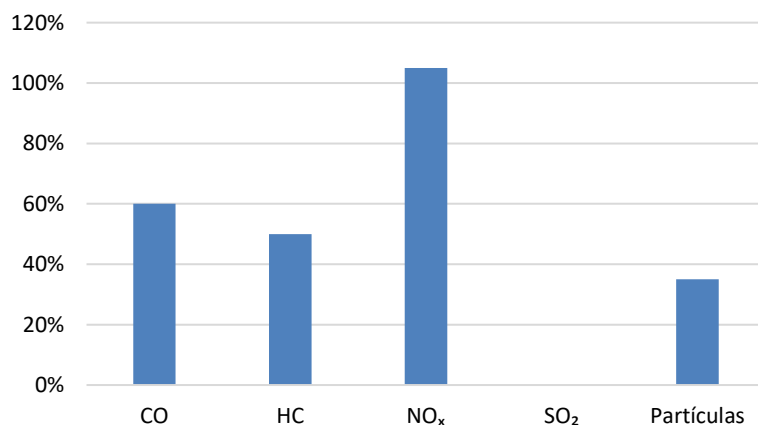
- Viscosidade cinemática: é a resistência ao fluxo de um fluido, sendo uma especificação básica para injetores de combustível usados nos motores a diesel;
- Número de cetano: como dito anteriormente, é uma medida de desempenho de ignição e raramente é um problema no biodiesel;
- Ponto de fulgor: é um teste que determina o mais baixo valor de temperatura a qual os vapores da amostra se inflamam na aplicação de uma fonte de ignição sob certas condições. É importante para a produção de biodiesel, pois mede o álcool residual no combustível e determina a sua classificação em relação à inflamabilidade;
- Água e sedimentos: indica a limpeza de um combustível, medindo o volume de água livre e quantidade de partículas de sedimentos;
- Cinza sulfatada: é o resíduo remanescente após o combustível ser carbonizado, indicando a quantidade de metais residuais provenientes do catalisador utilizado para a produção do biodiesel;
- Enxofre: determina a quantidade do enxofre total no combustível. Apesar de não ser comum no biodiesel, esse teste é um indicador de contaminação de material proteico, de material proveniente do catalisador e/ou de material de neutralização decorrente do processo de produção;
- Corrosão de cobre: monitora a presença de ácidos no combustível através da detecção da corrosão de uma tira de cobre. Em um biodiesel o mais provável seria a presença de ácidos gordos livres;
- Índice de acidez: é a quantidade de base necessária para titular a amostra do combustível. Também é uma medida que monitora a presença de ácidos;
- Glicerol livre: é resultante da separação incompleta dos produtos da reação de transesterificação, podendo ser devido a uma lavagem não eficaz;
- Glicerol total: é a soma do glicerol livre e ligado, podendo indicar reações de esterificação incompletas.

## **2.6 Vantagens e desvantagens**

O biodiesel possui a vantagem de emitir menos poluentes do que o diesel tradicional, uma vez que a sua combustão origina uma menor quantidade de monóxido

de carbono, menos matéria particulada e menos hidrocarbonetos não queimados. Além disso, é um combustível não tóxico, biodegradável e obtido a partir de fontes renováveis. Seu manuseio, transporte e armazenamento é mais seguro do que quando comparado ao diesel comum, pois possui menor volatilidade e toxicidade. O biodiesel também assegura uma maior lubrificação do motor, diminuindo o seu desgaste. Por fim, é um combustível que fornece uma alternativa para reduzir o uso de combustíveis fósseis [13, 15].

A Figura 14 compara as emissões gasosas tóxicas produzidas pela combustão de biodiesel em um motor de combustão interna com as emissões gasosas do diesel. Sendo que o valor 100% é considerado o nível de emissão do diesel. A Tabela 6 fornece os valores dessas emissões para o diesel.



**Figura 14 – Emissões gasosas de combustão de biodiesel em um motor de combustão interna, sendo considerado o valor de 100% como o nível de emissão do motor diesel.**

Fonte: Adaptado de CORONADO *et al.*, 2009 [24].

**Tabela 6 – Emissões gasosas de combustão de diesel em um motor de combustão interna.**

Componente	Conteúdo máximo por volume (%)
Monóxido de carbono (CO)	0,01 – 0,5
Hidrocarbonetos (HC)	0,009 – 0,5
Óxidos de nitrogénio (NO <sub>x</sub> )	0,001 – 0,4
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	0 – 0,03
Partículas (g/m <sup>3</sup> )	0,01 – 1,1

Fonte: Adaptado de CORONADO *et al.*, 2009 [24].

Comparando as fichas técnicas de um biodiesel e de um diesel, é possível verificar quais os valores de pressão de vapor de ambos combustíveis: para o biodiesel tem-se um valor menor que 2 mmHg, enquanto o diesel possui pressão de vapor de 3,04 mmHg, sendo, portanto, mais volátil [25, 26].

Uma das desvantagens mais significativas são as matérias-primas utilizadas para a sua produção que competem com o mercado de alimentação. Em relação à emissão de poluentes, o biodiesel emite maior quantidade de óxido de nitrogênio. Em comparação com o diesel fóssil, o biodiesel possui menor poder calorífico e uma maior viscosidade, ambos os parâmetros apresentados anteriormente na Tabela 4, o que pode causar problemas em clima frio, e que geralmente são resolvidos pela incorporação de aditivos que baixam o ponto de congelamento do combustível. Além disso, o biodiesel é capaz de absorver maior quantidade de água, o que pode diminuir a vida útil do motor devido à corrosão e crescimento microbiano [13, 15].

### 3. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são definidos como sendo sais orgânicos compostos por aniões e catiões que à temperatura ambiente são líquidos, com ponto de fusão inferior a 100 °C, diferente dos sais inorgânicos simples, que apresentam elevados pontos de fusão [27]. Os seus iões são relativamente grandes e apresentam um empacotamento difícil. Assim, esses compostos podem ser fluidos mesmo em temperaturas tão baixas como -96 °C. Esses líquidos possuem cargas deslocalizadas, porém a atração iônica garante que esses compostos tenham uma pressão de vapor quase nula, ou seja, não há emissão de compostos orgânicos voláteis durante a sua utilização. Além disso, possuem as seguintes características: baixa viscosidade, alta atividade catalítica, não são inflamáveis, potencial de reciclabilidade e são facilmente manipulados [28].

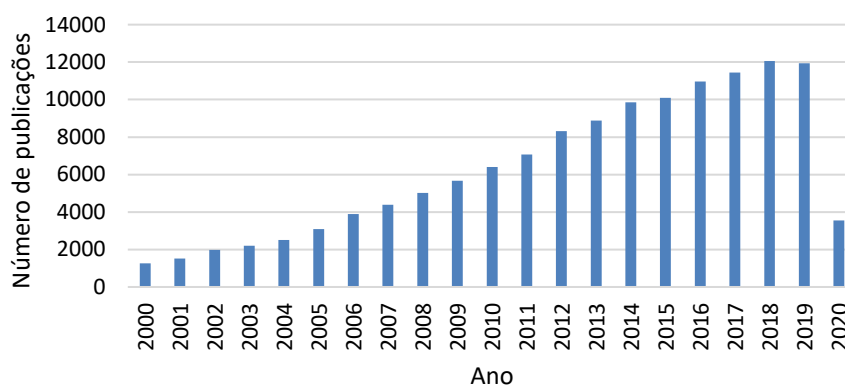
O primeiro líquido iônico descoberto foi o nitrato de etanolamônio, relatado em 1888 por Gabriel, que tem um ponto de fusão de 52-55 °C. Sendo que o primeiro líquido iônico verdadeiramente à temperatura ambiente foi sintetizado em 1914 por Paul Walden, o composto nitrato de etilamônio  $[\text{NH}_3\text{Et}]\text{NO}_3$  com ponto de fusão de 12 °C [27]. Paul Walden procurava encontrar sais fundidos que fossem líquidos à temperatura de funcionamento do seu equipamento, sem que este precisasse de adaptações especiais. O seu interesse nesses sais era na relação entre o tamanho molecular e a condutividade elétrica [29]. A partir da década de setenta, esses líquidos passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alcilação e alquilação de olefinas, e também como solventes para diversas reações. No início da década de oitenta um novo líquido iônico foi introduzido; um composto obtido pela reação do 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio que permitia muitas aplicações diferentes, como por exemplo na área da eletroquímica e sendo utilizado como catalisador ácido. Isso despertou um interesse ainda maior para essa área [30].

Na década de noventa, foram obtidos compostos com excelentes resultados em relação à atividade e seletividade dos sistemas, além de possibilitarem uma fácil separação entre as fases orgânicas, em que se encontram os produtos da reação, e as fases iônicas, em que o catalisador é retido. No final do século passado, a produção de líquidos iônicos difundiu-se de uma maneira muito ampla, devido ao forte impulso que recebeu

[30]. Um dos pontos de interesse foi a aplicação desses compostos como catalisadores na produção de biodiesel.

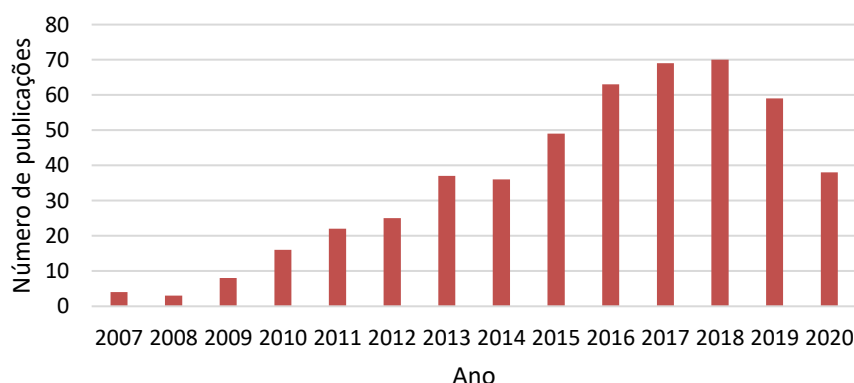
Ao realizar uma busca com o tema “*ionic liquids*” no site *Web of Science* é possível verificar como o assunto tem adquirido cada vez mais interesse por parte da comunidade científica ao longo dos anos. Os dados foram obtidos desde 2000 até 2020, apesar de existirem publicações desde 1900, e são apresentados na Figura 15. Os resultados apresentados representam os dados obtidos até o dia 6 de maio de 2020.

Realizando uma busca semelhante, porém com o tema “*ionic liquids for biodiesel production*”, percebe-se que esse é um assunto novo, com a primeira publicação em 2007. E, nos últimos anos teve um significativo aumento, como visualizado na Figura 16.



**Figura 15 – Trabalhos publicados sobre o tema “*ionic liquids*” no site *Web of Science*; consulta realizada em 6 de maio de 2020.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 16 – Trabalhos publicados com o tema “*ionic liquids for biodiesel production*” no site *Web of Science*; consulta realizada em 6 de maio de 2020.**

Fonte: Autoria própria.

### 3.1 Classificação dos líquidos iônicos

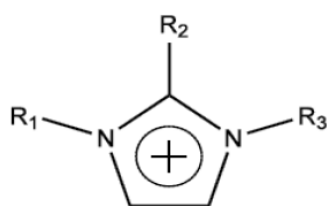
Os líquidos iônicos são, geralmente, classificados com base na sua estrutura química. É uma classificação difícil, pois o número e a variedade dos compostos são muito elevados. Os líquidos iônicos são geralmente classificados como próticos e apróticos, uma classificação baseada na já bem estabelecida divisão entre solventes doadores (próticos) e não doadores de prótons (apróticos) [31].

Os líquidos iônicos classificados como apróticos são caracterizados pela baixa capacidade em doar elétrons e tendem a ter grandes momentos dipolares, ou seja, separação das cargas positivas e negativas dentro da mesma molécula. Esses compostos são considerados como líquidos iônicos clássicos e são os mais estudados atualmente; porém são bastante caros. Já os líquidos iônicos próticos possuem uma boa capacidade em doar elétrons e também formam ligações por pontes de hidrogênio. Eles apresentam sítios com elétrons não compartilhados e são formados por transferência de prótons de uma combinação equimolar de um ácido de Brønsted e uma base de Brønsted. O grupo amino, presente em muitos líquidos iônicos, torna o líquido iônico mais barato, com maior facilidade de síntese e com a característica de não gerar subprodutos [19, 31].

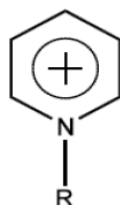
Em relação à estrutura, os líquidos iônicos apróticos são compostos por catiões orgânicos com grande volume, como o imidazólio e pirazólio com substituintes alquílicos de cadeia longa, e uma larga variedade de aniões. Esse tipo de líquidos iônicos apresenta maior toxicidade e menor biodegradabilidade quando comparado com os líquidos iônicos próticos. Estes são baseados em ácidos orgânicos como fornecedores de aniões e aminas substituídas como catiões [19]. Os líquidos iônicos do tipo ácido de Brønsted podem ser próticos ou apróticos, dependendo se o próton disponível está no catião ou no anião, respectivamente [27].

A Figura 17 apresenta as famílias de catiões e aniões mais utilizadas na síntese de líquidos iônicos. Nela é possível ver dois catiões orgânicos de grande volume, imidazólio e piridínio, além de um catião com o grupo amino e um com a presença de fósforo, ambos com volume menor que os dois anteriores. Os aniões apresentados possuem diferentes grupos, e é possível perceber que também possuem diferentes volumes.

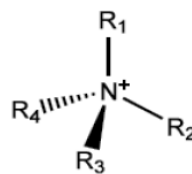
### Catiões



Imidazólio



Piridínio

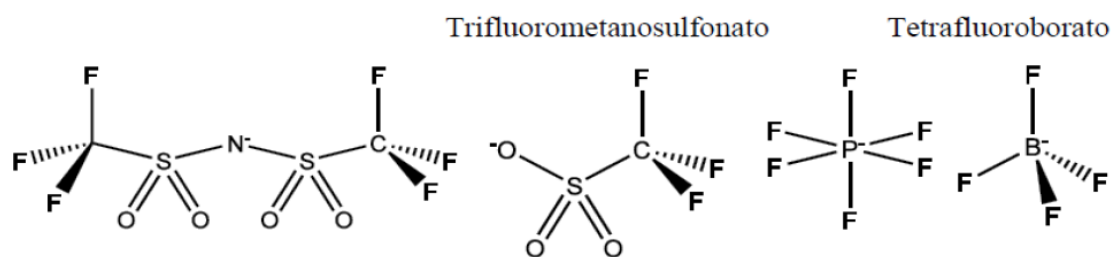


Amônio



Fosfônio

### Aniões



*bis*(trifluorometanosulfonyl)imida

Hexafluorofosfato

**Figura 17 – Principais famílias de catiões e aniões utilizadas na produção de líquidos iônicos.**

Fonte: Adaptado de BESSA, 2015 [19].

## 3.2 Propriedades dos líquidos iônicos

As principais propriedades dos líquidos iônicos são a baixa volatilidade, caracterizando-os como pouco ou não tóxicos e menos nocivos ao meio ambiente, podem ser reciclados, podem ter comportamentos diferentes em relação à miscibilidade quando usados com água e outros solventes, podem ser encontrados no estado líquido mesmo em temperaturas abaixo de 100 °C e permitem que os produtos de uma reação sejam separados mais facilmente no final da mesma [32].

O ponto de fusão dos líquidos iônicos depende da sua composição e estrutura. Quanto maior o catião e maior a simetria da estrutura molecular menor é o seu ponto de fusão. Já quando o aumento é no tamanho do anião maior é o ponto de fusão. A toxicidade dos líquidos iônicos também depende da sua composição. Em geral, os LIs da família imidazólio possuem uma toxicidade mais baixa do que aqueles sintetizados a partir de fosfônio e amônio [12].

Em relação à viscosidade, os líquidos iônicos possuem um valor mais elevado do que os solventes comuns, mas depende do tipo de interação química que ocorre entre os

iões, e pode interferir na agitação da mistura e nas atividades de extração. No que respeita à massa volúmica, normalmente são mais densos que a água e solventes orgânicos. Essa propriedade depende do tamanho do catião e do tamanho da cadeia ligada no anião [32].

Para a maioria das aplicações dos líquidos iónicos é desejável que eles possuam baixa viscosidade e, em alguns casos, alta condutividade iónica. Essas duas propriedades frequentemente são refletidas na temperatura de transição vítrea, com valores baixos levando a propriedades favoráveis. Em relação à estabilidade térmica dos líquidos iónicos, ela é melhorada quando usados aniões com poucas interações com outros iões ou por aniões inorgânicos [27].

A Tabela 7 apresenta algumas propriedades de alguns líquidos iónicos práticos, entre eles o nitrato de etilamónio, um dos primeiros LIs relatados na literatura, e o hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio, utilizado neste trabalho. Os outros LIs apresentados foram escolhidos por questões de comparação, por apresentar o mesmo anião ou catião. São apresentadas as seguintes propriedades: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de decomposição ( $T_d$ ), massa volúmica, viscosidade e condutividade.

**Tabela 7 – Propriedades de alguns líquidos iónicos práticos.**

<b>Líquido iónico</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b>Massa volúmica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade (cP)</b>	<b>Condutividade (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>
[NH <sub>3</sub> Et]NO <sub>3</sub>	-91,5	9	240	1,216	32	26,9
[NH <sub>3</sub> Et][HSO <sub>4</sub> ]	-96,4	40	-	1,438	128	4,4
[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	-99	-	320	-	-	6,5
[HMIM][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	57	137	164	-	-	5,5×10 <sup>-5</sup>
[NMP][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	-46	-	249	-	-	-

Fonte: Adaptado de GREAVES e DRUMMOND, 2008 [27].

É possível verificar que algumas propriedades variam significativamente com a mudança do catião ou anião, como exemplo a mudança do catião [HMIM] pelo [NMP] que faz com que a  $T_g$  seja bem menor. Em relação à temperatura de fusão, todas estão abaixo ou bem próximas de 100 °C, caracterizando esses compostos como líquidos iónicos e não apenas sais fundidos. E as temperaturas de decomposição são, no geral,

bastante elevadas. As massas volúmicas apresentadas são maiores que a da água e os valores de viscosidade são relativamente baixos, uma vez que Greaves e Drummond, 2008 [27], relataram valores até maiores que 1000 cP para líquidos iônicos próticos. Os valores de condutividade variam bastante dependendo do tipo de líquido iônico.

### **3.3 Líquidos iônicos na produção de biodiesel**

A maioria dos líquidos iônicos utilizados para produzir biodiesel é do tipo ácido de Brønsted, apesar de líquidos iônicos básicos também já terem sido utilizados. Esse tipo de líquido iônico é preferido porque pode ser usado para o processo de transesterificação utilizando uma matéria-prima com alto teor de ácidos gordos livres, evitando o problema relacionado com a formação de sabão que pode ocorrer com catalisadores básicos [33].

Os líquidos iônicos são capazes de converter diferentes tipos de matéria-prima em biodiesel, sendo necessárias temperaturas de reação moderadas para obter um rendimento de biodiesel consideravelmente alto. Os líquidos iônicos geralmente são sintetizados antes do processo de conversão de biodiesel e caracterizados para verificar se possuem as propriedades que são necessárias. A síntese de líquido iônico a partir de métodos de aquecimento consome muito tempo e requer uma temperatura relativamente alta. Isso pode ser resolvido com a utilização de irradiação por microondas, permitindo uma preparação em menor tempo e em condições livres de solvente. Para caracterizar o líquido iônico obtido são utilizados alguns métodos: espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear, análise por termogravimetria e espectrometria de massa de ionização por eletropulverização [33].

Na Tabela 8 comparam-se alguns dos estudos mais recentes e relevantes para este trabalho que utilizam diferentes líquidos iônicos como catalisadores na síntese de biodiesel. Percebe-se que para cada reação foram utilizadas matérias-primas distintas e diferentes parâmetros de tempo, temperatura, razão óleo/álcool e dosagem de catalisador. Também é apresentado o rendimento da produção de biodiesel em termos de conteúdo de FAMES presentes nas amostras de biodiesel obtidas e indicado se o líquido iônico foi reciclado e, caso tenha sido, por quantos ciclos de reação. Abaixo da referida tabela os estudos são apresentados mais detalhadamente, resumindo as principais conclusões que os autores obtiveram.

**Tabela 8 – Líquidos iônicos utilizados como catalisadores na síntese de biodiesel.**

Catalisador	Matéria-prima	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Razão molar óleo/metanol	Dosagem de catalisador (% m/m)	Conteúdo de FAMES (%)	Nº de ciclos de recuperação	Referências
[TazprSO <sub>3</sub> H][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	Óleo de palma	2,5	120	1:18	4	99,8	-	[34]
[β-CD-6-Im-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -HSO <sub>3</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	3	130	1:10	3	94,7	5	[35]
[BMIM][FeCl <sub>4</sub> ]	Óleo vegetal usado	8	55	1:9	10	97,0	-	[36]
[BH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> MIM][HSO <sub>4</sub> ]	Óleo usado	6	140	1:8	10	94,9	5	[37]
[BH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> MIM][HSO <sub>4</sub> ]	Óleo de palma	6,43	108	1:11	9,17	99,6	6	[38]
[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	Ácido oleico	5	65	1:10	10	58,9	-	[32]
[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	OAU incorporado com AO	8	65	1:20	10	37,6	5	[39]
[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	Óleo de rícino	4	77	1:6	12	89,8	4	[40]
[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	Ácido oleico	8	110	1:14	15	90,0	-	[41]
[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	OAU incorporado com AO	8	90	1:20	10	36,5	5	[12]

Fonte: Autoria própria

Li *et al.*, 2018 [34], sintetizaram líquidos iônicos baseados em triazólio para a transesterificação do óleo de palma com metanol para produzir biodiesel, com a justificativa de que esses líquidos iônicos possuem melhor estabilidade térmica e maior atividade catalítica do que os baseados em imidazólio. Dentre os líquidos iônicos estudados, o trifluorometanossulfonato de 1-(3-sulfopropil)-4-butil-1,2,4-triazólio ([TazprSO<sub>3</sub>H][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]) apresentou melhor atividade catalítica, tendo sido escolhido para o estudo. Diversos parâmetros de reação foram estudados, e as condições otimizadas foram: tempo de reação de 150 minutos, temperatura de 120 °C, razão molar óleo/metanol de 1:18, 4 % (m/m) de catalisador e velocidade de agitação de 400 rpm, obtendo um conteúdo de FAMES de 99,8%. Além disso, os autores também estudaram a cinética da reação, sendo encontrada uma energia de ativação de 86,5 kJ.mol<sup>-1</sup> para uma cinética de primeira ordem.

Chang e Zhou, 2018 [35], sintetizaram um líquido iônico ácido suportado em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnético, o [β-CD-6-Im-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-HSO<sub>3</sub>][HSO<sub>4</sub>]-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para ser utilizado na síntese de biodiesel utilizando o óleo de pinhão-manso como matéria-prima, juntamente com o metanol. Os investigadores estudaram várias condições de reação, sendo elas: temperatura, tempo de reação, razão molar óleo/metanol e quantidade de catalisador. O melhor conteúdo de FAMES do produto obtido foi de 94,7%, com as seguintes condições: temperatura 130 °C, tempo de reação 3 h, razão molar óleo/metanol de 1:10 e 3% (m/m) de catalisador. Além disso, o líquido iônico foi recuperado e reutilizado, e após cinco ciclos de reação verificou-se que atividade do catalisador não diminuiu significativamente.

Yassin *et al.*, 2015 [36], preparam diferentes líquidos iônicos modificados a partir do catião imidazólio e de cloretos metálicos para serem usados na síntese de biodiesel, juntamente com metanol e utilizando óleo usado como matéria-prima. O melhor rendimento obtido, em termos de conteúdo de FAMES, foi de 97,0%, utilizando o líquido iônico [BMIM][FeCl<sub>4</sub>], temperatura de 55 °C, tempo de reação de 8 horas, razão molar óleo/metanol de 1:9 e 10% (m/m) de catalisador.

Hu *et al.*, 2017 [37], utilizaram o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-sulfobutil-3-metilimidazólio ([BHSO<sub>3</sub>MIM][HSO<sub>4</sub>]) como catalisador na produção de biodiesel utilizando um óleo usado pré-tratado e metanol. Foram estudados os efeitos da razão molar óleo/metanol, quantidade de catalisador, temperatura da reação e quantidade de

ácidos gordos livres presentes na amostra de óleo usado no rendimento da reação. As melhores condições de reação foram tempo de 6 horas, temperatura de 140 °C, razão molar óleo/metanol de 1:8 e 10% (m/m) de catalisador, utilizando um óleo usado com 72% de ácidos gordos livres e obtendo um conteúdo de FAMES de 94,9%. Além disso, após cinco ciclos de uso o líquido iônico ainda retinha cerca de 97% de sua atividade catalítica original, e o rendimento da reação continuou praticamente constante, acima de 92%. Em relação à percentagem de ácidos gordos livres presentes na matéria-prima, verificou-se que quanto maior esse valor maior é o rendimento da reação.

Ding *et al.*, 2018 [38], sintetizaram três líquidos iônicos ácidos constituídos pelo cátion imidazólio para serem empregados na produção de biodiesel a partir de óleo de palma sob irradiação de microondas. O líquido iônico [BHSO<sub>3</sub>MIM][HSO<sub>4</sub>] foi o escolhido por apresentar maior atividade catalítica. Várias condições experimentais foram investigadas e otimizadas utilizando uma metodologia de superfície de resposta. As condições otimizadas que obtiveram o melhor conteúdo de FAMES, 99,6%, foram: razão molar óleo/metanol de 1:11, 9,17% (m/m) de líquido iônico, tempo de 6,43 horas e potência de microondas de 168 W (correspondente a 108 °C). A cinética da reação também foi estudada, sendo encontrada uma energia de ativação de 56,1 kJ.mol<sup>-1</sup> para uma cinética de primeira ordem. O catalisador foi reutilizado por seis ciclos e ao final do último o rendimento da reação foi de 87,7%, mostrando um ótimo desempenho operacional.

Meireles, 2018 [32], estudou a aplicação do líquido iônico metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][MeSO<sub>4</sub>]) como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel. Ao estudar diferentes tempos de reação, a maior conversão da reação, em termos de redução da acidez, encontrada foi de 92,4%, com as seguintes condições experimentais: tempo de reação de 8 horas, 10% (m/m) de catalisador, razão molar ácido oleico/metanol de 1:10 e temperatura de 65 °C. O maior conteúdo de FAMES, 58,9%, foi obtido quando o tempo de reação foi de 5 horas, mantendo as outras condições. Foi estudada também a variação da razão molar ácido oleico/metanol, a cinética da reação, em que a energia de ativação foi estimada em 57,9 kJ.mol<sup>-1</sup> considerando uma cinética de segunda ordem, e diferentes formas de recuperação do líquido iônico, sendo que a lavagem com água foi o processo mais eficiente.

Baú, 2019 [39], estudou a influência da aplicação do líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] como catalisador na produção de biodiesel a partir de um óleo simulado, composto por óleo alimentar usado incorporado com ácido oleico, e metanol. Os parâmetros de produção, razão molar óleo/metanol, percentagem de incorporação de ácido oleico e tempo de reação foram estudados aplicando uma metodologia de superfície de resposta, mantendo a temperatura de 65 °C e a dosagem de catalisador (10% m/m) constantes. As condições de reação otimizadas, que permitiram obter um conteúdo de FAMEs de 37,7%, são: 40% (m/m) de AO e 60% (m/m) de OAU, tempo de 8 horas e razão molar óleo/metanol de 1:20. Já a melhor conversão em termos de redução de acidez (88,4%), foi obtida com 20% (m/m) de AO e 80% (m/m) de OAU, mantendo os outros parâmetros. A investigadora estudou também a cinética da reação, que pode ser modelada por uma reação de terceira ordem com energia de ativação de 52,2 kJ.mol<sup>-1</sup>, e a recuperação do líquido iônico a partir da lavagem com água, sendo que após cinco ciclos de reação, a conversão caiu de 93,4% para 86,9% e o conteúdo de FAMEs diminuiu de 18,4% para 11,5%. Como conclusão, tem-se que o [BMIM][HSO<sub>4</sub>] não foi capaz de promover a reação de transesterificação, mas apresentou excelentes resultados como catalisador para a reação de esterificação.

Wei *et al.*, 2015 [40], compararam a eficiência de quatro catalisadores diferentes na produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de rícino com metanol. O hidróxido de sódio (NaOH) foi o que apresentou maior atividade catalítica, seguido pelo [HMIM][HSO<sub>4</sub>], que obteve um rendimento semelhante. Os outros catalisadores, hidróxido de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OH) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), apresentaram menor atividade catalítica. Assim, o estudo foi conduzido com o [HMIM][HSO<sub>4</sub>] devido às suas vantagens em relação ao catalisador convencional. A influência do tempo de reação, temperatura, razão molar óleo/metanol e dosagem do catalisador foram analisados, e as condições de reação foram otimizadas com uma metodologia de superfície de resposta. Eles concluíram que as condições ótimas eram temperatura de 77 °C, tempo de 4 horas, razão molar óleo/metanol de 1:6 e 12% (m/m) de catalisador, obtendo um conteúdo de FAMEs de 89,8%. O líquido iônico foi reciclado por quatro ciclos e o rendimento da reação caiu de 89,8% para 82,3%. Aumentado o número de ciclos, o LI se tornava turbido e a atividade catalítica diminuía notavelmente.

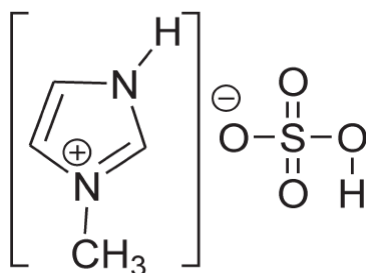
Roman, 2018 [41], comparou a atividade catalítica de cinco líquidos iônicos na esterificação do ácido oleico com metanol. O LI que apresentou maior conversão da reação, em termos de redução de acidez, foi o [HMIM][HSO<sub>4</sub>], que então foi escolhido para continuar o trabalho. A investigadora estudou diferentes condições de reação, a temperatura, tempo, razão molar ácido oleico/metanol e quantidade de catalisador, utilizando uma metodologia de superfície de resposta para estudar a influência desses parâmetros. Os parâmetros mais relevantes foram a razão molar entre os reagentes (ácido oleico/metanol) e a quantidade de catalisador. O melhor valor para a conversão em termos de redução de acidez da reação (95,9%) foi obtido nas seguintes condições ótimas: tempo de 8 horas, temperatura de 110 °C, razão molar ácido oleico/metanol de 1:15 e 15% (m/m) de catalisador. Para o melhor conteúdo de FAMES (90,0%), as condições ótimas foram razão molar ácido oleico/metanol de 1:14 e 15% (m/m) de catalisador, mantendo a temperatura e tempo de reação. A autora também estudou a cinética da reação e a reação de transesterificação, utilizando um óleo simulado, composto por óleo alimentar usado incorporado com ácido oleico, concluindo que o LI foi capaz somente de esterificar os ácidos gordos livres presentes no ácido oleico.

Goes, 2018 [12], utilizou o líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] como catalisador na produção de biodiesel através de um óleo simulado, composto por um óleo alimentar usado incorporado com ácido oleico, e metanol. Foram estudadas diferentes condições de reação, aplicando também uma metodologia de superfície de resposta, sendo elas: percentagem de incorporação de ácido oleico, razão molar óleo/metanol e tempo de reação. Todos esses três parâmetros se mostraram significativos. As condições ótimas que obtiveram a melhor conversão da reação, em termos de redução de acidez, foram: 20% (m/m) de AO e 80% (m/m) de OAU, razão molar óleo/metanol de 1:40, tempo de reação de 8 horas, temperatura de 90 °C e 10% (m/m) de catalisador. Com esses parâmetros a conversão média obtida foi de 96,6%, porém foi com 40% (m/m) de AO e 60% (m/m) de OAU e razão molar óleo/metanol de 1:20 que foi obtido o melhor conteúdo médio de FAMES, 36,5%. O líquido iônico foi recuperado em cinco reações consecutivas e a conversão da reação diminuiu gradualmente em cada ensaio, sendo que a diferença da primeira para a última reação foi de 10%. O conteúdo de FAMES manteve-se praticamente constante nas primeiras quatro reações e caiu 5% na última reação. O investigador também estudou a aplicação desse líquido iônico juntamente com o

catalisador básico NaOH para promover a reação de transesterificação. O resultado encontrado indica que ocorreu saponificação da reação pelo NaOH e esterificação pelo LI. O autor concluiu que o líquido iônico não foi capaz de promover a reação de transesterificação, porém apresentou ótimos resultados como catalisador da reação de esterificação.

### 3.3.1 Escolha do líquido iônico

O líquido iônico escolhido para este trabalho foi o hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]), um LI ácido e composto pelo catião imidazólio. A sua estrutura pode ser visualizada na Figura 18.



**Figura 18 – Estrutura do líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>].**

Fonte: SHATERIAN e MOHAMMADNIA, 2013 [42].

A escolha do líquido iônico foi feita com base nos estudos apresentados anteriormente. Wei *et al.*, 2015 [40] e Roman, 2018 [41], verificaram que esse LI possui maior atividade catalítica quando comparado com outros catalisadores. Goes, 2018 [12] e Roman, 2018 [41], concluíram que o LI apresentou ótimos resultados na esterificação do ácido oleico, obtendo conteúdo de FAMES de até 90,0%, apesar de não ser capaz de promover reações de transesterificação. Além disso, Goes, 2018 [12], recuperou e reutilizou o LI sem perder significativamente sua atividade catalítica por quatro ciclos de reação. Além desses estudos, Belhaj, 2019 [43], estudou a recuperação do [HMIM][HSO<sub>4</sub>] em reações de esterificação do ácido oleico. A recuperação do LI foi feita a partir de lavagem com água, um solvente com grande disponibilidade e barato. A autora concluiu que o LI perdia significativamente sua atividade catalítica com quatro ou cinco ciclos de reação, o que se deve provavelmente à baixa correspondência do LI recuperado com o LI comercial, de apenas 69% a 83%.

Considerando esses estudos, o [HMIM][HSO<sub>4</sub>] é um líquido iônico promissor na produção de biodiesel, e por isso foi escolhido para este trabalho. Alguns pontos ainda não estudados pelo grupo de investigação foram escolhidos, como a avaliação do número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iônico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação e o uso do LI para o tratamento de óleos usados de baixa qualidade pela esterificação dos ácidos gordos livres, para em seguida ser feita uma reação de transesterificação com um catalisador básico convencional, evitando o processo de saponificação.

### 3.4 Recuperação do líquido iônico

Em aplicações de grande escala, como na indústria, o custo do catalisador é um fator muito significativo. Como os líquidos iônicos possuem um custo mais elevado do que os catalisadores convencionais, é adequada a sua recuperação e reciclagem, compensando essa desvantagem. O descarte de líquido iônico também é minimizado, reduzindo o seu impacto no meio ambiente [44]. A seguir são apresentados os métodos de recuperação mais comuns encontrados na literatura [45]:

- Destilação: é considerado o método mais simples de recuperação. É aplicado em compostos com baixo ponto de ebulição e alta estabilidade térmica. Os compostos voláteis podem ser destilados por evaporação a vácuo, destilação em coluna e destilação molecular. Nos estudos que utilizaram este método, o líquido iônico foi separado dos produtos da reação por meio de decantação, filtração, extração e lavagem com água ou solventes orgânicos;
- Extração: consiste na extração de produtos não voláteis ou termosensíveis a partir da extração líquido-líquido e é um método também aplicado frequentemente. Muitos solventes moleculares, como a água, formam fases separadas ao serem adicionados a líquidos iônicos, podendo ser usados para separar materiais da solução de líquido iônico. Produtos hidrofílicos são facilmente extraídos com água e produtos hidrofóbicos são extraídos usando solventes orgânicos, como éter dietílico e hexano;
- Adsorção: os líquidos iônicos podem ser recuperados de uma solução aquosa por adsorção com o uso de adsorventes. Existem muitos estudos que investigaram a

adsorção de líquidos iônicos em suportes sólidos, como carvão ativado, sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e argilas;

- Separação de fase induzida: a solução aquosa de líquidos iônicos pode formar duas fases com adição de sais, permitindo a recuperação dos líquidos iônicos;
- Métodos baseados em membrana: esses métodos geralmente usam menos energia e solventes, sendo mais aplicáveis na indústria. Os líquidos iônicos são constituídos por íões; assim a nanofiltração pode ser uma alternativa interessante para a sua recuperação. As membranas de nanofiltração são capazes de separar compostos carregados e neutros, ou ainda íões mono e divalentes;
- Outros métodos: baseados no uso de centrifugação e aplicação de campos magnéticos.

## 4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e matéria-prima

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram o ácido oleico (tech. 90%), obtido da ThermoFisher (Alemanha), e o óleo alimentar usado, obtido em restaurantes da região de Bragança, Portugal. O líquido iónico hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio (+95%), a mistura padrão contendo os 37 FAMES e o trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ) em solução de metanol (10% m/m) foram todos adquiridos da Sigma Aldrich (Suíça).

O metanol (+99,8%), o éter dietílico (+99,8%), o bórax (+99,5%) e o indicador vermelho de metilo foram obtidos da Riedel-de-Haën (Alemanha). O n-heptano (+99%) e sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (+99,6%) foram obtidos da Carlo Erba Reagents (França). O cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), o hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) (85%) e o indicador fenolftaleína (+99%) foram obtidos da Panreac Química (Espanha). O heptadecanoato de metilo (+97%), utilizado como padrão interno, foi adquirido da Tokyo Chemical (Japão) e o etanol (+96%) da Chem-Lab (Bélgica). O ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (37%) foi obtido da Fisher Chemical (Reino Unido).

### 4.2 Equipamento

A reação para a produção de biodiesel foi realizada em duas placas de aquecimento com controlo automático de temperatura e agitação magnética (IKA, modelo C-MAG HS4 digital e VWR, modelo VMS-C4). Para a separação de fases após a produção de biodiesel, e depois da lavagem do líquido iónico, foi utilizada uma centrífuga (SIGMA, modelo 2-4). A secagem das amostras foi realizada numa estufa (CIENFIFIC, series 9000) e a medição de todas as massas foi realizada numa balança analítica com uma precisão de  $\pm 0,0002$  g e limite máximo de 210 g (AE, modelo ADA 210/C). Também foi utilizada uma balança de precisão com limite máximo de 3000 g e precisão de  $\pm 0,1$  g (KERN, modelo 572) devido ao baixo limite de peso da balança analítica. Para a homogeneização das misturas obtidas na derivatização das matérias-primas foi utilizado um vortex (HEIDOLPH, modelo Reax top).

O conteúdo em FAMES das amostras de biodiesel produzido foi determinado por cromatografia em fase gasosa (SHIMADZU, modelo Nexis GC 2030), equipado com detetor de ionização de chama, um injetor automático AOC-20i e uma coluna capilar Optima BioDiesel F (30 m x 0,25 mm). As análises das amostras foram também realizadas por espectroscopia de infravermelhos com um equipamento de transformada de Fourier da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, utilizando um acessório universal ATR.

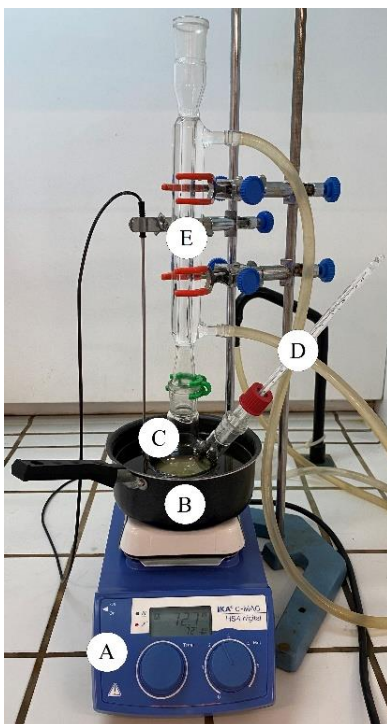
### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Reação de esterificação**

A reação de esterificação para produção de biodiesel ou tratamento do óleo alimentar usado é feita adicionando líquido iónico e matéria-prima, nessa ordem e em quantidades pré-estabelecidas, num balão de duas tubuladuras de 100 ou 500 mL, de acordo com as quantidades necessárias. O balão, contendo a mistura, é colocado num banho de parafina, sendo de seguida aquecido até uma temperatura previamente selecionada, sob agitação magnética constante e ligado a um condensador de refluxo. A temperatura dentro do reator é medida com termómetro analógico, e quando a temperatura pretendida é atingida, o metanol é adicionado à mistura e inicia-se a contagem do tempo de reação. Na Figura 19 apresenta-se o esquema da montagem experimental utilizada para a reação de esterificação.

No final da reação, o balão é retirado do banho, arrefecido em água gelada, medida a sua massa e o seu conteúdo é transferido para um funil de decantação para promover a separação das fases durante uma noite. São separadas as fases leve (orgânica), contendo o biodiesel, e pesada (aquosa), contendo o líquido iónico, água e metanol em excesso, como apresentado na Figura 20. De seguida, as duas fases são separadas, medidas as suas massas individuais, colocadas em tubos de centrifugação e levadas à centrífuga a 3000 rpm durante 30 minutos para uma separação mais eficiente. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, as fases obtidas por centrifugação são novamente separadas, medida as suas massas e colocadas em frascos identificados, como mostrado na Figura 21. Ambas as fases são secas numa estufa a 110 °C durante aproximadamente 24 horas para evaporação

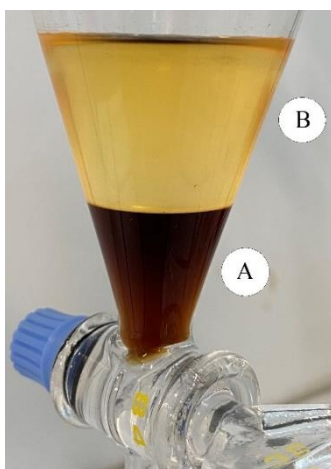
de água e metanol. Posteriormente, o frasco contendo a fase leve é armazenado a 4 °C para análises posteriores, enquanto a fase pesada segue para etapa de recuperação do líquido iônico.



**Figura 19 – Montagem experimental para a reação.**

Legenda: A – placa de aquecimento, B – banho de parafina, C – reator, D – termómetro,  
E – condensador.

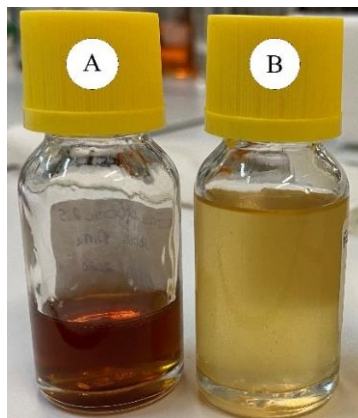
Fonte: Autoria própria.



**Figura 20 – Separação de fases utilizando um funil de decantação.**

Legenda: A – fase pesada e B – fase leve.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 21 – Fases separadas em frascos.**

Legenda: A – fase pesada e B – fase leve.

Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.2 Determinação do índice de acidez e da conversão

A acidez da fase leve é determinada de acordo com a Norma Europeia EN 14104/2003 [46]. O procedimento consiste em adicionar 0,5 g (ou 1 g) de biodiesel, medido numa balança analítica, 12,5 mL (ou 25 mL) de solvente (1:1 v/v de éter dietílico/etanol) e 5 gotas de fenolftaleína num Erlenmeyer de 250 mL. Esta solução é então titulada com uma solução aquosa de hidróxido de potássio, com uma concentração padrão de aproximadamente 0,1 mol/L, até atingir o ponto de viragem. A solução de KOH é titulada periodicamente com uma solução de HCl padrão para verificar a sua concentração, sendo de aproximadamente 0,1 mol/L. A solução padrão de HCl era também aferida periodicamente, utilizando tetraborato de sódio (bórax) e vermelho de metilo como indicador visual. O índice de acidez (IA) é calculado pela Equação 1, sendo expresso em mg de KOH por g de amostra.

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

Em que  $V_{\text{KOH}}$  é o volume da solução de KOH utilizado na titulação, em mL,  $C_{\text{KOH}}$  é a concentração da solução de KOH, em mol/L,  $MM_{\text{KOH}}$  é a massa molar do KOH (56,1 g/mol) e  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra a analisar, em g.

Este procedimento também é utilizado para determinar a acidez da matéria-prima utilizada.

A conversão (X), em termos de redução de acidez, é calculada pela comparação entre a acidez inicial, ou seja, a acidez da matéria-prima utilizada, e a acidez final, ou seja, a acidez do biodiesel. O cálculo é feito utilizando a Equação 2.

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

Em que  $IA_{inicial}$  é o índice de acidez da matéria-prima utilizada e  $IA_{final}$  é o índice de acidez da amostra de biodiesel, ambos em mg KOH/g.

#### 4.3.3 Determinação do conteúdo de FAMES nas amostras de biodiesel

O conteúdo de FAMES nas amostras de biodiesel produzidas é determinado por cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID). Na Figura 22, apresenta-se o equipamento utilizado. O procedimento de análise adotado está de acordo com a Norma Europeia EN 14103/2003 [47].



**Figura 22 – Equipamento GC-FID usado para a análise de FAMES.**

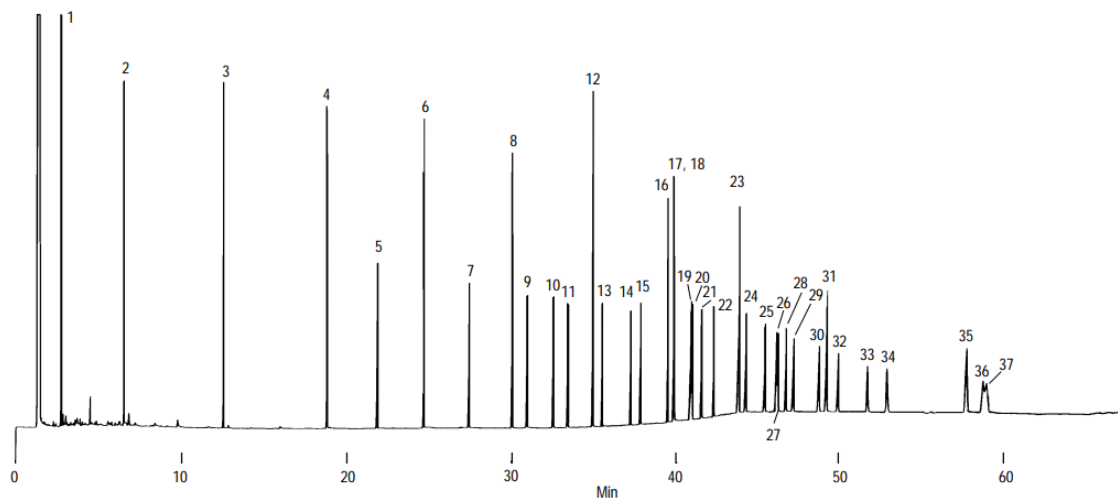
Fonte: Autoria própria.

Após a secagem da fase leve, pesa-se cerca de 250 mg da amostra num frasco com capacidade de 15 mL adicionando-se 5 mL de solução de padrão interno de heptadecanoato de metilo em heptano com uma concentração de 10 mg/mL. De seguida, adiciona-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro à solução para retirar os vestígios de água que ainda possam estar presentes. O frasco é agitado durante cerca de 1 min e depois deixado em repouso, para que o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hidratado fique depositado no fundo e não seja recolhido aquando da medição do volume utilizado para a análise. Desse frasco é então transferido 1 mL de amostra para um frasco de 2 mL para se realizar a análise cromatográfica.

As condições operatórias utilizadas foram: injeção de 1 µL de amostra, caudal de hélio de 1 mL/min, temperatura do injetor de 250 °C e razão de divisão (*split ratio*) 1:100. A programação de temperaturas no forno começa com a temperatura inicial de 50 °C, mantida por 1 minuto, seguida de uma rampa a 25 °C/min até se atingir a temperatura de 200 °C e depois uma nova rampa a 3 °C/min até se atingir os 230 °C. O tempo total de análise é de 20 minutos. Estas condições também são utilizadas para caracterizar a pureza do heptano e da solução de heptadecanoato de metilo em heptano.

Para identificar os compostos presentes é utilizada uma mistura padrão contendo 37 ésteres metílicos de ácidos gordos, FAMES, entre eles aqueles usualmente presentes no biodiesel. É realizada uma análise por cromatografia em fase gasosa dessa mistura padrão conforme o método com as condições operatórias previamente referidas, exceto pela injeção da amostra, que neste caso é de 2 µL, a razão de divisão que é 1:25 e o tempo total de análise que é de 60 minutos. Essas condições são alteradas pois a mistura padrão possui uma concentração menor do que as concentrações das amostras de biodiesel e a quantidade de compostos presentes é consideravelmente maior, necessitando de um tempo de análise maior. A ordem de eluição dos FAMES do cromatograma obtido experimentalmente é comparada com a ordem de eluição obtida no cromatograma disponibilizado pela Supelco para a mesma mistura, apresentado na Figura 23, possibilitando identificar o tempo de retenção de cada um dos ésteres presentes na mistura padrão. A coluna utilizada pela Supelco foi uma Omegawax 250, que possui características semelhantes à coluna utilizada neste trabalho, obtendo-se a mesma ordem de eluição e intensidade semelhante para todos os compostos presentes, possibilitando a identificação de cada FAME por comparação entre ambos os cromatogramas (o

experimental obtido com uma coluna Optima BioDiesel F, e o disponibilizado pela Supelco, obtido com uma coluna Omegawax 250 existente na literatura) [48].



**Figura 23 – Cromatograma da mistura padrão de 37 FAMES obtido pela Supelco.**

Fonte: Adaptado de Supelco [48].

Os FAMES presentes nas amostras de biodiesel são identificados comparando o tempo de retenção dos picos presentes no cromatograma, com o tempo de retenção dos FAMES obtidos pela análise da mistura padrão. Após a identificação dos FAMES presentes na amostra de biodiesel, o seu conteúdo (C) é calculado pela Equação 3, utilizando a área individual de cada composto, a área do heptadecanoato de metilo, utilizado como padrão interno e a soma de todas as áreas de todos os compostos identificados como FAMES.

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

Em que  $\sum A_{\text{FAMES}}$  é o somatório das áreas dos FAMES,  $A_{\text{PI}}$  é a área correspondente ao padrão interno,  $C_{\text{PI}}$  é a concentração da solução de heptadecanoato de metilo, em mg/mL,  $V_{\text{PI}}$  é o volume utilizado da solução de heptadecanoato de metilo, em mL, e  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra, em mg.

Para estudar a contribuição de cada FAME ( $C_n$ ) em relação ao conteúdo total, identificando a quantidade presente de cada um, é utilizada a Equação 4.

$$C_n (\%) = \frac{A_{\text{FAME (n)}}}{A_{\text{PI}}} \times \frac{C_{\text{PI}} \times V_{\text{PI}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (4)$$

Em que n é o FAME analisado e  $A_{\text{FAME (n)}}$  é a área do FAME em questão.

#### 4.3.4 Derivatização por $\text{BF}_3$

Com o objetivo de determinar a conversão máxima teórica que pode ser obtida, realiza-se a derivatização, utilizando  $\text{BF}_3$ , das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel para determinar a composição em ácidos gordos presentes. Com esta derivatização, os ácidos gordos e os triglicerídeos presentes nas amostras são transformados em ésteres metílicos e posteriormente esses compostos são identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa.

O procedimento consiste em adicionar aproximadamente 25 mg de amostra da matéria-prima e 2,5 mL de solução de KOH (0,05 mol/L) num frasco de 15 mL. Em seguida, este frasco é fechado e colocado durante 10 minutos numa estufa a 90 °C. Após esse período, o frasco é removido da estufa e deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Então, adiciona-se 2 mL de  $\text{BF}_3$  em solução de metanol (10% m/m) sendo o frasco novamente fechado e colocado durante mais 30 minutos na estufa a 90 °C. Após esse segundo período, o frasco é removido da estufa e deixado arrefecer até a temperatura ambiente. Em seguida são adicionados 3 mL de solução de padrão interno e a mistura é agitada usando um vortex. Adiciona-se de seguida 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio e a mistura é novamente submetida ao mesmo processo de homogeneização. A amostra é centrifugada durante 5 minutos a 3000 rpm para a separação de fases.

Após a centrifugação são retirados 2 mL da fase superior e transferidos para um frasco de 15 mL. Então adiciona-se sulfato de sódio anidro para retirar toda a humidade presente na amostra. Em seguida, são transferidos 1 mL para um frasco de 2 mL, com o cuidado de não transferir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , para poder realizar a análise por cromatografia em fase gasosa. A análise é feita com as condições experimentais descritas na seção 4.3.3.

#### 4.3.5 Recuperação do líquido iônico

A recuperação do líquido iônico é estudada para avaliar o número máximo de ciclos de recuperação a que ele pode ser sujeito sem diminuição significativa do rendimento da reação.

Após a secagem da fase pesada, a amostra é lavada com um solvente adequado, nesse caso água destilada, devido às características hidrofílicas do líquido iônico, na proporção mássica de 1:3 de amostra/solvente. Em seguida, o conteúdo do frasco é transferido para um funil de decantação para separação da fase aquosa das impurezas, como pode ser visto na Figura 24, onde permanece por aproximadamente 24 horas. Após a separação, a fase superior pode conter vestígios de fase leve e matéria-prima que não reagiu, e a fase inferior contém o líquido iônico, metanol e água. A fase superior é transferida para um frasco e guardada, para poder ser analisada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para estudar a sua composição e identificar a origem do resíduo, enquanto que a fase inferior é transferida para um frasco e colocada durante cerca de 4 dias na estufa a 110 °C. Após esse período, a amostra, contendo o líquido iônico, é retirada da estufa, arrefecida até a temperatura ambiente, pesada e pode ser novamente usada. Ao final do estudo de recuperação o LI é analisado por FTIR para verificar a correspondência do espectro obtido com o espectro do LI comercial.



**Figura 24 – Separação do líquido iônico.**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.6 Análise por FTIR

A análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é utilizada para avaliar qualitativamente os compostos presentes numa amostra através da identificação das vibrações de cada um dos seus grupos funcionais. Os espectros foram emitidos entre o número de onda de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 4 varreduras cumulativas. O equipamento utilizado é apresentado na Figura 25.

São feitas análises das matérias-primas (ácido oleico e óleo alimentar usado), líquido iónico, metanol e das amostras de biodiesel obtidas. O LI recuperado também é analisado para obter uma correspondência com o LI comercial, usado inicialmente, de forma a se poder avaliar da eficiência do processo de recuperação.

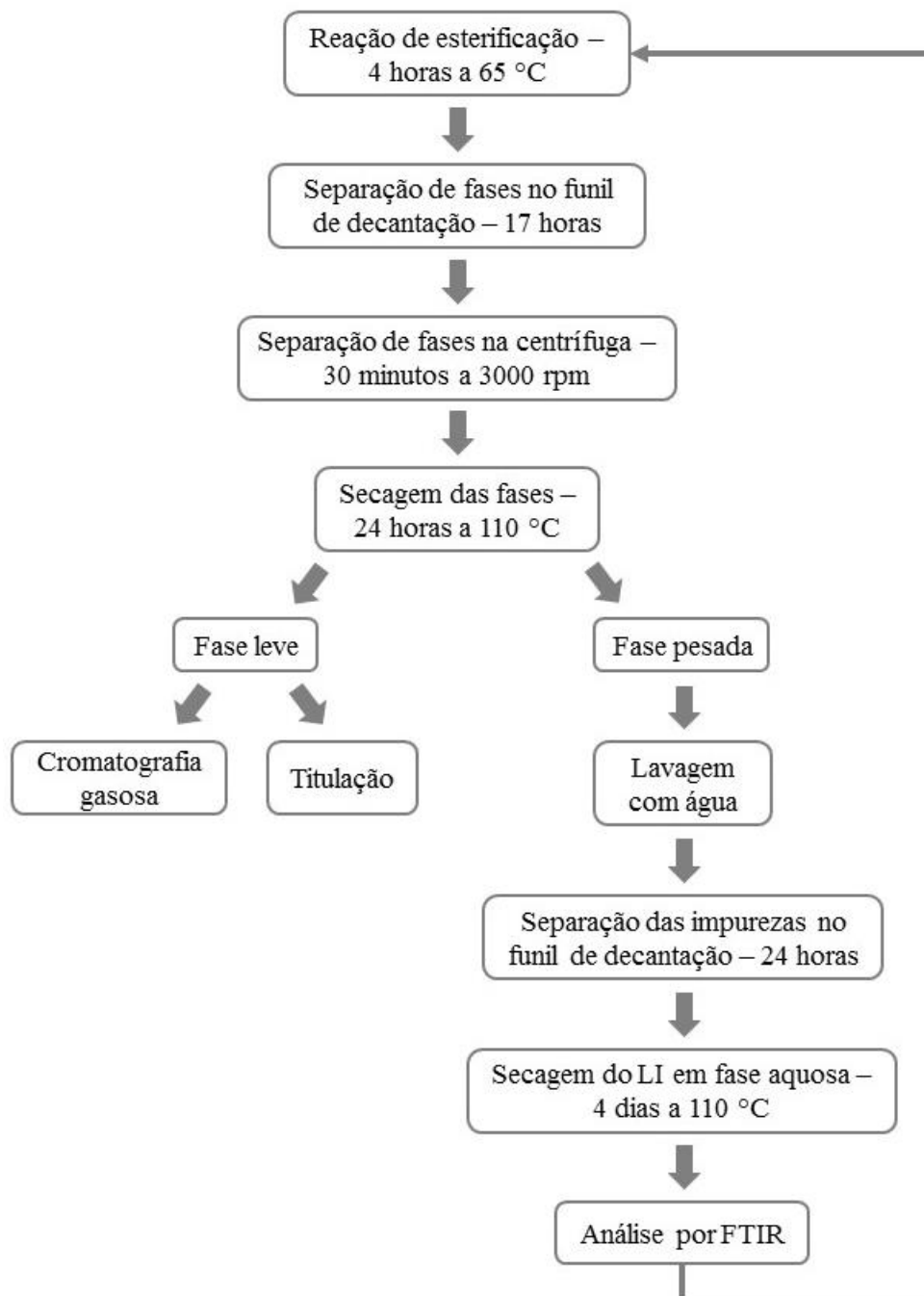


**Figura 25 – Equipamento utilizado para as análises por FTIR.**

Fonte: Autoria própria.

#### 4.3.7 Representação esquemática do procedimento experimental

Na Figura 26 é apresentado um esquema para melhor compreensão do procedimento experimental utilizado para a produção de biodiesel e tratamento de óleo usado a partir de reações de esterificação.



**Figura 26 – Representação esquemática do procedimento experimental.**

Fonte: Autoria própria.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Introdução**

O trabalho laboratorial realizado teve como objetivo estudar a produção de biodiesel aplicando o líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] como catalisador nas reações de esterificação com metanol, utilizando ácido oleico como matéria-prima e também estudar a aplicação desse LI como catalisador em reações de transesterificação com metanol, utilizando um óleo simulado de elevada acidez, composto por óleo alimentar usado incorporado com 40% (m/m) de ácido oleico, como matéria-prima. Em ambas as situações o líquido iônico é recuperado no final de cada ciclo para poder ser reutilizado na reação seguinte, e é avaliado o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iônico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação.

Esse líquido iônico também é aplicado para tratamento de um óleo alimentar usado, convertendo os ácidos gordos livres presentes na amostra em ésteres, com o objetivo de diminuir a sua acidez. As condições de reação são selecionadas para obter um valor de acidez de aproximadamente 2 mg KOH/g escolhido baseado na literatura [49], como será mostrado posteriormente. Assim, o óleo tratado pode ser utilizado como matéria-prima para produção de biodiesel usando um catalisador básico convencional, obtendo um produto de acordo com a norma EN 14214 [23]. Apresentam-se de seguida os resultados experimentais obtidos no trabalho realizado.

### **5.2 Análises preliminares por cromatografia em fase gasosa**

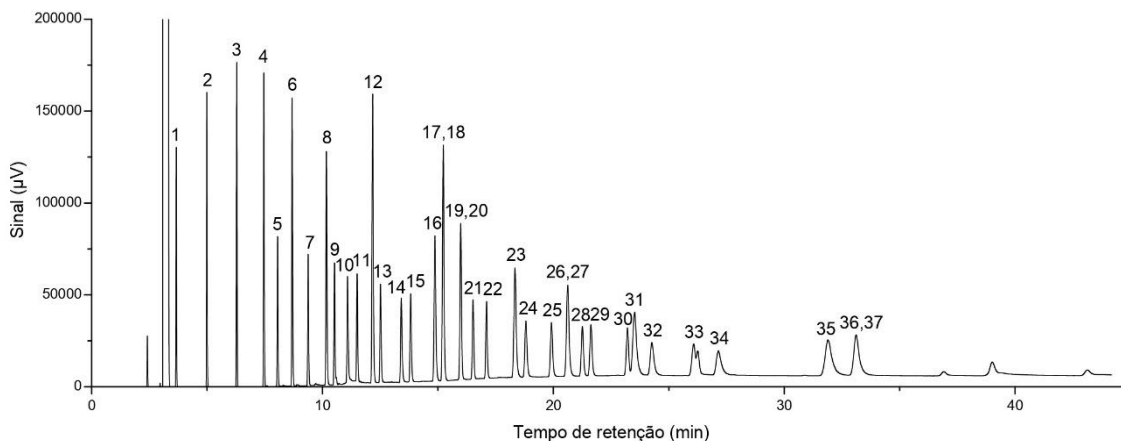
Para realizar a análise por cromatografia em fase gasosa das amostras de biodiesel obtidas em cada ensaio experimental é necessário começar pela análise da mistura padrão de 37 FAMES, para que o cromatograma obtido experimentalmente seja comparado com aquele disponibilizado pelo fornecedor. Assim, a ordem de eluição dos FAMES foi comparada e foi possível identificar quais os FAMES presentes na mistura padrão e o tempo de retenção de cada um. A Figura 27 apresenta o cromatograma da mistura padrão de 37 FAMES obtido experimentalmente. Na Tabela 9 é apresentada a lista desses compostos, com a sua ordem de eluição, seu nome, sua estrutura e seu tempo de retenção

em minutos. Com esses dados é possível identificar os compostos existentes nos cromatogramas das amostras de biodiesel, verificando quais os FAMES que estão presentes.

**Tabela 9 – Ordem de eluição, nome, estrutura e tempo de retenção para cada éster presente na mistura de 37 FAMES da Supelco.**

Ordem de eluição	Composto	Estrutura	Tempo de retenção (min)
1	Éster metílico do ácido butírico	C4:0	3,662
2	Éster metílico do ácido caprótico	C6:0	4,989
3	Éster metílico do ácido caprílico	C8:0	6,285
4	Éster metílico do ácido cáprico	C10:0	7,459
5	Éster metílico do ácido undecanóico	C11:0	8,053
6	Éster metílico do ácido láurico	C12:0	8,686
7	Éster metílico do ácido tridecanóico	C13:0	9,376
8	Éster metílico do ácido mirístico	C14:0	10,171
9	Éster metílico do ácido miristoleico	C14:1	10,517
10	Éster metílico do ácido pentadecanóico	C15:0	11,085
11	Éster metílico do ácido cis-10-pentadecanóico	C15:1	11,498
12	Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	12,172
13	Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	12,514
14	Éster metílico do ácido heptadecanóico	C17:0	13,413
15	Éster metílico do ácido cis-10-heptadecanóico	C17:1	13,819
16	Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	14,872
17, 18	Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	15,232
19, 20	Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	15,987
21	Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	16,521
22	Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	17,106
23	Éster metílico do ácido araquídico	C20:0	18,341
24	Éster metílico do ácido cis-11-eicosenóico	C20:1	18,811
25	Éster metílico do ácido cis-11,14-eicosadienoico	C20:2	19,918
26, 27	Éster metílico do ácido cis-8,11,14-eicosatrienoico, Éster metílico do ácido heneicosanóico	C20:3n6 + C21:0	20,620
28	Éster metílico do ácido cis-11,14,17-eicosatrienoico	C20:3n3	21,257
29	Éster metílico do ácido araquidónico	C20:4n6	21,629
30	Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	C20:5n3	23,212
31	Éster metílico do ácido beénico	C22:0	23,524
32	Éster metílico do ácido erúxico	C22:1	24,264
33	Éster metílico do ácido cis-13,16-docosadienoico	C22:2	26,076
34	Éster metílico do ácido tricosanóico	C23:0	27,149
35	Éster metílico do ácido lignocérico	C24:0	31,893
36, 37	Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19-docosahexanóico, Éster metílico do ácido nervónico	C22:6n3 + C24:1	33,116

Fonte: Autoria própria.

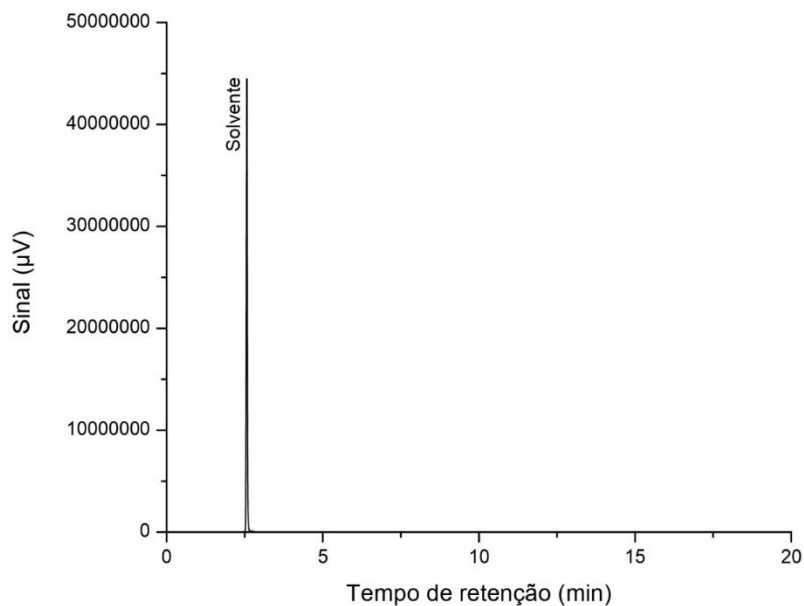


**Figura 27 – Cromatograma obtido por CG-FID da mistura padrão de 37 FAMES.**

Fonte: Autoria própria.

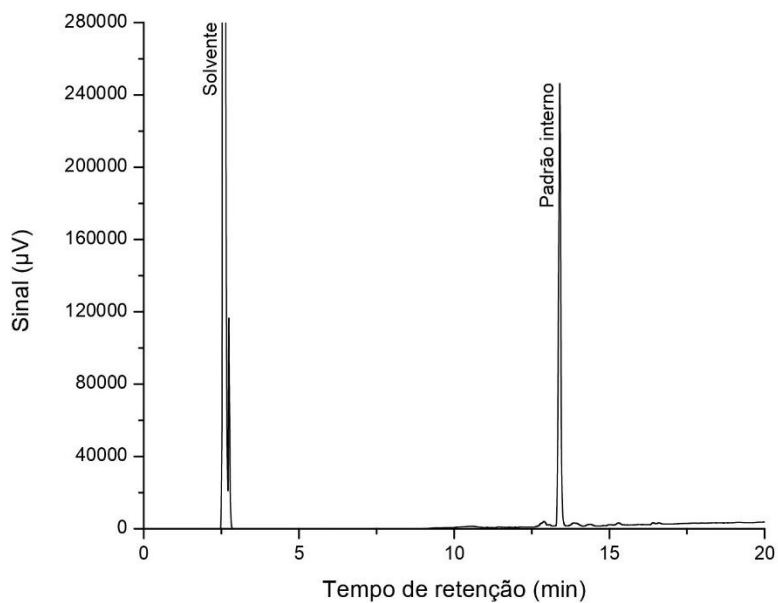
É importante também analisar o heptano e a mistura de padrão interno utilizada para quantificar os FAMES presentes nas amostras de biodiesel, que é uma solução de heptadecanoato de metilo em heptano. Essa análise é feita para identificar o tempo de retenção do heptano, com a finalidade de identificá-lo nos cromatogramas das amostras de biodiesel, e comparar o tempo de retenção do heptadecanoato de metilo presente na mistura de padrão interno com o tempo de retenção do mesmo composto presente na mistura padrão de 37 FAMES. Além disso, é importante verificar se não há impurezas em ambas as soluções, para que não interfiram nas análises das amostras de biodiesel. Um outro resultado que pode ser obtido é a pureza dos reagentes e comparar se está de acordo com a informação fornecida pelo fornecedor.

Na Figura 28 é apresentado o cromatograma do heptano, em que se pode verificar que não há presença de impurezas. O conteúdo de heptano na solução é de 99,7%, superior ao valor de 99% indicado pelo fornecedor. O cromatograma da solução de padrão interno é apresentado na Figura 29. Verifica-se a presença de algumas impurezas, mas que não afetam a análise das amostras de biodiesel. O tempo de retenção encontrado para o heptadecanoato de metilo foi de 13,403 min, bem próximo do valor encontrado na análise da mistura padrão de 37 FAMES, correspondente ao pico 14, com tempo de retenção de 13,413 min. O conteúdo de heptadecanoato de metilo na solução é de 97,0%, correspondente ao valor de 97% indicado pelo fornecedor.



**Figura 28 – Cromatograma obtido por GC-FID para o heptano.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 29 – Cromatograma obtido por GC-FID para a solução de heptadecanoato de metilo com uma concentração de 10,04 mg/mL.**

Fonte: Autoria própria.

### 5.3 Caracterização da matéria-prima

As propriedades do biodiesel dependem das matérias-primas utilizadas, como apresentado na seção 2.5, sendo assim importante caracterizá-las. Nesse sentido, o ácido

oleico e o óleo alimentar usado foram caracterizados pela determinação do índice de acidez, identificação do perfil de ácidos gordos e verificação da composição.

O índice de acidez das matérias-primas foi determinado em triplicata e os resultados são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Índice de acidez das matérias-primas.**

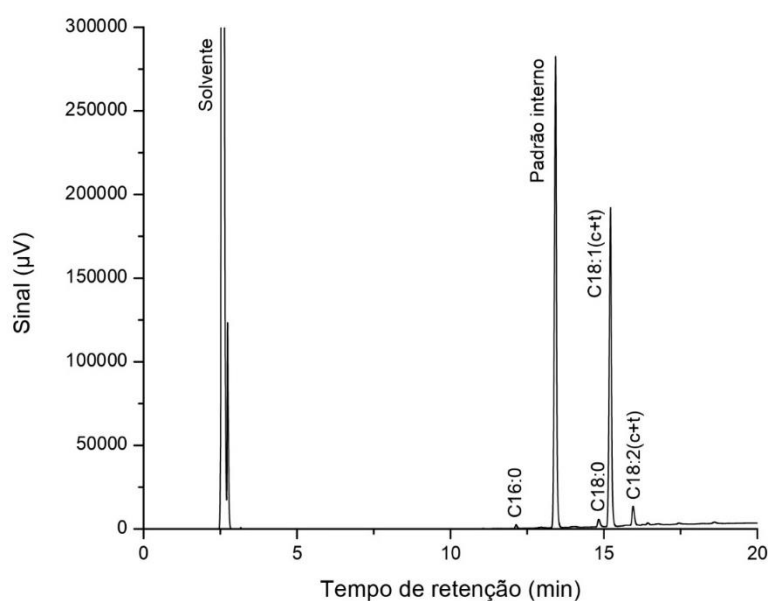
<b>Amostra</b>	<b>m<sub>amostra</sub></b> <b>(g)</b>	<b>V<sub>KOH</sub></b> <b>(mL)</b>	<b>C<sub>KOH</sub></b> <b>(mol/L)</b>	<b>IA</b> <b>(mg KOH/g)</b>	<b>IA<sub>médio</sub></b> <b>(mg KOH/g)</b>	<b>Desvio padrão</b> <b>(mg KOH/g)</b>
<b>AO</b>	0,5076	16,07		166,5		
	0,5068	16,13	0,09374	167,4	166,9	0,4
	0,5044	16,00		166,8		
<b>OAU</b>	0,5006	0,615		6,5		
	0,5035	0,582	0,09374	6,1	6,1	0,3
	0,5087	0,570		5,9		

Fonte: Autoria própria.

O índice de acidez determinado para o ácido oleico foi de 166,9 mg KOH/g, enquanto para o óleo alimentar usado foi de 6,1 mg KOH/g. Esses valores foram verificados periodicamente, verificando-se que não variaram significativamente ao longo do tempo, sendo a variação menor ou igual a 1%. Como o índice de acidez indica a quantidade de ácidos gordos livres em uma amostra, o alto valor de índice de acidez encontrado para o ácido oleico é consistente, visto que ele é composto por ácidos gordos livres. Comparando com o OAU, o ácido oleico possui um IA bem mais elevado, assim o AO é utilizado para aumentar a acidez do óleo usado, simulando um óleo com elevada acidez.

Hamze *et al.*, 2015 [50], utilizaram em seu estudo uma amostra de óleo usado, composto principalmente por óleo de soja e girassol, com um índice de acidez de 0,65 mg KOH/g. Ullah *et al.*, 2015 [2], na sua amostra de óleo de palma usado encontraram um índice de acidez de 4,03 mg KOH/g, sendo que o mesmo tipo de óleo, porém virgem, tinha um IA de 0,3 mg KOH/g. Bessa, 2015 [19], também encontrou um índice de acidez semelhante para a sua amostra de óleo residual de fritura, 4,01 mg KOH/g. Esses últimos, são valores mais próximos aos utilizados neste trabalho.

As matérias-primas também foram caracterizadas a partir da derivatização por  $\text{BF}_3$ , e análise por cromatografia em fase gasosa, identificando os ésteres metílicos formados, e assim, o perfil de ácidos gordos presentes nas amostras. As análises foram realizadas em duplicata. O cromatograma obtido para a derivatização do ácido oleico é apresentado na Figura 30, em que se pode verificar qualitativamente a distribuição dos FAMES formados.



**Figura 30 – Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do ácido oleico.**

Fonte: Autoria própria.

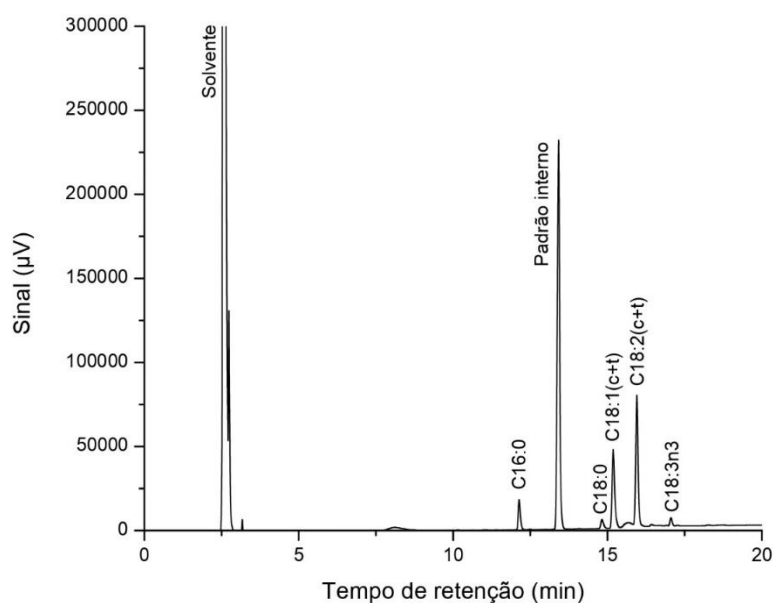
A Tabela 11 apresenta a quantidade de cada FAME presente na amostra de ácido oleico após a sua derivatização, mostrando os valores para duas amostras de ácido oleico (1 e 2) e o valor médio. É possível verificar que a amostra de AO é constituída por 85,9% de ácido oleico e ácido eláidico, 9,0% de outros ácidos gordos e 5,1% de compostos não identificados. A percentagem presente de ácido oleico é ligeiramente inferior em relação ao valor de 90% descrito pelo fabricante.

Na Figura 31 é apresentado o cromatograma obtido pela derivatização dos FAMES do óleo alimentar usado. É possível verificar que a presença do éster metílico do ácido oleico é menor nesse caso, porém nota-se uma maior presença de outros FAMES.

**Tabela 11 – Perfil de FAMES obtidos após a derivatização do ácido oleico.**

Composto	Estrutura	FAMES (%)			Desvio padrão
		1	2	Média	
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	0,9	0,9	0,9	0,0
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	2,3	2,7	2,5	0,3
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	88,1	83,7	85,9	3,1
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	6,0	5,3	5,6	0,5
<b>Total</b>		<b>97,2</b>	<b>92,5</b>	<b>94,9</b>	<b>3,3</b>

Fonte: Autoria própria.



**Figura 31 – Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do óleo alimentar usado.**

Fonte: Autoria própria.

A quantidade de cada FAME presente na amostra do óleo alimentar usado após a sua derivatização pode ser vista na Tabela 12, que apresenta os valores para duas amostras de óleo (1 e 2) e o valor médio. Observa-se que o OAU é constituído por 39,3% de ácido linoleico e ácido linolelaídico, 27,1% de ácido oleico e ácido elaídico, 8,5% de ácido palmítico, 3,2% de ácido esteárico, 2,2% de ácido linolénico e 19,6% de compostos

desconhecidos. Comparando com os dados apresentados na Tabela 3, o óleo alimentar utilizado assemelha-se a um óleo de girassol.

**Tabela 12 – Perfil de FAMES obtidos após a derivatização do óleo alimentar usado.**

Composto	Estrutura	FAMES (%)			Desvio padrão
		1	2	Média	
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	8,6	8,4	8,5	0,2
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	3,3	3,2	3,2	0,1
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	27,3	26,9	27,1	0,3
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	38,2	40,5	39,3	1,6
Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	2,1	2,3	2,2	0,1
<b>Total</b>		<b>79,5</b>	<b>81,3</b>	<b>80,4</b>	<b>1,2</b>

Fonte: Autoria própria.

Felizardo *et al.*, 2006 [51], utilizaram uma amostra de óleo de fritura usado com a seguinte composição: C16:0 (8,3%), C18:0 (4,0%), C18:1 (27,3%), C18:2 (57,6%), C18:3(2,3%) e C20:0 (0,6%). Essa composição é bastante semelhante àquela apresentada na Tabela 13. Ramos *et al.*, 2009 [52], utilizaram um óleo de girassol em seus estudos que tinha a seguinte composição em FAMES: C16:0 (6,2%), C18:0 (3,7%), C18:1 (25,2%), C18:2 (63,1%), C18:3 (0,2%) e outros (1,6%). De acordo com Ambat *et al.*, 2018 [53], a distribuição de ácidos gordos em um óleo de girassol consiste em: C16:0 (5-8%), C18:0 (2-6%), C18:1 (15-40%), C18:2 (30-70%) e C18:3(3-5%).

Assim, de acordo com esses estudos e com os dados da Tabela 3, é possível que o óleo analisado seja um óleo de girassol usado. Além disso, segundo Felizardo *et al.*, 2006 [51], a maioria dos óleos de fritura utilizados em Portugal são óleos de girassol.

#### 5.4 Condições experimentais

As condições experimentais das reações realizadas são detalhadas nas tabelas a seguir. Nelas são apresentadas as quantidades de matéria-prima, líquido iónico e metanol

utilizadas, considerando suas purezas, e os parâmetros da reação: temperatura, tempo, razão molar matéria-prima/metanol e percentagem de catalisador em relação à matéria-prima. Na Tabela 13 são apresentadas as condições das reações utilizando o AO como matéria-prima, na Tabela 14 utilizando um óleo simulado de elevada acidez, composto por uma mistura de 60% (m/m) de OAU e 40% (m/m) de AO, e na Tabela 15 as condições das reações de tratamento do óleo alimentar usado. Nesses dois últimos casos, a massa molar do óleo alimentar usado e do óleo simulado foram consideradas equivalentes à massa molar da trioleína.

As reações utilizando o ácido oleico e o óleo simulado como matéria-prima foram realizadas a uma temperatura de 65 °C, tempo de reação de 4 horas, razão molar 1:10 de matéria-prima/metanol e 10% (m/m) de LI. Para as reações de tratamento do óleo alimentar usado, utilizou-se uma temperatura de 65 °C e tempo de reação de 4 horas, a razão molar de óleo/metanol variou entre 1:15 e 1:20 e a quantidade de LI variou entre 10% e 15% (m/m). Esses dois últimos parâmetros foram modificados a fim de se obter uma maior redução da acidez do óleo alimentar usado, em que a disponibilidade de ácidos gordos livres é significativamente inferior do que no óleo simulado.

**Tabela 13 – Condições experimentais utilizando o ácido oleico como matéria-prima.**

Reação	Ciclo	Massa LI (g)	Massa AO (g)	Volume Metanol (mL)	Parâmetros da reação
1.1	1	5,3	55,6	72,0	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.2	2	3,2	35,6	46,0	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.3	3	2,5	27,8	36,2	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.4	4	1,8029	20,1405	26,0	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.5	5	1,2851	14,2883	18,3	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.6	6	0,9414	10,4712	13,4	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
1.7	7	0,6594	7,3292	9,4	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m

Nota: as massas que apresentam uma casa decimal foram medidas em uma balança de precisão devido ao limite máximo da balança analítica.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 14 – Condições experimentais utilizando um óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.**

Reação	Ciclo	Massa LI (g)	Massa AO (g)	Massa OAU (g)	Volume Metanol (mL)	Parâmetros da reação
2.1	1	5,6	23,8	31,9	24,4	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.2	2	4,4	19,6	26,4	20,2	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.3	3	3,5736	15,8998	21,4430	16,4	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.4	4	3,0360	13,5161	18,2213	13,9	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.5	5	2,4348	10,8608	14,6213	11,2	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.6	6	1,9095	8,5092	11,4709	8,8	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.7	7	1,3784	6,1550	8,2859	6,3	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.8	8	0,9379	4,1905	5,6333	4,3	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m
2.9	9	0,6063	2,6995	3,6416	2,8	65°C, 4h, 1:10, 10% m/m

Nota: as massas que apresentam uma casa decimal foram medidas em uma balança de precisão devido ao limite máximo da balança analítica.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 15 – Condições experimentais das reações de tratamento do óleo alimentar usado.**

Reação	Massa LI (g)	Massa OAU (g)	Volume Metanol (mL)	Parâmetros da reação
3.1	3,0012	19,0112	13,1	65°C, 4h, 1:15, 15% m/m
3.2	2,6492	26,6061	18,3	65°C, 4h, 1:15, 10% m/m
3.3	2,1372	21,3771	19,6	65°C, 4h, 1:20, 10% m/m
3.4	1,8072	12,0537	11,1	65°C, 4h, 1:20, 15% m/m

Fonte: Autoria própria.

## 5.5 Caracterização do produto obtido

### 5.5.1 Reações utilizando ácido oleico

Os resultados de acidez do biodiesel, conversão da reação em termos de redução de acidez e conteúdo de FAMES do biodiesel para cada reação utilizando ácido oleico

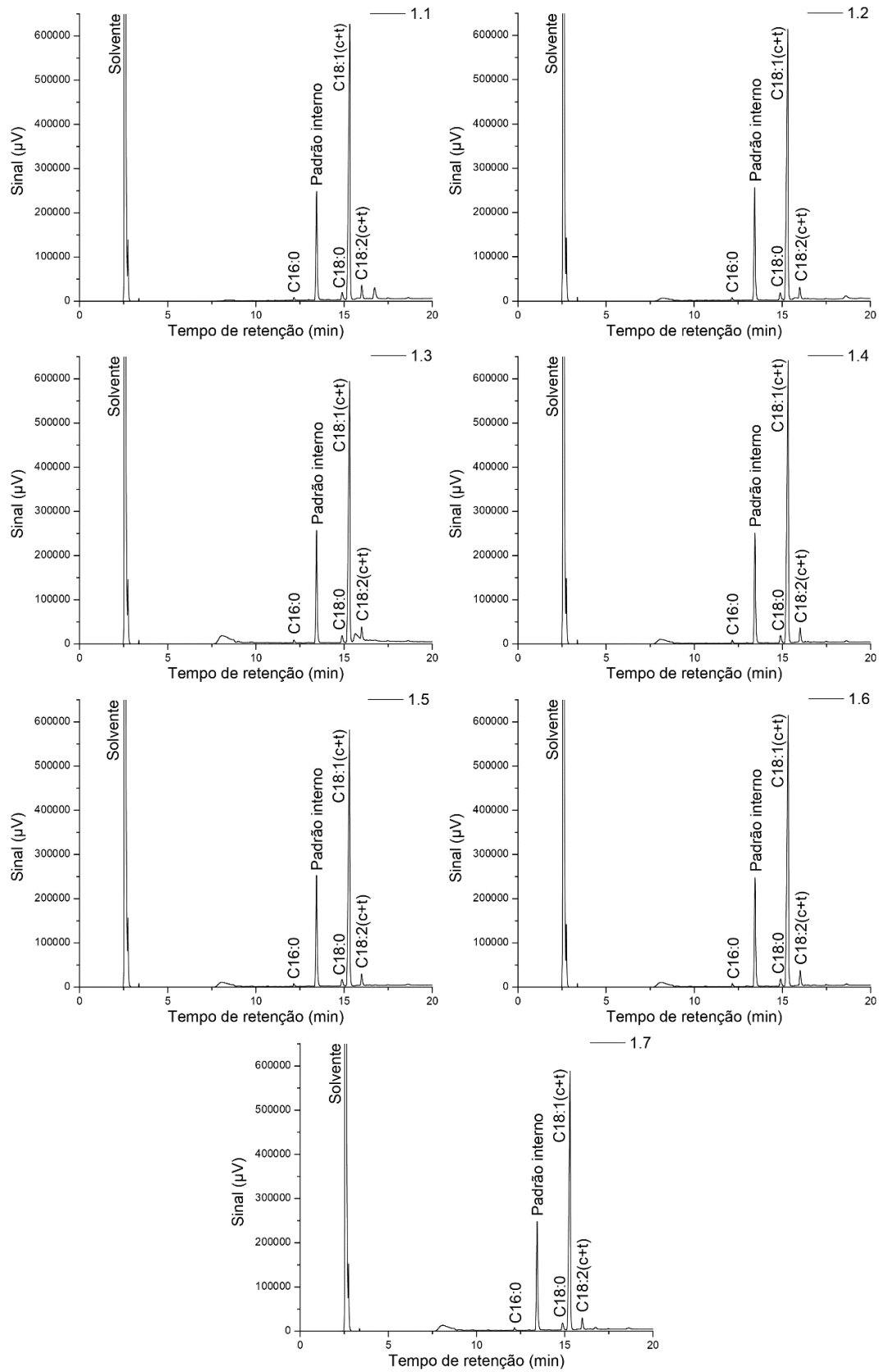
como matéria-prima são apresentados na Tabela 16. Esses resultados são discutidos na seção 5.7, associando-os com a reutilização do líquido iônico. A Figura 32 apresenta os cromatogramas obtidos para cada amostra de biodiesel (reações 1.1 a 1.7), e a Tabela 17 mostra os resultados do conteúdo de cada FAME nessas amostras. As condições de reação utilizadas foram: temperatura de 65 °C, tempo de reação de 4 horas, razão molar 1:10 de ácido oleico/metanol e 10% (m/m) de LI. Verifica-se em alguns cromatogramas um pico largo entre 7 e 9 minutos, correspondente a uma impureza não identificada presente na coluna do cromatógrafo.

**Tabela 16 – Valores da acidez do biodiesel, conversão e conteúdo em FAMES para as reações utilizando ácido oleico como matéria-prima.**

<b>Reação</b>	<b>Ciclo</b>	<b>Acidez do biodiesel (mg KOH/g)</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Conteúdo de FAMES (%)</b>
1.1	1	31,8	81,2	64,7
1.2	2	34,0	79,8	63,1
1.3	3	34,7	79,5	62,0
1.4	4	36,9	78,1	66,9
1.5	5	43,5	74,2	57,7
1.6	6	46,5	72,4	65,1
1.7	7	51,6	69,4	57,5

Fonte: Autoria própria.

Roman, 2018 [41], utilizou condições de reação semelhantes na esterificação do ácido oleico com metanol catalisada pelo líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>]. Os parâmetros usados foram: tempo de 4 horas, razão molar ácido oleico/metanol de 1:10, 10 % (m/m) de catalisador e temperatura de 80 °C. A conversão obtida em termos de redução de acidez foi de 83,5% e o conteúdo de FAMES foi de 81,4%. Portanto, verifica-se que um aumento de 15 °C na temperatura da reação fez com que o conteúdo de FAMES aumentasse em aproximadamente 19% e que a conversão permanecesse constante.



**Figura 32 – Cromatogramas obtidos por GC-FID para as amostras de biodiesel (reações**

**1.1 a 1.7).**

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 17 – Conteúdo de FAMES para as amostras de biodiesel produzidas com ácido oleico como matéria-prima.**

Composto	Estrutura	FAMES (%)						
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,6	0,5
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	1,6	1,7	1,6	1,8	1,5	1,7	1,6
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1(c+t)	59,5	58,2	55,7	61,3	53,3	59,4	53,0
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2(c+t)	3,1	2,7	4,0	3,3	2,4	3,4	2,4
<b>Total</b>		64,7	63,1	62,0	66,9	57,7	65,1	57,5

Fonte: Autoria própria.

Os FAMES encontrados nas amostras de biodiesel produzidas a partir de ácido oleico são: éster metílico do ácido palmítico (C16:0), éster metílico do ácido esteárico (C18:0), éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico (C18:1(c+t)) e éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2(c+t)). Comparando esses resultados com os resultados da derivatização do ácido oleico, verifica-se que os FAMES presentes são os mesmos em ambos os casos, como esperado. A proporção de cada FAME também é semelhante, o pico do éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico é o que aparece em maior quantidade e os outros três picos representam uma pequena parte do conteúdo de FAMES. É possível verificar também que o conteúdo de éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico é o que sofre maior variação entre as diferentes amostras de biodiesel, sendo que a diferença entre o valor final e inicial é de 6,5%, um valor significativo tendo em vista que a diferença entre o conteúdo total de FAMES final e inicial é de 7,2%. O éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico sofrem uma pequena variação, uma diferença de somente 0,7%, enquanto os dois outros FAMES continuam praticamente constantes.

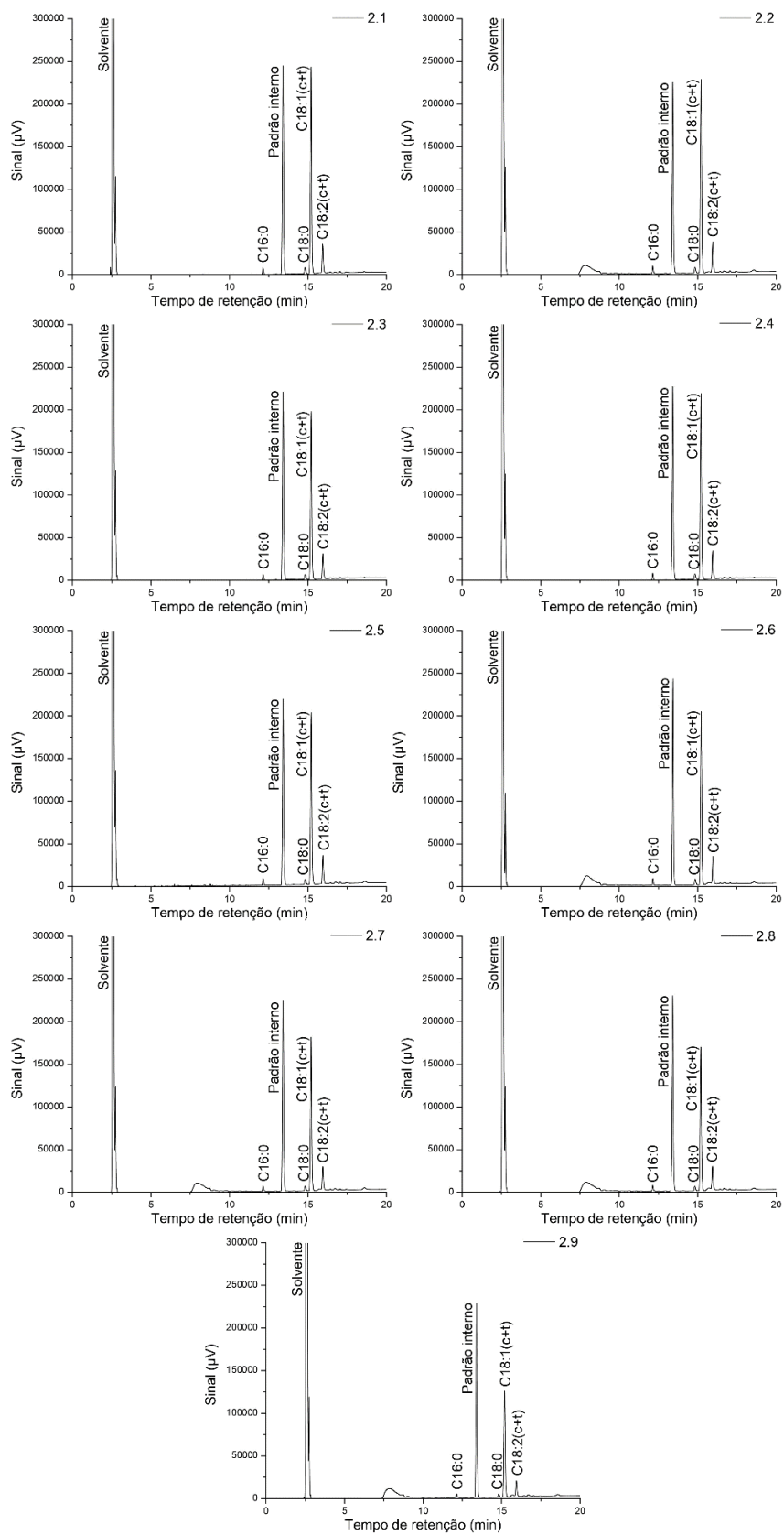
### 5.5.2 Reações utilizando óleo simulado de elevada acidez

Os resultados de acidez do biodiesel, conversão da reação em termos de redução de acidez e conteúdo de FAMES do biodiesel para cada reação utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima são apresentados na Tabela 18. Esses resultados são discutidos na seção 5.7, associando-os com a reutilização do líquido iônico. A Figura 33 apresenta os cromatogramas obtidos para cada amostra de biodiesel (reações 2.1 a 2.9), e a Tabela 19 mostra os resultados do conteúdo de cada FAME nessas amostras. As condições de reação utilizadas foram: temperatura de 65 °C, tempo de reação de 4 horas, razão molar 1:10 de óleo/metanol e 10% (m/m) de LI.

**Tabela 18 – Valores da acidez do biodiesel, conversão e conteúdo em FAMES para as reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.**

Reação	Ciclo	Acidez do biodiesel (mg KOH/g)	Conversão (%)	Conteúdo de FAMES (%)
2.1	1	38,2	45,6	24,1
2.2	2	35,8	49,0	25,8
2.3	3	39,4	43,9	22,3
2.4	4	38,0	45,9	24,3
2.5	5	40,6	42,3	24,1
2.6	6	41,8	40,5	22,3
2.7	7	43,7	37,8	20,6
2.8	8	46,5	33,9	19,3
2.9	9	51,2	27,2	14,0

Fonte: Autoria própria.



**Figura 33 – Cromatogramas obtidos por GC-FID para as amostras de biodiesel (reações 2.1 a 2.9).**

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 19 – Conteúdo de FAMES para as amostras de biodiesel produzidas com um óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.**

Composto	Estrutura	FAMES (%)								
		2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	0,6	0,7	0,5	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,4
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,4
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	20,1	21,2	18,4	19,9	19,4	17,9	16,6	15,4	11,2
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	2,8	3,2	2,7	3,0	3,3	3,2	2,7	2,7	1,9
<b>Total</b>		24,2	25,8	22,3	24,2	24,1	22,4	20,5	19,3	14,0

Fonte: Autoria própria.

Os FAMES encontrados nas amostras de biodiesel produzidas a partir do óleo simulado de elevada acidez são: éster metílico do ácido palmítico (C16:0), éster metílico do ácido esteárico (C18:0), éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico (C18:1(c+t)) e éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2(c+t)). Comparando esses resultados com os resultados da derivatização do óleo alimentar usado e do ácido oleico, verifica-se que a distribuição dos FAMES é mais parecida com aquela obtida na derivatização do ácido oleico, devido à maior quantidade de éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico e à baixa quantidade de éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico. Além disso, o conteúdo total de FAMES é menor do que quando se utiliza somente o ácido oleico como matéria-prima e o conteúdo de FAMES das primeiras reações, cerca de 25%, corresponde a aproximadamente 65% do valor de ácido oleico incorporado no óleo alimentar usado (valor médio de conteúdo de FAMES quando utilizado somente AO como matéria-prima). Isso indica que o líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] promoveu apenas a reação de esterificação do ácido oleico, como previsto em estudos anteriores dos investigadores Roman, 2018 [41] e Goes, 2018 [12], apresentados na seção 3.3. É possível verificar que o conteúdo de éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido elaídico é o que sofre maior variação entre as diferentes amostras de biodiesel, sendo a diferença entre o

valor final e inicial de 8,9%, um valor significativo tendo em vista que a diferença entre o conteúdo total de FAMES final e inicial é de 10,2%. O éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico sofrem uma pequena variação, apenas de 0,9%, enquanto os dois outros FAMES continuam praticamente constantes.

Goes, 2018 [12] e Roman, 2018 [41], também utilizaram um óleo simulado, composto por óleo alimentar usado incorporado com ácido oleico, na produção de biodiesel com o líquido iónico [HMIM][HSO<sub>4</sub>]. Goes, 2018 [12], utilizou condições de reação mais semelhantes às utilizadas neste estudo, sendo elas: 40% (m/m) de ácido oleico, temperatura de 90 °C, tempo de reação 4 horas, razão molar óleo/metanol de 1:20 e 10% (m/m) de catalisador. Como resultado, obteve uma conversão em termos de acidez de 74,89% e um conteúdo de FAMES de 29,1%. Verifica-se que o aumento da razão molar óleo/metanol e da temperatura implicou em um conteúdo de FAMES ligeiramente maior e uma conversão bastante alta. Roman, 2018 [41], utilizou os seguintes parâmetros de reação para 40% (m/m) de ácido oleico: tempo de 8 horas, temperatura de 110 °C, 15% (m/m) de catalisador e razão molar óleo/metanol de 1:20. O resultado obtido foi um conteúdo de FAMES de 37,93%, um valor significativamente mais alto.

Ambos autores concluíram que o LI foi capaz somente de esterificar os ácidos gordos livres presentes no ácido oleico, sem ocorrer reação de transesterificação.

### 5.5.3 Reações de tratamento do óleo alimentar usado

Como o líquido iónico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] não é capaz de promover reações de transesterificação nas condições utilizadas, surge a ideia de utilizar esse LI para o tratamento do óleo alimentar usado, esterificando os ácidos gordos livres presentes na amostra e diminuindo a sua acidez. Assim, é possível realizar uma reação de transesterificação com um catalisador básico convencional utilizando o óleo tratado como matéria-prima, sem o problema de saponificação, e obter um biodiesel de acordo com as normas técnicas. O tratamento do óleo usado é feito a partir de uma reação de esterificação com metanol, seguindo os mesmos procedimentos para a produção de biodiesel, conforme descrito na seção 4.3.1.

O tratamento do óleo alimentar usado é feito com o objetivo de reduzir a sua acidez de 6,1 mg KOH/g para um valor de aproximadamente 2 mg KOH/g, valor máximo

de referência a partir do qual se considera que a acidez do óleo é excessiva, e pode comprometer significativamente o processo de transesterificação através de catálise alcalina. Este valor foi estabelecido a partir da realização de uma pesquisa bibliográfica. Um estudo que mostra a necessidade da redução da acidez do óleo usado é de Banani *et al.*, 2015 [49]. Os autores produziram biodiesel por duas etapas a partir de um óleo alimentar usado com índice de acidez de 32,8 mg KOH/g. A primeira etapa consistiu na esterificação do óleo com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtendo amostras de óleo tratado com índices de acidez variando entre 2,2 e 10,3 mg KOH/g. A segunda etapa consistiu na transesterificação dessas amostras com um catalisador básico comum, o KOH. A amostra de biodiesel que obteve o melhor conteúdo de FAMES (98,0%) foi aquela em que se utilizou o óleo tratado com o menor índice de acidez, 2,2 mg KOH/g. Quando utilizada uma amostra de óleo tratado com índice de acidez 6,1 mg KOH/g, valor igual ao do óleo usado utilizado nesse trabalho, o conteúdo de FAMES obtido foi de apenas 80,0%, comprovando a necessidade de um óleo com baixa acidez para um melhor rendimento da reação de transesterificação. Assim, o índice de acidez de cerca de 2 mg KOH/g foi escolhido para este trabalho, pois mostrou obter uma amostra de biodiesel com conteúdo de FAMES elevado.

Para otimizar o procedimento para a redução de acidez do óleo foram usadas quatro condições experimentais diferentes para as reações, sendo elas: temperatura de 65 °C, tempo de 4 horas, razão molar óleo/metanol variando entre 1:15 e 1:20 e quantidade de líquido iônico variando entre 10% e 15% (m/m). Os resultados para a acidez do óleo tratado, conversão da reação em termos de redução de acidez e conteúdo de FAMES do óleo tratado para cada reação de tratamento do óleo alimentar usado são apresentados na Tabela 20. A análise por cromatografia em fase gasosa foi realizada para confirmar que não ocorreu reação de transesterificação.

É possível verificar que mantendo a razão molar de óleo/metanol em 1:15 (reações 3.1 e 3.2), quanto maior a percentagem mássica de líquido iônico em relação ao óleo, maior é a redução da acidez do óleo tratado. Com 15% em massa de LI, o valor de acidez obtido foi de 1,8 mg KOH/g, enquanto com 10% obteve-se 2,4 mg KOH/g. Com a razão molar de óleo/metanol em 1:20 (reações 3.3 e 3.4), a acidez do óleo tratado é constante independentemente da percentagem de massa de líquido iônico em relação ao óleo. Observa-se um valor de 1,9 mg KOH/g para ambas as condições.

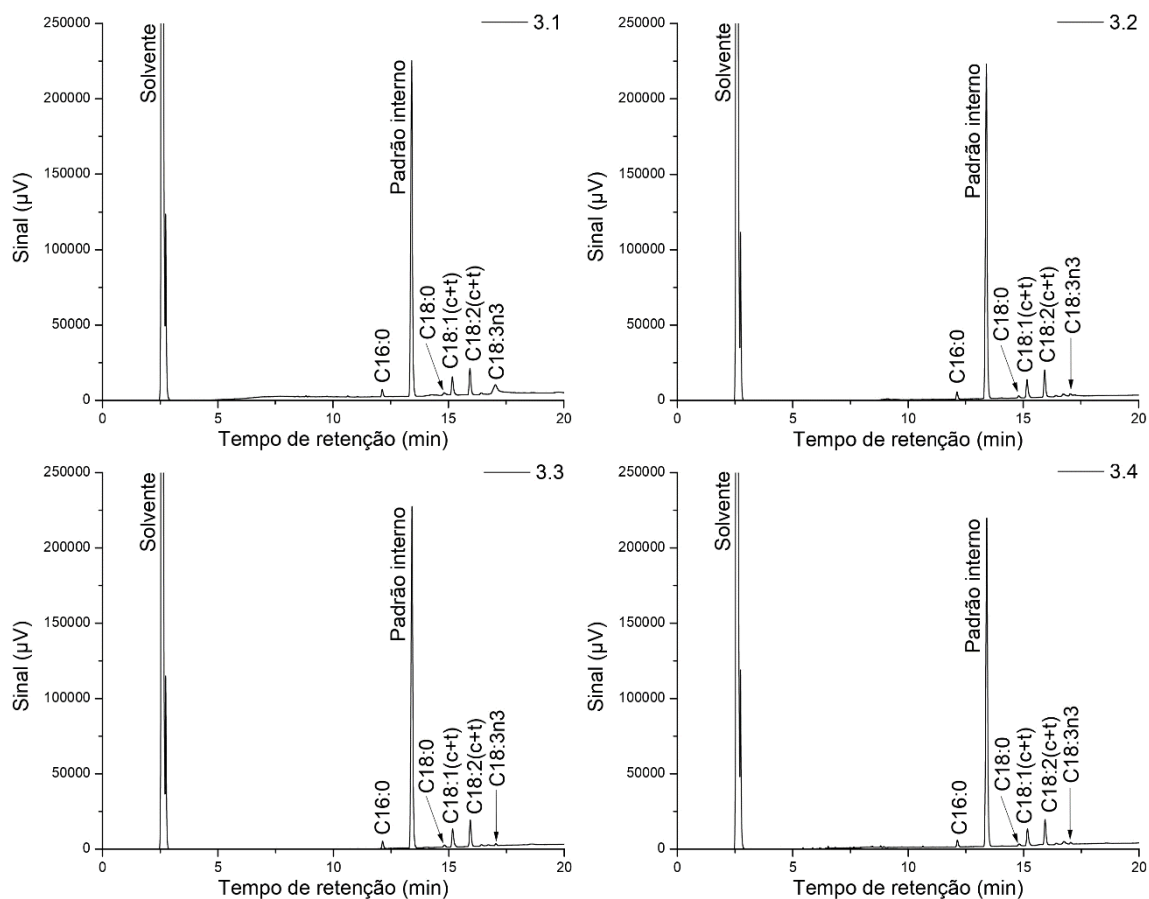
**Tabela 20 – Valores da acidez do óleo tratado, conversão e conteúdo em FAMES para as reações de tratamento do óleo alimentar usado.**

Reação	Parâmetros da reação	Acidez do óleo tratado (mg KOH/g)	Conversão (%)	Conteúdo de FAMES (%)
3.1	65°C, 4h, 1:15, 15% m/m	1,8	71,3	5,1
3.2	65°C, 4h, 1:15, 10% m/m	2,4	61,5	3,5
3.3	65°C, 4h, 1:20, 10% m/m	1,9	67,9	3,3
3.4	65°C, 4h, 1:20, 15% m/m	1,9	68,1	3,3

Fonte: Autoria própria.

Como o líquido iónico foi recuperado e reutilizado após cada reação, o maior conteúdo de FAMES da reação 3.1 deve-se, provavelmente, ao facto de nessa reação se ter utilizado uma amostra de LI comercial. Por outro lado, nas restantes reações utilizou-se o LI recuperado no ensaio anterior, com a sequência indicada na Tabela 20, o que pode ter contribuído para o decréscimo constatado no rendimento destas reações subsequentes. O baixo conteúdo de FAMES observado em todos os ensaios indica que não houve reação de transesterificação. É provável que tenha acontecido somente a reação de esterificação dos ácidos gordos livres presentes no óleo alimentar usado. A Figura 34 apresenta os cromatogramas obtidos para cada reação, e a Tabela 21 mostra os resultados do conteúdo de cada FAME nas amostras de óleo tratado.

Os FAMES encontrados nas amostras do óleo alimentar usado tratado são: éster metílico do ácido palmítico (C16:0), éster metílico do ácido esteárico (C18:0), éster metílico do ácido oleico e éster metílico do ácido eláidico (C18:1(c+t)), éster metílico do ácido linoleico e éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2(c+t)) e éster metílico do ácido linolénico (C18:3n3). Comparando esses resultados com os resultados da derivatização do óleo alimentar usado, verifica-se que os FAMES presentes são os mesmos em ambos os casos, porém em proporções bem diferentes. Nesse caso, verifica-se a baixa quantidade de todos os FAMES, variando de 0,1 a 1,7%. A maior variação no conteúdo é do éster metílico do ácido linolénico, sendo seu valor mais alto, 1,7%, na reação 3.1, enquanto nas outras reações representa 0,1 a 0,2%, o que pode ser justificado pelo uso do líquido iónico comercial. A quantidade dos outros FAMES permanece praticamente constante em toda as reações.



**Figura 34 – Cromatogramas obtidos para as amostras de óleo tratado (reações 3.1 a 3.4).**

Fonte: Autoria própria.

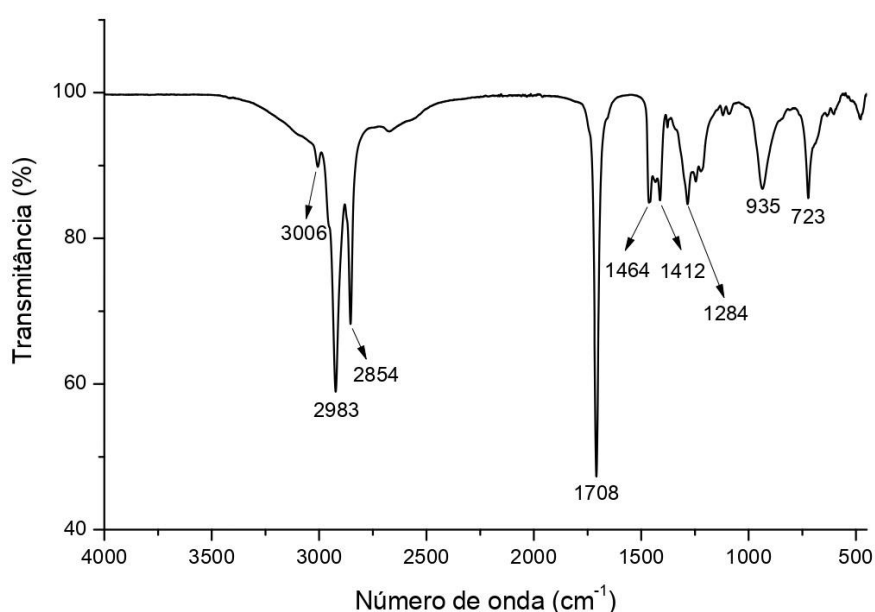
**Tabela 21 – Conteúdo de FAMES para as amostras de óleo alimentar usado tratado.**

Nome do pico	Estrutura	FAMES (%)			
		3.1	3.2	3.3	3.4
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	0,4	0,4	0,4	0,4
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	0,3	0,1	0,1	0,1
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1 (c+t)	1,2	1,2	1,1	1,1
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2 (c+t)	1,6	1,6	1,5	1,5
Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	1,7	0,2	0,1	0,1
<b>Total</b>		<b>5,1</b>	<b>3,5</b>	<b>3,3</b>	<b>3,3</b>

Fonte: Autoria própria.

## 5.6 Análises por FTIR

A análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi utilizada para verificar a eficiência do processo de recuperação do líquido iônico e identificar a natureza das matérias-primas, reagentes e do biodiesel produzido, verificando se houve a conversão de ácidos gordos livres em ésteres. A Figura 35 apresenta o espectro de FTIR do ácido oleico, utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel.



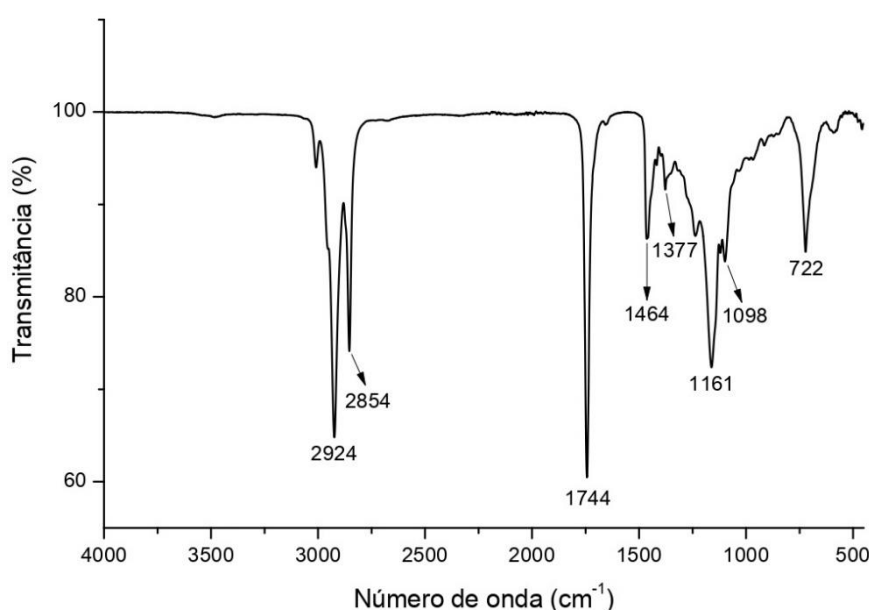
**Figura 35 – Espectro de FTIR do ácido oleico.**

Fonte: autoria própria.

Os ácidos carboxílicos possuem uma banda geralmente muito larga que ocorre entre 3400 e 2400  $\text{cm}^{-1}$ , e centrada em 3000  $\text{cm}^{-1}$ , que representa a ligação O-H fortemente ligada por ligação de hidrogênio. Essa banda normalmente se sobrepõe às absorções C-H. No espectro de FTIR do ácido oleico é possível visualizar essa banda centrada em 3006  $\text{cm}^{-1}$  [12,54]. As bandas de 2983 e 2854  $\text{cm}^{-1}$  que se sobrepõem à ligação O-H estão associadas ao alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H alifáticas com hibridização  $\text{sp}^3$ . O estiramento C=O também é característico de ácidos carboxílicos e ocorre por volta de 1730-1700  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro do AO essa banda ocorre em 1708  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a banda mais forte e afiada presente no espectro. A banda 1464  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ , e a banda 1412  $\text{cm}^{-1}$  ao dobramento da

ligação C-O-H, que aparece como um pico largo e fraco entre  $1440$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C-O, também característico do AO, ocorre geralmente na faixa de  $1320$  a  $1210\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade média. Nesse caso a ligação aparece em  $1284\text{ cm}^{-1}$ . A banda a  $935\text{ cm}^{-1}$  é resultante de uma deformação angular fora do plano da ligação O-H. O movimento de *rocking* associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta ocorre aproximadamente em  $720\text{ cm}^{-1}$ , aparecendo em  $723\text{ cm}^{-1}$  nessa amostra [41,54].

A Figura 36 apresenta o espectro de FTIR do óleo alimentar usado, uma das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

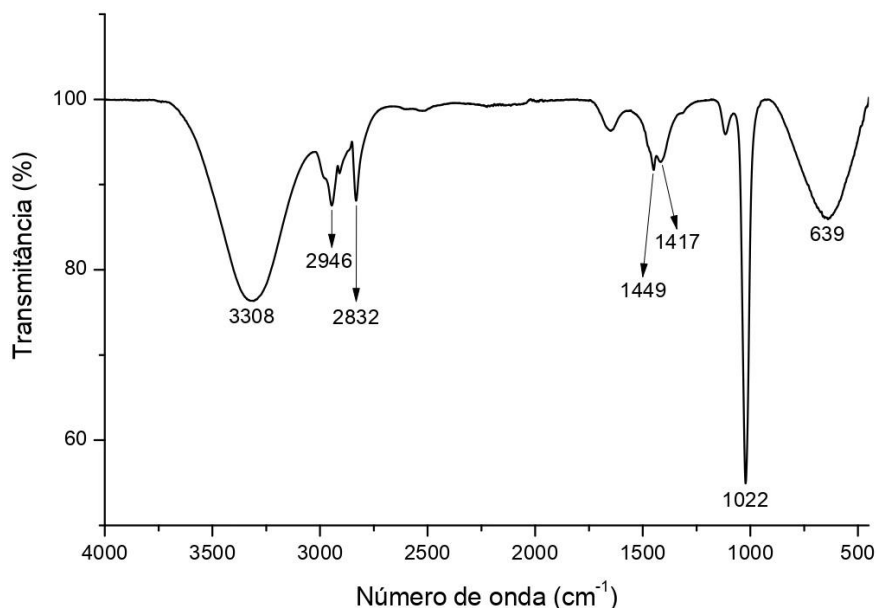


**Figura 36 – Espectro de FTIR do óleo alimentar usado.**

Fonte: Autoria própria.

O óleo é composto principalmente por triglicerídeos, que são ésteres. Assim como no espectro do ácido oleico, as bandas  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H alifáticas com hibridização  $\text{sp}^3$  [41,54]. O estiramento C=O, característico também de ésteres, aparece na faixa de  $1750$  a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , ocorrendo em  $1744\text{ cm}^{-1}$  nessa amostra. A banda  $1464\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ , e a banda  $1377\text{ cm}^{-1}$ , ao dobramento da ligação  $\text{CH}_3$ . O estiramento C-O aparece como duas ou mais bandas, sendo uma das mais fortes e mais larga, na faixa de  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nesse caso, a ligação aparece em  $1161$  e  $1098\text{ cm}^{-1}$ . Como visto também do espectro do ácido oleico, o movimento de *rocking* associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta ocorre em  $722\text{ cm}^{-1}$  [54].

A Figura 37 apresenta o espectro de FTIR obtido na análise do metanol.

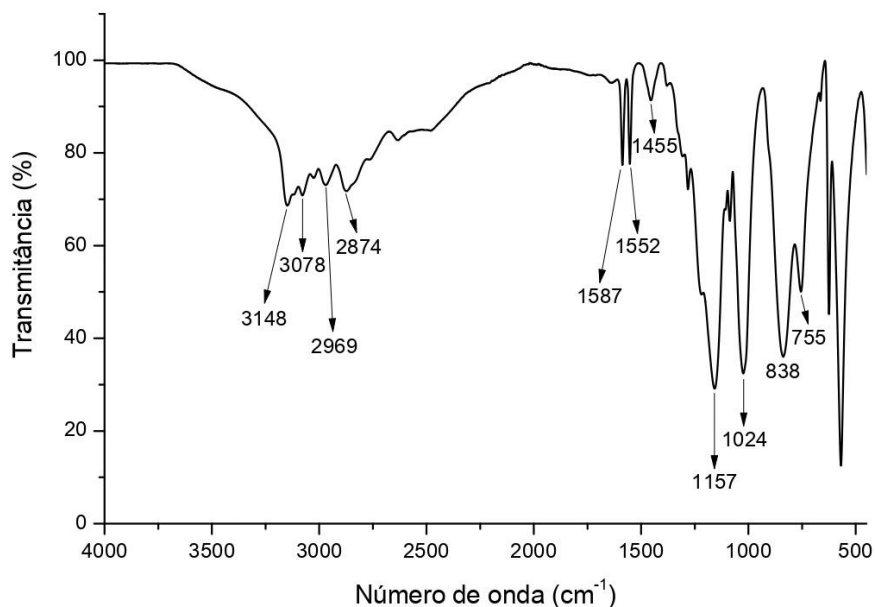


**Figura 37 – Espectro de FTIR do metanol.**

Fonte: Autoria própria.

A banda de O-H, que mais caracteriza um álcool, com ligação de hidrogénio é larga e ocorre entre 3400 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que nessa amostra a ligação pode ser vista em 3308  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas 2946 e 2832  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento das ligações C-H alifáticas com hibridização  $\text{sp}^3$ . A banda 1449  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com dobramento da ligação  $\text{CH}_3$ . O dobramento da ligação C-O-H, que também caracteriza um álcool, aparece normalmente como um pico largo e fraco entre 1440 e 1220  $\text{cm}^{-1}$ , e frequentemente é mascarado pelos dobramentos  $\text{CH}_3$ . Nessa amostra essa ligação pode ser vista em 1417  $\text{cm}^{-1}$ . O estiramento C-O, também característico de álcool, ocorre na faixa de 1260 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , e nesse caso é representado pela banda 1022  $\text{cm}^{-1}$  [53]. A deformação da ligação C-O-H fora do plano dá origem a uma segunda banda larga, que ocorre em 639  $\text{cm}^{-1}$  [41].

A Figura 38 apresenta o espectro de FTIR do líquido iónico hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]).

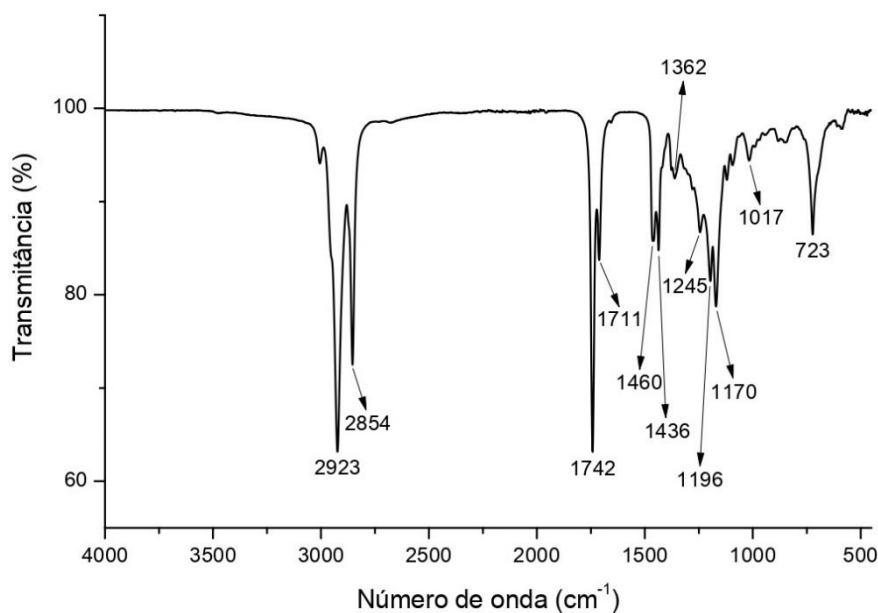


**Figura 38 – Espectro de FTIR do líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>].**

Fonte: Autoria própria.

A faixa correspondente à ligação C-H para anéis heteroaromáticos contendo nitrogénio ocorre aproximadamente em 3180-3090  $\text{cm}^{-1}$ , portanto as bandas 3148 e 3078  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de alongamento das ligações C-H no catião. As bandas 2969 e 2876  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento simétrico e assimétrico, respetivamente, da ligação CH<sub>3</sub>. Os compostos heterocíclicos com um anel de cinco membros e duas ligações duplas geralmente apresentam três vibrações no anel perto de 1590, 1490 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ , logo as bandas 1587, 1552 e 1455  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas ao anel presente no catião imidazólio. O grupo HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> apresenta duas bandas de absorção, uma entre 1190 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  relacionada ao grupo SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> assimétrico e outra entre 1080 e 1015  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao grupo SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> simétrico. Assim, as bandas 1157 e 1024  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao anião. Além disso, a maioria dos anéis de cinco membros contendo um grupo CH=CH não substituído apresenta uma forte absorção de hidrogénio na região 900-700  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto, as bandas 838 e 755  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a essa vibração [41,54].

A Figura 39 apresenta o espectro de FTIR da amostra 1.1 de biodiesel. As condições utilizadas foram 4 horas de reação, temperatura de 65°C, razão molar 1:10 de ácido oleico/metanol e 10% (m/m) de líquido iônico. Os espectros das demais reações utilizando o ácido oleico como matéria-prima e o LI reutilizado não apresentam diferenças significativas.



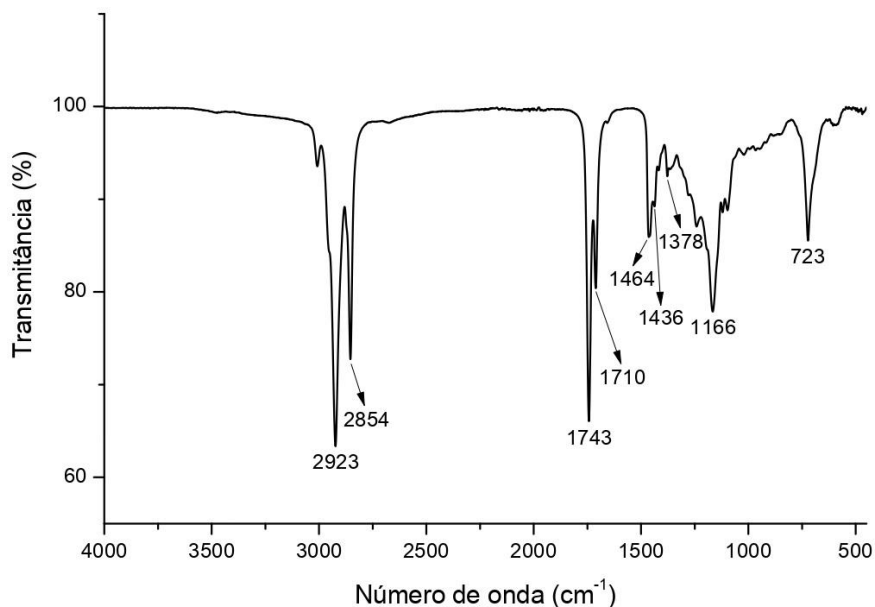
**Figura 39 – Espectro de FTIR da amostra 1.1 de biodiesel.**

Fonte: Autoria própria.

As bandas 2923 e 2854  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações C-H alifáticas com hibridização  $\text{sp}^3$ . As diferenças com o ácido oleico estão relacionadas ao desaparecimento da banda larga centrada em 3006  $\text{cm}^{-1}$  e da banda correspondente ao dobramento da ligação C-O-H em 1412  $\text{cm}^{-1}$ , e ao deslocamento na absorção da ligação C=O, que nos ésteres ocorre na faixa de 1750 a 1735  $\text{cm}^{-1}$ , e agora aparece em 1742  $\text{cm}^{-1}$ . Porém ainda é possível visualizar a banda 1711  $\text{cm}^{-1}$ , mas em menor intensidade, que é referente à ligação C=O presente no ácido oleico. Portanto pode-se concluir que nem todos os ácidos gordos livres foram convertidos em ésteres. As bandas 1436 e 1362  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao dobramento da ligação  $\text{CH}_3$  e a banda 1460  $\text{cm}^{-1}$  ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ . A vibração de alongamento C-O aparece com duas ou mais bandas na região de 1300 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que a banda na faixa 1300-1150  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao grupo carbonilo e a outra banda, geralmente mais fraca que a primeira, aparece na faixa 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Assim, as bandas 1245, 1196, 1170 e 1017  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento C-O. O movimento de *rocking* associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta ocorre em 723  $\text{cm}^{-1}$  [41,54].

A Figura 40 apresenta o espectro de FTIR da amostra 2.1 de biodiesel. As condições utilizadas foram 4 horas de reação, temperatura de 65°C, razão molar 1:10 de óleo simulado/metanol e 10% (m/m) de líquido iônico. Os espectros das demais reações

utilizando o óleo simulado como matéria-prima e o LI reutilizado não apresentam diferenças significativas.



**Figura 40 – Espectro de FTIR da amostra 2.1 de biodiesel.**

Fonte: Autoria própria.

Como os triglicerídeos presentes no óleo alimentar usado e os ésteres presentes no biodiesel possuem a mesma natureza, é difícil verificar se houve produção de biodiesel. Comparando a Figura 40 com o espectro de FTIR do óleo alimentar usado, percebe-se que as únicas diferenças são a presença da banda  $1710\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à ligação C=O presente no ácido oleico, concluindo que nem todos os ácidos gordos livres presentes na amostra de AO foram convertidos em ésteres, e da banda  $1436\text{ cm}^{-1}$ , presente na amostra 1.1 de biodiesel.

Os espectros de FTIR das amostras de óleo tratado (3.1 a 3.4), são praticamente idênticos ao espectro do óleo alimentar usado, e por isso não serão apresentados.

## 5.7 Recuperação do líquido iónico

A recuperação do líquido iónico foi estudada nas reações utilizando o ácido oleico como matéria-prima e naquelas em que foi utilizado o óleo simulado de elevada acidez. O líquido iónico era recuperado e reutilizado na reação consecutiva. Assim, no ciclo um é utilizado líquido iónico comercial, e nos demais ciclos, o LI recuperado da reação

anterior. Além disso, o líquido iônico também foi recuperado e reutilizado nas reações de tratamento do óleo alimentar usado, porém não foi avaliado o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iônico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação, pois em cada reação utilizou-se condições diferentes. Nesse último caso, o LI foi recuperado e reutilizado somente para não se utilizar o LI comercial.

As tabelas a seguir apresentam as massas iniciais e recuperadas de líquido iônico e a percentagem de recuperação de LI (em relação à massa inicial utilizada naquela reação) para cada reação realizada, tanto com o ácido oleico, Tabela 22, quanto com o óleo simulado, Tabela 23. Nas reações com AO verifica-se que foi possível recuperar o LI seis vezes, obtendo no último ciclo uma massa correspondente a 8,9% da massa inicial utilizada na primeira reação. Já nas reações com óleo simulado, foi possível recuperar o LI oito vezes, obtendo no último ciclo uma massa correspondente a 7,7% da massa inicial utilizada na primeira reação. Esses valores baixos são devidos às perdas que acontecem no processo de recuperação/reutilização, principalmente ao mudar a fase contendo o líquido iônico para outros recipientes. Para ultrapassar esse problema, deve ser utilizada uma quantidade maior de líquido iônico comercial na primeira reação, assim o seu manuseio é mais fácil e as perdas são menores.

**Tabela 22 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações utilizando o ácido oleico como matéria-prima.**

<b>Reação</b>	<b>Ciclo</b>	<b>Massa inicial LI (g)</b>	<b>Massa recuperada LI (g)</b>	<b>Recuperação em massa LI (%)</b>
1.1	1	5,3	3,9206	74,0
1.2	2	3,2	2,6930	84,2
1.3	3	2,5	1,9088	78,9
1.4	4	1,8029	1,3458	74,6
1.5	5	1,2851	1,0429	81,2
1.6	6	0,9414	0,7587	80,6
1.7	7	0,6594	0,4701	71,3

Nota: as massas que apresentam uma casa decimal foram medidas em uma balança de precisão devido ao limite máximo da balança analítica.

Fonte: Autoria própria.

**Tabela 23 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.**

Reação	Ciclo	Massa inicial	Massa recuperada	Recuperação em
		LI (g)	LI (g)	massa LI (%)
2.1	1	5,6	4,6828	88,0
2.2	2	4,4	3,8443	87,4
2.3	3	3,5736	3,1501	88,2
2.4	4	3,0360	2,6299	86,6
2.5	5	2,4348	2,1147	86,9
2.6	6	1,9095	1,5480	81,1
2.7	7	1,3784	1,1455	83,1
2.8	8	0,9379	0,7495	79,9
2.9	9	0,6063	0,4329	71,4

Nota: as massas que apresentam uma casa decimal foram medidas em uma balança de precisão devido ao limite máximo da balança analítica.

Fonte: Autoria própria.

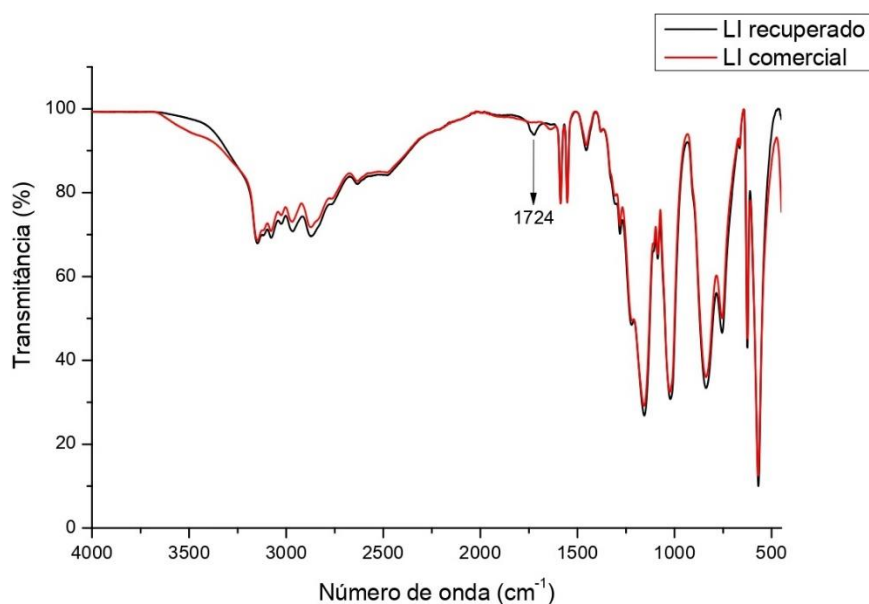
Na Tabela 24 são apresentados os mesmos dados para as reações de tratamento do óleo alimentar usado. O LI foi recuperado três vezes, e ao final sua massa era correspondente a 51,1% da massa inicial utilizada na primeira reação. Esse valor obtido é bem mais alto que nos casos anteriores pois a quantidade de ciclos de recuperação foi inferior.

**Tabela 24 – Resultados da recuperação do líquido iônico nas reações de tratamento do óleo alimentar usado.**

Reação	Massa inicial	Massa recuperada	Recuperação em
	LI (g)	LI (g)	massa LI (%)
3.1	3,0012	2,7943	98,0
3.2	2,6492	2,3530	88,5
3.3	2,1372	1,9382	90,7
3.4	1,8072	1,5328	84,8

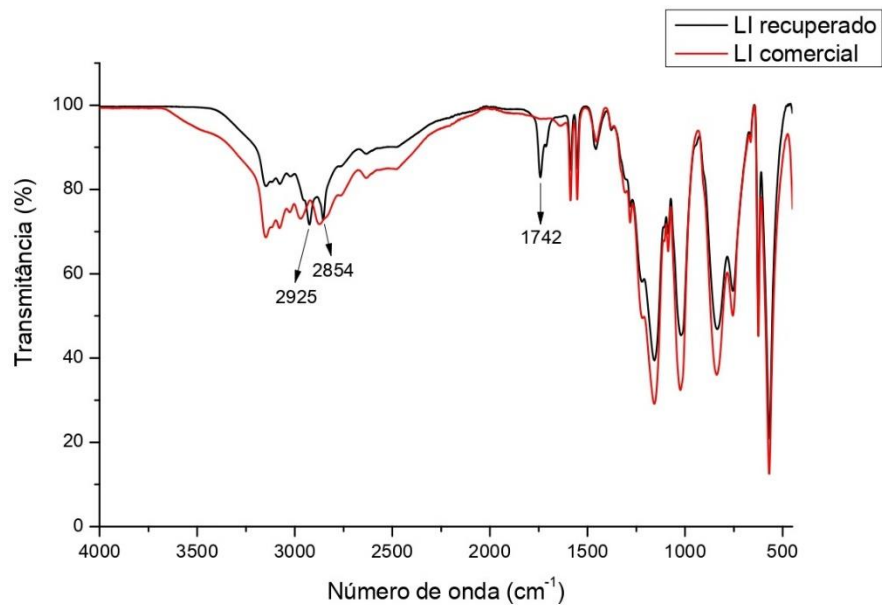
Fonte: Autoria própria.

Para verificar se o líquido iônico recuperado no final de cada conjunto de reações ainda correspondia à sua estrutura inicial foram realizadas análises por FTIR. Na Figura 41 é apresentada a comparação entre os espectros do líquido iônico comercial, utilizado na primeira reação, e o líquido iônico recuperado da última reação com o ácido oleico como matéria-prima. A correspondência entre os espectros é de 99,3%, ou seja, a estrutura do LI inicial e do LI recuperado são praticamente iguais. Na Figura 42 é apresentada a mesma análise do LI para as reações utilizando o óleo simulado como matéria-prima. Nesse caso a correspondência entre o líquido iônico recuperado da última reação e o inicial é de 90,0%, valor mais baixo que o anterior, porém as estruturas do LI inicial e LI recuperado ainda são bastante semelhantes. Na Figura 43 é apresentada essa análise para o líquido iônico recuperado da última reação de tratamento do óleo usado. A correspondência entre os espectros do LI comercial e do LI recuperado é de 97,6%. Assim, pode-se concluir que o processo de recuperação do líquido iônico é efetivo, pois o LI mantém sua estrutura inicial praticamente inalterada em todos os casos.



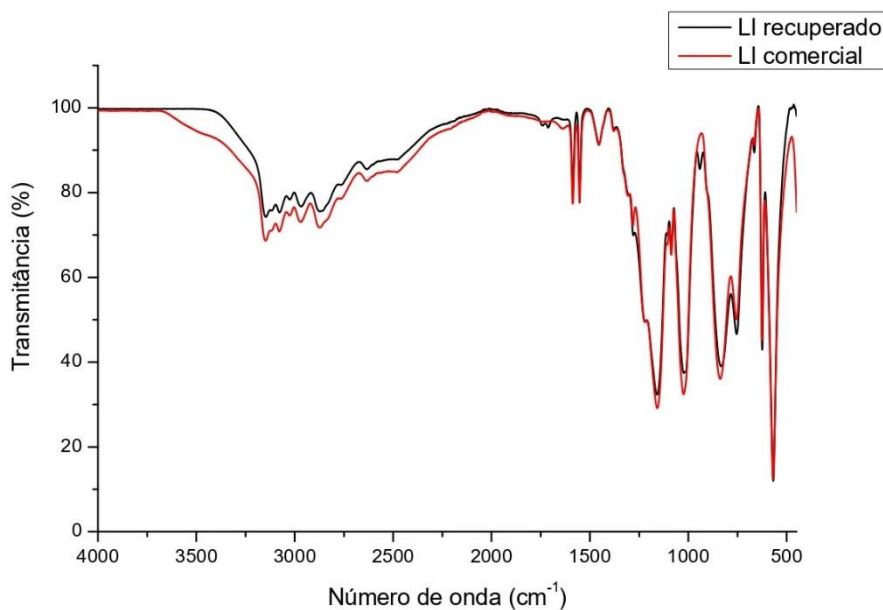
**Figura 41 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico recuperado da reação 1.7 e o líquido iônico comercial.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 42 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico recuperado da reação 2.9 e o líquido iônico comercial.**

Fonte: Autoria própria.



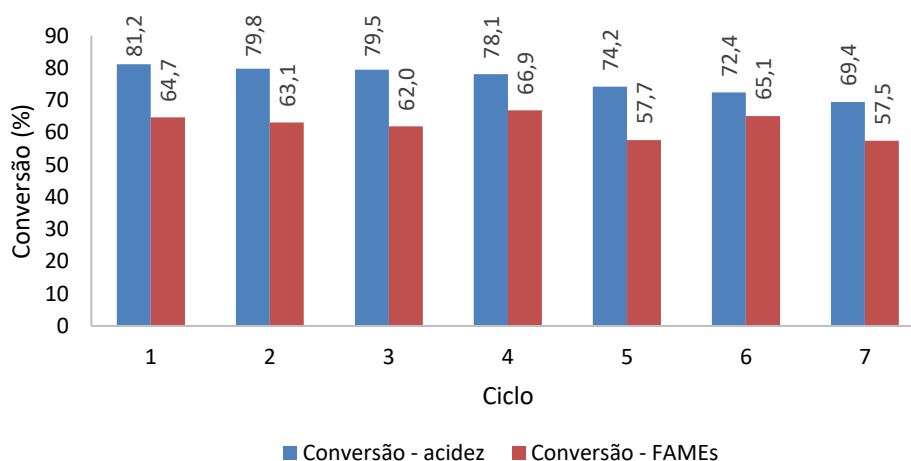
**Figura 43 – Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico recuperado da reação 3.4 e o líquido iônico comercial.**

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 41, percebe-se que a diferença mais significativa entre os dois espectros de FTIR é a banda  $1724\text{ cm}^{-1}$ , porém essa vibração de absorção não está presente nos espectros do ácido oleico, metanol e biodiesel. Portanto, pode ser devida à presença de

alguma impureza proveniente do processo de produção de biodiesel ou da recuperação do líquido iônico. Já na Figura 42, percebe-se que as diferenças mais significativas entre os dois espectros de FTIR são as bandas 2925, 2854 e 1742  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 2925  $\text{cm}^{-1}$  está presente no espectro do óleo alimentar usado e da amostra de biodiesel, assim como a banda 2854  $\text{cm}^{-1}$ , que ainda está presente no espectro do ácido oleico. A banda 1742  $\text{cm}^{-1}$  também está presente no espectro do óleo alimentar usado e da amostra de biodiesel, porém percebe-se que seu formato se assemelha mais àquela apresentada na amostra 2.1 de biodiesel. Assim, indica-se que há contaminação da fase pesada com fase leve, o que pode ter ocorrido na separação das fases. Na Figura 43 não se percebe uma diferença significativa entre os dois espectros.

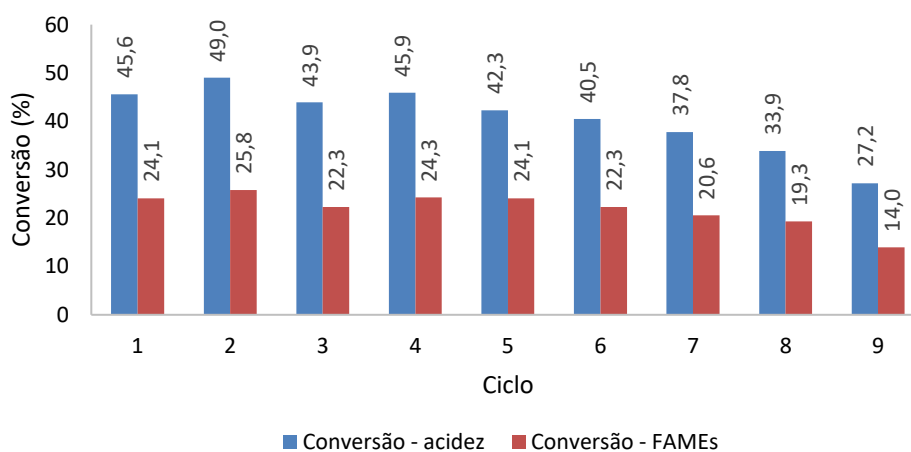
A Figura 44 apresenta o comportamento da conversão em termos de redução de acidez e de FAMES ao longo dos diversos ciclos para as reações com AO. É possível verificar que a conversão em termos de redução de acidez diminui sempre à medida que o líquido iônico é reutilizado, sendo que a diferença até o ciclo 4 de 3,1% é relativamente pequena. A partir do quarto ciclo começa a diminuir mais significativamente, com uma redução de 8,7%. A diferença entre o primeiro e o último ciclo é de 11,8%. A conversão em termos de FAMES também diminui, porém nos ciclos 4 e 6 há um aumento relativamente aos ciclos imediatamente anteriores. Apesar dessa variação, observa-se uma tendência geral de decréscimo do rendimento da reação. A diferença entre o primeiro e o último ciclo é de 7,2%.



**Figura 44 – Resultados da conversão e conteúdo de FAMES nas reações utilizando ácido oleico como matéria-prima.**

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 45 é apresentado o comportamento da conversão em termos de redução de acidez e de FAMES ao longo dos ciclos para as reações com o óleo simulado. A conversão mantém-se praticamente constante, com pequenas alterações até o ciclo 5, com uma média de 45,4% e desvio padrão de 2,5%, e então começa a cair gradativamente até o ciclo 7, com uma diminuição de 4,5%. A partir do sétimo ciclo há uma diminuição significativa de 10,6%. A diferença entre o primeiro e o último ciclo é de 18,4%. A conversão em termos de FAMES também se mantém praticamente constante até o ciclo 6, com uma média de 23,8% e desvio padrão de 1,3%, e então começa a diminuir, mas menos drasticamente que a conversão em termos de redução de acidez, com uma redução de 8,3%. A diferença entre o primeiro e o último ciclo é de 10,1%.



**Figura 45 – Resultados da conversão e conteúdo de FAMES nas reações utilizando o óleo simulado de elevada acidez como matéria-prima.**

Fonte: Autoria própria.

Como mencionado na seção 3.3, Wei *et al.*, 2015 [40], estudaram a recuperação do líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] por um processo de lavagem com acetato de etilo, e a sua reutilização foi feita por quatro ciclos em reações de transesterificação do óleo de rícino com metanol. O conteúdo de FAMES das amostras de biodiesel caiu de 89,8% para 82,3%, uma diferença de 7,5%. Em comparação com o presente estudo, até o quarto ciclo de reação não é notada uma diminuição significativa do conteúdo de FAMES, que permanece praticamente constante. Uma diferença próxima a 7,5% é obtida com sete ciclos de reação quando utilizado o ácido oleico como matéria-prima e oito a nove ciclos de reação quando utilizado o óleo simulado. De acordo com os autores, aumentando o

número de ciclos para cinco ou mais, o LI tornava-se turvo e a atividade catalítica diminuía notavelmente. Neste estudo o líquido iônico tornou-se turvo na primeira recuperação, porém ainda manteve sua atividade catalítica, provavelmente porque não há formação de glicerina e a separação do líquido iônico é mais fácil.

Goes, 2018 [12], como já mencionado na seção 3.3, reutilizou o líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] por cinco ciclos em reações utilizando o óleo simulado como matéria-prima e metanol. O LI foi recuperado através da secagem da fase pesada a 115 °C por 1 hora e posteriormente por 15 horas a 60 °C. A conversão da reação em termos de redução de acidez diminuiu gradualmente em cada ensaio, sendo que a diferença da primeira reação, com conversão de 95,9%, para a última reação, com conversão de 85,2%, foi de aproximadamente 10%. O conteúdo de FAMES manteve-se praticamente constante nas quatro primeiras reações, com valor aproximadamente de 35%, e caiu 5% na última reação. Neste estudo, quando utilizando o óleo simulado como matéria-prima, a conversão da reação em termos de redução de acidez e o conteúdo de FAMES foram mantidos praticamente constantes até a quinta reação. Isso indica que a recuperação do líquido iônico através da lavagem com água é um processo mais eficiente do aquele utilizado pelo investigador.

Belhaj, 2019 [43], estudou a recuperação do [HMIM][HSO<sub>4</sub>] em reações de esterificação do ácido oleico com diferentes dosagens de catalisador. As outras condições de reação foram iguais às utilizadas neste estudo para a produção de biodiesel. A recuperação do LI também foi feita a partir de lavagem com água. Com 10% (m/m) de catalisador, o conteúdo de FAMES caiu de 73,1% para 45,3% e a conversão, em termos de redução de acidez, de 75,0% para 71,4% com quatro ciclos de reação. Com 15% (m/m) de catalisador, o conteúdo de FAMES caiu de 91,3% para 58,8% com cinco ciclos de reação, sendo que houve uma queda brusca no primeiro ciclo e pequenas oscilações nos outros ciclos, e a conversão caiu de 82,4% para 70,9%. Com 20% (m/m) de catalisador, o conteúdo de FAMES caiu de 78,4% para 59,4%, com oscilações significativas dos valores, e a conversão de 77,4% para 75,3% com quatro ciclos de reação. A correspondência entre o líquido iônico recuperado e o líquido iônico comercial variou de 69% a 83%, o que pode explicar a rápida perda da atividade catalítica do LI.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a produção de biodiesel utilizando metanol como álcool e o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) como catalisador nas reações de esterificação do ácido oleico e de transesterificação de um óleo simulado de elevada acidez composto por óleo alimentar usado incorporado com 40% (m/m) de AO. As condições de reação utilizadas foram: tempo de 4 horas, temperatura de 65 °C, razão molar matéria-prima/metanol de 1:10 e 10% (m/m) de catalisador.

As reações utilizando ácido oleico como matéria-prima obtiveram conversão em termos de redução de acidez de aproximadamente 80% e conteúdo de FAMES por volta de 65%. Enquanto as reações utilizando o óleo simulado como matéria-prima obtiveram conversão próxima de 45% e conteúdo de FAMES de aproximadamente 25%. Com um rendimento de FAMES correspondente a aproximadamente 65% do valor do ácido oleico adicionado, conclui-se que o líquido iônico foi capaz somente de promover reações de esterificação dos ácidos gordos livres nos ensaios realizados.

O processo de recuperação do líquido iônico foi estudado nas mesmas condições de reação, e foi avaliado o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iônico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação. Como o [HMIM][HSO<sub>4</sub>] é um líquido iônico hidrofílico, a sua recuperação foi avaliada usando lavagem com água, um solvente com grande disponibilidade e barato. Esse processo de recuperação se mostrou eficiente, pois a correspondência do LI recuperado com o LI comercial foi de 99,3% para as reações utilizando o ácido oleico e 90,0% para aquelas utilizando o óleo simulado.

Para as reações utilizando o ácido oleico como matéria-prima, a recuperação do LI foi feita em sete ciclos de reação. A conversão da reação em termos de redução de acidez diminuiu de 81,2% para 69,4% e o conteúdo de FAMES de 64,7% para 57,5%. A conversão da reação manteve-se praticamente constante por quatro ciclos, e então começou a diminuir significativamente, enquanto o conteúdo de FAMES teve uma diminuição menos significativa. Para as reações utilizando o óleo simulado como matéria-prima, o LI foi recuperado em nove ciclos de reação. A conversão da reação em termos de redução de acidez diminuiu de 45,6% para 27,2% e o conteúdo de FAMES de 24,1% para 14,0%. A conversão da reação manteve-se praticamente constante por cinco ciclos e

o conteúdo de FAMES por seis ciclos. Pode-se concluir que o líquido iônico pode ser reutilizado quatro vezes sem diminuição significativa do rendimento da reação.

Como o líquido iônico não foi capaz de promover reações de transesterificação, foi estudada a sua utilização para tratamento de óleos alimentares usados de elevada acidez. Assim, o LI catalisa a reação de esterificação dos ácidos gordos livres presentes no óleo usado, diminuindo a sua acidez, para depois ser realizada uma reação de transesterificação com um catalisador básico convencional, evitando problemas de formação de sabão. O tratamento do óleo pode deixar o processo de produção de biodiesel mais caro, porém o líquido iônico usado pode ser recuperado, o que pode diminuir os custos do processo. Além disso, o uso de óleos usados também contribui para uma redução dos custos de produção.

As condições de reação utilizadas para o tratamento do óleo alimentar usado foram: tempo de 4 horas, temperatura de 65 °C, razão molar óleo/metanol variando entre 1:15 e 1:20 e quantidade de catalisador variando entre 10% e 15% (m/m). O óleo alimentar usado possuía um índice de acidez inicial de 6,1 mg KOH/g, e as reações foram capazes de diminuir sua acidez para valores entre 1,8 e 2,4 mg KOH/g. Além disso, as amostras de óleo tratado foram analisadas por cromatografia gasosa e apresentaram baixo conteúdo de FAMES, como esperado. Assim, conclui-se que o LI foi capaz de catalisar reações de esterificação para o tratamento de um óleo alimentar usado de forma efetiva.

## **6.1 Sugestões para trabalhos futuros**

Alguns estudos ainda são necessários para uma análise completa da adequação do líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>] para a produção de biodiesel. Apresentam-se de seguida algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar outros processos de recuperação do líquido iônico [HMIM][HSO<sub>4</sub>], como lavagem com outros solventes adequados;
- Estudar a influência e otimizar os parâmetros para a reação de tratamento do óleo alimentar usado através de uma metodologia de superfície de resposta;
- Estudar a reação de transesterificação com catalisadores básicos, convencionais ou do tipo líquido iônico, utilizando amostras de óleo tratadas por esterificação com [HMIM][HSO<sub>4</sub>] como matéria-prima.

## REFERÊNCIAS

- [1] BP Statistical Review of World Energy. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>>. Acesso em: 10 jun 2019.
- [2] ULLAH, Z.; BUSTAN, M. A.; MAN, Z., Biodiesel production from waste cooking oil by acid ionic liquid as a catalyst, **Renewable Energy**, v. 77, p. 521-526, 2015.
- [3] MENDES, L. F. B., **Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras**, 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2015.
- [4] MUHAMMAD, N.; ELSHEIKH, Y. A.; MUTALIB, M. I. A.; BAZMI, A. A. B.; KHAN, R. A.; KHAN, H.; RAFIQ, S.; MAN, Z.; KHAN, I., An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1-10, 2015.
- [5] Global Energy & CO<sub>2</sub> Status Report. Disponível em: <<https://www.iea.org/geco/>>. Acesso em: 10 jun 2019.
- [6] European Biodiesel Board. Disponível em: <<http://www.ebb-eu.org/stats.php>>. Acesso em: 11 jun 2019.
- [7] AKHTAR, T., **Synthesis of Biodiesel from Triglyceride oil**, 2011. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – University of Stavanger, Stavanger, 2011.
- [8] QI, D. H.; GENG, L. M.; CHEN, H.; BIAN, Y. Z. H.; LIU, J.; REN, X. C. H., Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil, **Renewable Energy**, v. 34, p. 2706-2713, 2009.
- [9] CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; COELHO, S.; SILVA, G. A. da; FREIRE, F., Life-cycle assessment of soybean-based biodiesel in Europe: comparing grain, oil and biodiesel import from Brazil, **Journal of Cleaner Production**, v. 102, p. 188-201, 2015.
- [10] RAMOS, L. P.; KHOTE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKIM S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S., Biodiesel: Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis, **Revista virtual de química**, v. 9, n.1, p. 317-369, 2017.

- [11] ALIMOVA, I., **Production of Biodiesel through Esterification Catalysed by Ionic Liquids**, 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2016.
- [12] GOES, H. H. D., **Estudo da produção de biodiesel por transesterificação catalisada por líquidos iônicos**, 2018. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2018.
- [13] HYKKERUD, A., **The use of heterogeneous catalysts in the production of biodiesel**, 2014. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental e Energia Renovável) - Norwegian University of Life Sciences, Ås, 2014.
- [14] MORAES, D. C., Síntese de polímeros oriundos do ácido oleico e derivados do biodiesel de soja e canola para revestimentos de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 2015.119 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [15] SINGH, A.; NIGAM, P. S.; MURPHY J. D., Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels, **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10-16, 2011.
- [16] BASTOS, R. K.; FRIGO, E. P.; SANTOS, R. F. dos; MARTINEZ, D. G.; MOREIRA, M. C. di L.; ALVES, H. J., Biodiesel de Segunda Geração, **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.4, p. 120-131, 2015.
- [17] NARASIMHARU, K.; LEE, A.; WILSON, K., Catalysts in production of biodiesel: a review, **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 1, p. 1-12, 2007.
- [18] BORGES, M. E.; DÍAZ, L., Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839-2849, 2012.
- [19] BESSA, A. M. M., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico hidróxido de colina como catalisador**, 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- [20] BYNES, A. N., **Biodiesel by acid-catalyzed transesterification with butanol**, 2012. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – University of Stavanger, Stavanger, 2012.

- [21] OMBERG, K. S., **Small-scale biodiesel production based on a heterogenous technology**, 2015. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental e Energia Renovável) - Norwegian University of Life Sciences, Ås, 2015.
- [22] Chemistry Score. Disponível em: <<https://www.chemistryscore.com/esterification/>>. Acesso em: 12 jun 2019.
- [23] European Committee for Standardization. EN14214: Automotive fuels-Fatty acids methyl esters (FAME) for diesel engines- Requeriments and test methods, 2003.
- [24] CORONADO, C. R.; JUNIOR, J. A. de C.; SILVEIRA, J. L., Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market, **Fuel processing technology**, v. 90, p. 204-211, 2009.
- [25] Petróleo Brasileiro S. A., Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico – FISPQ, 2015, 12 f.
- [26] Ficha de dados de segurança – Gasóleo. Disponível em: <[https://www.repsol.pt/imagens/repsolporpt/pt/FDS\\_Gasoleo\\_tcm101-90073.pdf](https://www.repsol.pt/imagens/repsolporpt/pt/FDS_Gasoleo_tcm101-90073.pdf)>. Acesso em: 31 ago 2019.
- [27] GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J., Protic Ionic Liquids: Properties and Applications, **Chemical Reviews**, v. 108, n.1, p. 206-237, 2008.
- [28] ANDREANI, L; ROCHA, J. D., Use of ionic liquids in biodiesel: a review, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n.1, p. 1-13, 2012.
- [29] WELTON, T., Ionic liquids: a brief history, **Biophysical Reviews**, v. 10, p. 691-706, 2018.
- [30] MIGNONI, M. L., **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade**, 2012. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [31] HAYES, R.; WARR, G. G.; ATKIN, R., Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, **Chemical Reviews**, v. 115, p. 6357–6426, 2015.
- [32] MEIRELES, C. V. B., **Processos químicos catalisados por líquidos iônicos para produção de ésteres metílicos de ácidos gordos**, 2018. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2018.
- [33] FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S., An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 5770-5786, 2012.

- [34] LI, L.; YI, N.; WANG, X.; LIN, X.; ZENG, T.; QIU, T., Novel triazolium-based ionic liquids as effective catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel, **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 732-738, 2018.
- [35] CHANG, F.; ZHOU, Q., Facile Preparation of  $\beta$ -Cyclodextrin-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic-Brønsted Acidic Ionic Liquid for Biodiesel Production, **Waste and Biomass Valorization**, v.9, p. 1-6, 2018.
- [36] YASSIN, F. A.; KADY, F. Y. E.; AHMED, H. S.; MOHAMED, L. K.; SHABAN, S. A.; ELFADALY, A. K., Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils, **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 103-111, 2015.
- [37] HU, S.; LI, Y.; LOU, W., Novel efficient procedure for biodiesel synthesis from waste oils with high acid value using 1-sulfobutyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ionic liquid as the catalyst, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 1519-1523, 2017.
- [38] DING, H.; YE, W.; WANG, Y.; WANG, X.; LI, L.; LIU, D.; GUI, J.; SONG, C.; JI, N., Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids, **Energy**, v. 144, p. 957-967, 2018.
- [39] BAÚ, A. V., **Production and characterization of biodiesel catalysed by 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate**, 2019. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2019.
- [40] WEI, X.; XIAO-DONG, G.; XIU-HUA, Y.; RONG, S., Optimization of methyl ricinoleate synthesis with ionic liquids as catalysts using the response surface methodology, **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 63-70, 2015.
- [41] ROMAN, F. F., **Biodiesel production through esterification applying ionic liquids as catalysts**, 2018. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2018.
- [42] SHATERIAN, H. R.; MOHAMMADNIA, M., Acidic Brønsted Ionic Liquids Catalyzed the Preparation of 1-((Benzo[d]thiazol-2-ylamino)(aryl)-methyl)naphthalen-2-ol Derivatives 1-[(1,3-Benzothiazol-2-ylamino)(aryl)methyl]-2-naphthol, **South African Journal of Chemistry**, v. 66, p. 60-63, 2013.

- [43] BELHAJ, I., **Biodiesel production through esterification catalyzed by imidazolium based ionic liquids**, 2019. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2019.
- [44] ULLAH, Z.; KHAN, A. S.; MUHAMMAD, N.; ULLAH, R.; ALQAHTANI, A. S.; SHAH, S. N.; GHANEM, O. B.; BUSTAN, M. A.; MAN, Z., A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel, **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 673-686, 2018.
- [45] MAI, N. L.; AHN, K.; KOO, Y. M., Methods for recovery of ionic liquids-A review, **Process Biochemistry**, v. 49, p. 872-881, 2014.
- [46] European Committee for Standardization. EN14104: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of acid value, 2003.
- [47] European Committee for Standardization. EN14103: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2003.
- [48] Supelco, Bulletin 907 – Comparison of 37 Component FAME Standard on Four Capillary GC Columns.
- [49] BANANI, R.; YOUSSEF, S.; BEZZARGA, M.; ABDERRABBA, M., Waste Frying Oil with High Levels of Free Fatty Acids as one of the prominent sources of Biodiesel Production, **Journal of Materials and Environmental Science**, v.6, n.4, p. 1178-1185, 2015.
- [50] HAMZE, H.; AKIA, M.; YAZDANI, F., Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 1-10, 2015.
- [51] FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M., Production of biodiesel from waste frying oils, **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.
- [52] RAMOS, M. J.; FERNÁNDEZ, C. M.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; PÉREZ, Á., Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, **Bioresource Technology**, v. 100, p. 261-268, 2009.
- [53] AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M., Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356-369, 2018.

[54] PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. N.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R., Introdução à espectroscopia. 1. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716 p.

## APÊNDICE A - CONFERÊNCIAS

### A.1 - A Escola de Verão & Simpósio de Dupla Diplomação, Bragança, jul. 2019.



2ª Escola de Verão & Simpósio de Dupla Diplomação DD2019  
2nd Double Diploma Summer School & Symposium DD2019

#### VALORIZAÇÃO DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS ATRAVÉS DE PROCESSOS DE CONVERSÃO EM BIODIESEL CATALISADOS POR LÍQUIDOS IÔNICOS

(✉) H. Diniz<sup>1,2</sup>, P. Brito<sup>3</sup>, A. M. Queiroz<sup>3</sup>, A. E. Ribeiro<sup>3</sup>, D. Marra<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestrado em Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal

<sup>2</sup>Bacharelado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil  
[heloisa27@hotmail.com](mailto:heloisa27@hotmail.com)

<sup>3</sup>Departamento de Tecnologia Química e Biológica, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal

[paulo@ipb.pt](mailto:paulo@ipb.pt),  
[amqueiroz@ipb.pt](mailto:amqueiroz@ipb.pt),  
[aribeiro@ipb.pt](mailto:aribeiro@ipb.pt)

<sup>4</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil  
[daniellemarra@cefetmg.br](mailto:daniellemarra@cefetmg.br)

#### Resumo

A procura de tecnologias alternativas às fontes de energia baseadas em combustível fóssil é uma tendência que surgiu recentemente. Uma das soluções possíveis consiste no uso de biodiesel como substituto do diesel, diminuindo os impactos ambientais, como a emissão de poluentes. O biodiesel consiste em uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos de cadeia longa e é produzido através da conversão de óleos vegetais ou de gorduras animais por reações de transesterificação [1].

Devido ao elevado custo da matéria-prima usual, há uma necessidade de reduzir o preço final do biodiesel. Assim, são utilizadas fontes oleaginosas que não competem com o mercado de alimentação, como os óleos alimentares residuais. Porém esses óleos apresentam altos teores de ácidos gordos livres, que pode trazer problemas ao processo clássico de produção de biodiesel, a transesterificação alcalina. Para amenizar esses problemas os líquidos iônicos são utilizados como catalisadores, promovendo igualmente reações de esterificação dos ácidos gordos livres a biodiesel. Os líquidos iônicos possuem vantagens devido à sua capacidade de recuperação e reutilização e também nas perspectivas ambiental e de segurança [1].

Assim, o objetivo deste trabalho consiste em estudar a influência da aplicação de líquidos iônicos como catalisadores nas reações de esterificação/transesterificação de matérias-primas de segunda geração, ou seja misturas de triglicéridos com altos teores de ácidos gordos livres ou óleos alimentares usados com alto teor de acidez. Posteriormente pretende-se analisar a qualidade do biodiesel produzido a partir dos procedimentos estabelecidos na norma EN 14214 [2]. Por fim, os dados obtidos serão utilizados para otimizar as condições de produção do biodiesel.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Z. Ullah, M. A. Bustam, Z. Man. "Biodiesel production from waste cooking oil by acid ionic liquid as a catalyst". *Renewable Energy*, vol.77 (2015) pp. 521-526.
- [2] European Committee for Standardization. EN14214: Automotive fuels-Fatty acids methyl esters (FAME) for diesel engines- Requirements and test methods, (2003).

**Valorization of used cooking oils through ionic liquid catalyzed biodiesel conversion processes****H. Diniz<sup>1,2,\*</sup>, D. M. Freitas-Silva<sup>2</sup>, A. Queiroz<sup>1</sup>, A. Ribeiro<sup>1</sup>, P. Brito<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Centro de Investigação de Montanha, Polytechnic Institute of Bragança, Campus Santa Apolónia, 5300-253 - Bragança, Portugal<sup>2</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus I, Av. Amazonas 5253, Nova Suíça, 30421-169 - Belo Horizonte, MG - Brazil

\*heloisa27@hotmail.com

The search for alternative technologies to fossil fuel-based energy sources is a recent trend. One possible solution is to use biodiesel as a diesel substitute, reducing environmental impacts such as pollutant emissions. Biodiesel consists of a mixture of long chain fatty acid alkyl esters and is produced by converting vegetable oils or animal fats by transesterification reactions [1].

Due to the high cost of the usual raw material, there is a need to reduce the final price of biodiesel. Thus, oil sources that are not in competition with the food market, such as residual cooking oils, are used. However, these oils show high levels of free fatty acids, which can bring problems to the classic biodiesel production process, alkaline transesterification. To overcome these problems, ionic liquids (IL) can be used as catalysts, since they also promote esterification reactions of free fatty acids to biodiesel. Furthermore, ionic liquids present a few advantages, related to their recoverability and reusability, as well as the environmental and safety perspectives [1].

The objective of this work is to study the production of biodiesel by applying 1-methylimidazolium hydrogen sulfate IL ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) as a catalyst in esterification/transesterification reactions with methanol in samples of high acidity residual vegetable oils. Additionally, the study of the IL recovery procedure will be carried out, with the evaluation of the maximum number of recovery cycles that can be performed without significant loss of reaction yield.

The following operational conditions were established for each reaction/recovery cycle: reaction time of 4 hours, temperature of 65°C, molar ratio 1:10 of oleic acid/methanol, and 10%wt. of IL charge relating to oleic acid. After the synthesis, the biodiesel acidity and the reaction conversion in terms of acidity decrease were determined by volumetric titration of the light biodiesel organic phase with potassium hydroxide (KOH) solution. Also, the FAME (fatty acid methyl esters) content of the biodiesel sample was quantified by gas chromatography (GC-FID). The IL recovery was done by drying the aqueous heavy phase at 110°C, followed by washing it with distilled water in a 1:3 mass ratio, separation of the IL phase, and a second drying step at 110°C [2]. The assessment of the quality of the recovered IL was done by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), specifically through the measurement of the correlation between the recovered IL and the initial IL spectra.

The results obtained are presented in Table 1. Reaction 1 was performed with the commercial IL and the subsequent reactions were carried out using the IL samples recovered from the previous reaction cycle. Despite the use of the recovered ionic liquid, the conversion remained relatively high, with only a slight decrease. The correlation between the initial IL and the recovered IL was 99,15%, showing that the recovery method is efficient.

**Table 1 – Experimental results obtained.**

Reaction	Conversion (%)	IL Recovery (%wt.)
1	81,18	73,97
2	79,84	84,16
3	79,45	76,35
4	78,08	74,65

**References**

- [1] Z. Ullah, M. A. Bustam, Z. Man, *Renewable Energy*, 77 (2015) 521-526.  
 [2] A. Baú, G. G. Lenzi, A. Ribeiro, A. Queiroz, P. Brito, Acidic waste cooking oil valorization by biodiesel synthesis catalysed by hydrogen sulfate 1-butyl-3-methylimidazolium, XXIV Encontro Luso-Galego de Química, CAT20, Porto, 21-23 november 2018.

## Valorization of used cooking oils through ionic liquid catalyzed biodiesel conversion processes

H. Diniz<sup>1,2,\*</sup>, D. M. Freitas-Silva<sup>2</sup>, A. Queiroz<sup>1</sup>, A. Ribeiro<sup>1</sup>, P. Brito<sup>1</sup><sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha, Polytechnic Institute of Bragança, Campus Santa Apolónia, 5300-253 - Bragança, Portugal<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Campus I, Av. Amazonas 5253, Nova Suíça, 30421-169 - Belo Horizonte, MG - Brazil  
\*heloisa27@hotmail.com

## Background

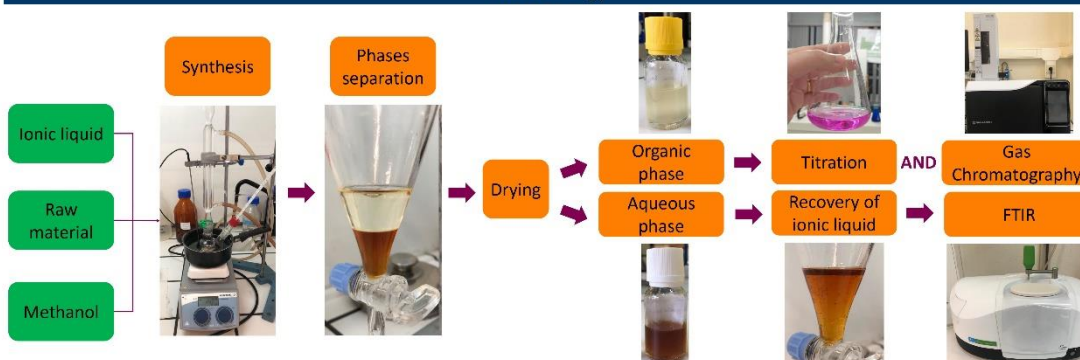
## • Why biodiesel?

Biodiesel is a source of energy that can replace fossil diesel by reducing environmental impacts. It consists of a mixture of long chain fatty acid alkyl esters and is produced by converting vegetable oils or animal fats by transesterification or esterification processes.

## • Why ionic liquids?

Due to the high cost of the conventional raw materials, it is viable to reduce the final price of biodiesel by using oil sources that do not compete with the food market, such as waste cooking oils. However, these oils show high levels of free fatty acids, which can bring problems to the classic biodiesel production process. To overcome these problems, ionic liquids (IL) are used as catalysts.

## Methodology



## Experimental Results

## Reaction conditions:

Time - 4 hours

Temperature - 65°C

Molar ratio of oleic acid to methanol - 1:10

10%wt. of ionic liquid ([HMIM][HSO<sub>4</sub>])

Reaction	Cycle	Conversion (%)	IL Recovery (%wt.)
1	0	81,2	73,9
2	1	79,8	84,2
3	2	79,5	78,9
4	3	78,1	74,7
5	4	74,2	81,2
6	5	72,4	80,6
7	6	69,4	71,3

- The reaction conversion decreases 11,8% from reaction 1 to reaction 7.
- The correlation between the initial IL and the recovered IL from the seventh reaction was 99,3%.

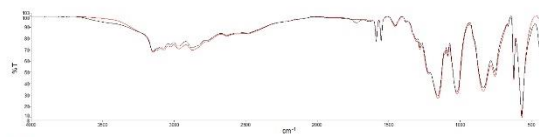


Figure 1 – Comparison between FTIR of initial ionic liquid and recovered ionic liquid from reaction 7.

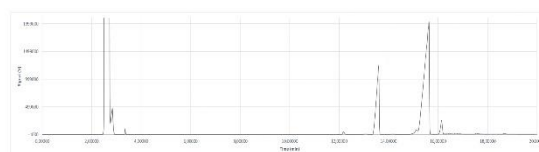


Figure 2 – FAME Analysis of reaction 1 using GC-FID.

## Conclusions and Future Work

- Preliminary study shows that it is possible to produce biodiesel from oleic acid using [HMIM][HSO<sub>4</sub>] as catalyst.
- It is possible to recover and reuse the catalyst.
- The recovery method is efficient.
- The next step is to use waste oil as a raw material.

## References

- [1] Z. Ullah, M. A. Bustam, Z. Man. "Biodiesel production from waste cooking oil by acid ionic liquid as a catalyst". Renewable Energy, vol.77 (2015) pp. 521-526.
- [2] A. Baú, G. G. Lenzi, A. Ribeiro, A. Queiroz, P. Brito, Acidic waste cooking oil valorization by biodiesel synthesis catalysed by hydrogen sulfate 1-butyl-3-methylimidazolium, XXIV Encontro Luso-Galego de Química, CAT20, Porto, 21-23 november 2018.



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 **Helóisa Oliveira Resende Diniz** 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 dos Comunicaciones en formato Poster

**Valorização de óleos alimentares usados através de procesos de conversão em biodiesel catalisados por líquidos iónicos**

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

En Santiago, a 21 de Noviembre de 2019



Comisión Organizadora.



### A.3 - VI Encontro de Jovens Investigadores, Bragança, dez. 2019.

#### Valorização de OAU por conversão em biodiesel catalisada por líquidos iônicos

H. Diniz<sup>1,2</sup>; D. M. Freitas-Silva<sup>2</sup>; A. Queiroz<sup>1</sup>; A. Ribeiro<sup>1</sup>; P. Brito<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico de Bragança, Portugal; <sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil.

\*amqueiroz@ipb.pt

#### Resumo

O biodiesel é uma fonte de energia que pode substituir o diesel fóssil diminuindo os impactos ambientais. Consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa sendo produzido através da conversão de óleos vegetais ou gorduras animais por reações de transesterificação ou esterificação. A matéria-prima usualmente utilizada tem um custo elevado e é importante reduzir o preço final do biodiesel, utilizando fontes oleaginosas que não competem com o mercado alimentício, nomeadamente óleos alimentares usados (OAU). Porém, esses óleos apresentam altos níveis de ácidos gordos livres, o que pode trazer problemas ao processo clássico de produção de biodiesel. Para mitigar esses problemas, os líquidos iônicos (LI) são utilizados como catalisadores, podendo ser recuperados e reutilizados. Assim, os objetivos deste trabalho consistem no estudo da produção de biodiesel aplicando o LI hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) como catalisador de reações de esterificação/transesterificação em amostras de OAU e avaliar o número máximo de ciclos de recuperação a que o líquido iónico pode ser sujeito sem perda significativa do rendimento da reação. Utilizando o ácido oleico como matéria-prima, para um tempo de reação de 4 horas, temperatura de 65°C, razão molar 1/10 de ácido oleico/metanol e 10% em massa de LI em relação ao ácido oleico, obteve-se uma conversão inicial de 81,2% e após seis ciclos de reação o valor diminuiu para 69,4%. A correlação dos espectros FTIR entre o LI inicial e o LI após o sexto ciclo de reação foi de 99,3%, demonstrando a eficiência do método de recuperação.

**Palavras-chave:** biodiesel; líquido iónico; recuperação; OAU; esterificação/transesterificação.

#### Valorization of waste cooking oils through ionic liquid catalyzed biodiesel conversion processes

H. Diniz<sup>1,2</sup>; D. M. Freitas-Silva<sup>2</sup>; A. Queiroz<sup>1</sup>; A. Ribeiro<sup>1</sup>; P. Brito<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico de Bragança, Portugal; <sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil.

\*amqueiroz@ipb.pt

#### Abstract

Biodiesel is a source of energy that can replace fossil diesel by reducing environmental impacts. It consists of a mixture of long chain fatty acid alkyl esters and is produced by converting vegetable oils or animal fats by transesterification or esterification reactions. Due to the high cost of the conventional raw materials, it is viable to reduce the final price of biodiesel by using oil sources that do not compete with the food market, such as waste cooking oils. However, these oils show high levels of free fatty acids, which can bring problems to the classic biodiesel production process. To overcome these problems, ionic liquids (IL) are used as catalysts and can be recovered and reused. Thus, the objectives of this work are to study the production of biodiesel by applying 1-methylimidazolium hydrogen sulfate ([HMIM][HSO<sub>4</sub>]) ionic liquid as a catalyst for esterification/transesterification reactions in samples of residual vegetable oils and to evaluate the maximum number of recovery cycles that can be performed with the IL without significant loss of reaction yield. Using oleic acid as feedstock, reaction time of 4 hours, temperature of 65°C, molar ratio 1/10 of oleic acid/methanol and 10%wt. of IL relating to oleic acid, an initial conversion of 81.2% was obtained and after six reactions the value dropped to 69.4%. The correlation between FTIR spectra relating to the initial IL and the IL after the sixth reaction cycle was 99.3%, showing that the recovery method is efficient.

**Keywords:** biodiesel; ionic liquid; recovery; waste cooking oils; esterification/transesterification.



#### Certificado de comunicação

Certifica-se que **Heloísa Diniz** apresentou no **VI Encontro de Jovens Investigadores**, que decorreu em Bragança, Portugal, no dia 5 de dezembro de 2019, a comunicação oral intitulada **Valorização de OAU por conversão em biodiesel catalisada por líquidos iónicos**, tendo como autores:

Heloísa Diniz, Danielle Marra de Freitas Silva, Ana Queiroz, Paulo Brito and António Ribeiro

Bragança, 5 de dezembro de 2019

A Comissão de Organização,

Orlando Rodrigues  
Presidente do Instituto Politécnico de Bragança