

**Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares  
residuais catalisada pelo líquido iónico  
[BMIM][HSO<sub>4</sub>]**

**Fretson Micaela Almeida**

*Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do  
Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do grau de Mestre em Energias Renováveis  
e Eficiência Energética*

Orientação:

**Prof. Doutora Ana Maria Queiroz**

**Prof. Doutor António Ribeiro**

**Prof. Doutor Paulo Brito**

**Bragança**

**2021**

## **Agradecimentos**

Durante a realização da Licenciatura em Engenharia de Energias Renováveis e do Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética são muitas as pessoas a quem devo agradecer toda a disponibilidade e apoio dado. Em primeiro lugar agradecer a Deus por ter dado força e coragem para enfrentar todas as barreiras e alcançar o objetivo. Aos meus orientadores, Professora Doutora Ana Queiroz, Professor Doutor Paulo Brito, Professor Doutor António Ribeiro pela oportunidade de realizar este trabalho sob a vossa orientação assim como por toda a ajuda fornecida ao longo deste caminho, contribuindo para o nosso enriquecimento e crescimento pessoal.

Um agradecimento muito especial aos meus pais Nazário António Almeida e Joana Luísa Micaela, aos meus irmãos, em especial Olívio Almeida e Cornélia Almeida que disponibilizaram todo o suporte e acreditaram em mim, à minha filha Adrielly Melody Almeida e aos meus familiares que durante esta caminhada ultrapassou comigo todas as barreiras e dificuldades que foram surgindo, até ter alcançado os meus objetivos. Um agradecimento especial aos meus amigos e companheiros dessa jornada, Fábio Monteiro e Henany Rocha com quem partilhei bons momentos durante estes cinco anos.

E por último e não menos importante um agradecimento aos meus colegas e amigos, Elvino Sousa, Vera Silva, Edilone da Luz, Keila Fatuda, Afrane Silva, Emanuel Marta, Yara Gué e outros que não mencionei, com quem partilhei grandes momentos.

Agradece a professora Paula Plasencia e também a engenheira Maria João pelo apoio nos laboratórios de química analítica e de processos químicos.

*“Abra os braços para a  
mudança, mas não abra mão dos  
seus valores”*

**Dalai Lama**

## Resumo

Atualmente a produção de biodiesel é realizada através da esterificação de ácidos gordos livres ou transesterificação de triglicerídeos, utilizando catalisadores ácidos e básicos, respetivamente. Neste trabalho é estudada a aplicação de um líquido iónico, hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio, [BMIM][HSO<sub>4</sub>], na catálise da esterificação de um óleo simulado, com incorporação de ácido oleico ao óleo alimentar usado em proporções de 20%, 40% e 60% (% em massa). Os parâmetros tempo de reação (2, 4 e 6 h), dosagem de catalisador (5, 10 e 15%, m/m), razão molar óleo/metanol (1:5, 1:10 e 1:15, mol/mol) e incorporação de ácido oleico (% m/m), foram estudados aplicando uma Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), a partir de um planeamento experimental Box-Behnken (BBD) de um fatorial total 3<sup>4</sup>, tendo como respostas a conversão do óleo simulado com base na redução de acidez (R1), o conteúdo de FAME no biodiesel produzido (R2) e o rendimento em termos de massa de FAME obtido em relação ao inicialmente presente no óleo simulado (R3). Mantendo constante o valor de temperatura de reação em 65 °C, foram definidas as condições ótimas que apresentam melhores valores de conversão em termos de redução de acidez, conteúdo de FAME presente nas amostras e também o rendimento mássico de FAME. Na resposta R1 as condições ótimas encontradas foram: tempo de reação 2 horas, dosagem de catalisador de 15%, razão molar óleo/metanol de 1:15 e incorporação de ácido oleico de 60%, enquanto as respostas R2 e R3 apresentam condições ótimas similares, tempo de reação de 4 horas, dosagem de catalisador de 10%, incorporação de ácido oleico de 60%, diferenciando só na razão molar óleo/metanol de 1:12 e 1:11, respetivamente. Para todas as respostas o parâmetro mais significativo e relevante foi a incorporação de ácido oleico, seguido da razão molar óleo/metanol e dosagem de catalisador. Utilizando as condições ótimas para R1 obteve-se um valor de 58% para a conversão em termos de redução de acidez. Para as condições ótimas de R2 obteve-se uma percentagem de 33% para a resposta em termos de conteúdo de FAME. Já para a resposta R3 foi encontrado o valor de 29% para o rendimento em termos de massa de FAME obtido em relação ao inicialmente presente no óleo simulado quando se utilizam as condições ótimas.

O método utilizado para a recuperação e reutilização do LI mostrou que é possível a reutilização do catalisador mais de três ciclos consecutivos sem diminuir a sua capacidade catalítica. Neste estudo foi feito 3 reações, sendo duas recuperações e duas reutilizações. Com um tempo de reação de 4 h, dosagem de catalisador de 10% m/m, razão molar óleo/metanol de 1:12 e incorporação de ácido oleico de 60% m/m, obteve-se uma redução de acidez de 52% nos três ciclos, enquanto o conteúdo de FAME houve uma diminuição de 32,29% para 27,99%. Já o rendimento diminuiu de 27,36% para 25,96%.

**Palavras-chave:** Produção de biodiesel; Óleo alimentar usado; Líquidos iónicos; Metodologia de Superfície de Resposta; Recuperação e reutilização.

## Abstract

Currently biodiesel production is carried out through the esterification of free fatty acids or transesterification of triglycerides, using acid and basic catalysts, respectively. This work studied the application of an ionic liquid, hydrogen sulfate of 1-butyl-3-methylimidazolium, [BMIM][HSO<sub>4</sub>], in the catalysis of esterification of a simulated oil, with incorporation of oleic acid to the food oil used in proportions of 20%, 40% and 60% (% by mass). The reaction time parameters (2, 4 and 6 h), catalyst dosage (5, 10 and 15%, m/m), molar oil/methanol ratio (1:5, 1:10 and 1:15, mol/mol) and incorporation of oleic acid (% m/m), were studied by applying a Response Surface Methodology (RSM) from a box-Behnken (BBD) experimental planning of a total factorial 3<sup>4</sup>, based on the conversion of the simulated oil based on the reduction of acidity (R1), the content of FAME in the biodiesel produced (R2) and the yield in terms of FAME mass obtained in relation to that initially present in the simulated oil (R3). Keeping constant the reaction temperature value at 65 °C, the optimal conditions were defined that present the best conversion values in terms of acidity reduction, FAME content present in the samples and the mass yield of FAME. In response R1 the optimum conditions found were reaction time 2 hours, catalyst dosage of 15%, oil/methanol molar ratio of 1:15 and incorporation of oleic acid of 60%, while R2 and R3 responses present similar optimal conditions, reaction time of 4 hours, catalyst dosage of 10%, incorporation of oleic acid of 60%, incorporation of oleic acid of 60%, differentiating only in the molar oil/methanol ratio of 1:12 and 1:11, respectively. For all responses, the most significant and relevant parameter was the incorporation of oleic acid, followed by the molar oil/methanol ratio and catalyst dosage. Using the optimal conditions for R1, a value of 58% was obtained for the conversion in terms of acidity reduction. For the optimal conditions of R2, a percentage of 33% was obtained for the response in terms of FAME content. For the R3 response, the value of 29% was found for the yield in terms of FAME mass obtained in relation to that initially present in the simulated oil when the optimal conditions are used.

The method used for the recovery and reuse of LI showed that it is possible to reuse the catalyst more than three consecutive cycles without decreasing its catalytic capacity. In this study, 3 reactions were made, two recoveries and two reuses. With a reaction time of 4 h, catalyst dosage of 10% m/m, molar oil/methanol ratio of 1:12 and incorporation of oleic acid of 60% m/m, an acidity reduction of 52% was obtained in the three cycles, while the FAME content decreased from 32.29% to 27.99%. The yield decreased from 27.36% to 25.96%.

**Keywords:** Biodiesel production; Used food oil; Ionic liquids; Response Surface Methodology; Recovery and reuse.

# Índice

Lista de Figuras .....	iv
Lista de Tabelas .....	vii
Nomenclatura .....	ix
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento e motivação .....	1
1.2. Objetivos .....	2
1.2.1. Objetivos específicos .....	2
1.3. Estrutura do relatório .....	3
<b>2. Biodiesel</b> .....	<b>3</b>
2.1. Cenário atual .....	4
2.1.1. Países produtores de biodiesel .....	5
2.2. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel .....	7
2.2.1. Valorização de óleos alimentares usados (OAU) .....	10
2.3. Métodos de produção de biodiesel .....	11
2.3.1. Transesterificação .....	12
2.3.2. Esterificação .....	12
2.4. Propriedades de biodiesel .....	13
2.5. Vantagens e desvantagens do biodiesel .....	15
<b>3. Catalisadores heterogêneos reutilizáveis</b> .....	<b>17</b>
3.1. Nanocatalisadores .....	17
3.2. Utilização de líquidos iônicos como catalisadores na produção de biodiesel .....	21
3.2.1. Líquido iônico utilizado no trabalho – [BMIM][HSO <sub>4</sub> ] .....	23
3.2.2. Classificação dos líquidos iônicos .....	25
3.2.3. Propriedades dos líquidos iônicos .....	26
3.2.4. Líquidos iônicos na produção de biodiesel .....	28
3.2.5. Recuperação do líquido iônico .....	33
<b>4. Descrição Experimental</b> .....	<b>35</b>
4.1. Reagentes e matéria-prima .....	35

4.2.	Equipamento.....	35
4.3.	Metodologia.....	36
4.3.1.	Reação de esterificação .....	36
4.3.2.	Determinação do índice de acidez e da conversão .....	37
4.3.3.	Planeamento Experimental.....	39
4.3.4.	Determinação do conteúdo de FAME nas amostras de biodiesel.....	41
4.3.4.1.	Preparação da solução de heptadecanoato de metilo.....	45
4.3.4.2.	Derivatização por trifluoreto de boro (BF <sub>3</sub> ) .....	45
4.3.5.	Determinação do rendimento com base na massa de FAME .....	45
4.3.6.	Recuperação do Líquido Iónico.....	46
4.3.7.	Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	47
5.	<b>Resultados e discussão</b> .....	48
5.1.	Caracterização da matéria-prima.....	48
5.2.	Desenho Experimental .....	51
5.2.1.	<b>Análise para conversão a de acidez (R1)</b> .....	53
5.2.1.1.	A Tabela ANOVA.....	53
5.2.1.2.	Análise residual para a conversão .....	54
5.2.1.3.	Efeito dos fatores na conversão.....	55
5.2.1.4.	Modelo matemático e as condições ótimas para a conversão.....	61
5.2.2.	<b>Análise para o conteúdo de FAME (R2)</b> .....	63
5.2.2.1.	Tabela ANOVA.....	63
5.2.2.2.	Análise residual para o conteúdo de FAME.....	63
5.2.2.3.	Efeitos dos fatores para o conteúdo FAME.....	65
5.2.2.4.	Modelo matemático e as Condições ótimas para o conteúdo de FAME .....	69
5.2.3.	<b>Análise para o Rendimento em termos de massa de FAME (R3)</b> .....	71
5.2.3.1.	Tabela ANOVA.....	71
5.2.3.2.	Análise residual para o rendimento mássico de FAME .....	72
5.2.3.3.	Efeitos dos fatores para o rendimento .....	73
5.2.3.4.	Modelo matemático e condições ótimas para o rendimento (R3).....	77

5.3. Recuperação e reutilização do líquido iônico.....	78
5.4. Análise por FT-IR .....	80
<b>6. Conclusões</b> .....	<b>84</b>
Bibliografia.....	86
Apêndice.....	91

## Lista de Figuras

Figura 1. Redução nas emissões globais de CO <sub>2</sub> relacionadas com a energia, 1930-2020. ....	4
Figura 2. Produção global de biodiesel de 2019, em 1000 ton. ....	5
Figura 3. Produção de biodiesel em Portugal. ....	6
Figura 4. Produção de biodiesel no Brasil. ....	6
Figura 5. Produção de biodiesel nos EUA. ....	7
Figura 6. Matéria-prima utilizada no mundo e na Europa para produção do biodiesel em 2018. ....	8
Figura 7. Reação de transesterificação de um triglicerídeo e álcool. ....	12
Figura 8. Reação de esterificação para a produção de biodiesel. ....	13
Figura 9. Artigos publicados no “ScienceDirect” referente à utilização dos líquidos iónicos em diferentes áreas científicas; consulta realizada no dia 30 dezembro 2020. ....	22
Figura 10. Número de trabalhos publicados sobre o tema “ionic liquids” no site ScienceDirect desde 1997 a 2021; consulta realizada em 16 de novembro de 2021. ....	22
Figura 11. Número de trabalhos publicados sobre o tema “ionic liquids in the production of biodiesel” no site ScienceDirect desde 2004 a 2021; consulta realizada em 16 de novembro de 2021. ....	23
Figura 12. Estrutura do líquido iónico [BMIM][HSO <sub>4</sub> ]. ....	23
Figura 13. Estrutura dos catiões mais utilizados na preparação de líquidos iónicos. ....	25
Figura 14. Estrutura dos aniões mais utilizados na preparação de líquidos iónicos. ....	26
Figura 15. Montagem experimental para a reação de esterificação. ....	36
Figura 16. Separação de fases utilizando um funil de decantação. ....	37
Figura 17. Fases separadas em frascos, após decantação (AB) e após secagem(CD). ....	37
Figura 18. Esquema do processo de produção de biodiesel. ....	38
Figura 19: Equipamento CG-FID utilizado nas análises de FAME. ....	41
Figura 20. Cromatograma da mistura padrão de 37 FAME obtido pela Supelco. ....	42
Figura 21. Cromatograma obtido por GC-FID da mistura padrão de 37 FAME. ....	43
Figura 22. Separação das fases no processo de lavagem. ....	46
Figura 23. Equipamento FT-IR utilizado nas análises. ....	47
Figura 24. Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do ácido oleico. ....	50
Figura 25. Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do óleo alimentar usado. ....	50
Figura 26. Gráfico de Probabilidade normal para os resíduos. ....	54
Figura 27. Residuais vs. Previstos. ....	55
Figura 28. Gráfico de cubo para a conversão. ....	56
Figura 29. Efeitos dos diversos fatores estudados na conversão. ....	57

Figura 30. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (razão molar = 0; incorporação de ácido oleico = 0).....	58
Figura 31. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo (A) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (dosagem de catalisador = 0; incorporação de ácido oleico = 0). .....	59
Figura 32. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (razão molar = 0; dosagem de catalisador = 0). .....	59
Figura 33. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; incorporação de ácido oleico = 0).....	60
Figura 34. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; razão molar = 0).....	60
Figura 35. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; dosagem de catalisador = 0). .....	61
Figura 36. Gráfico de Probabilidade normal para os resíduos.....	64
Figura 37. Gráfico de probabilidade normal para o conteúdo de FAME. ....	64
Figura 38. Gráfico cubico para o conteúdo de FAME.....	66
Figura 39. Gráfico referente aos efeitos dos fatores para o conteúdo de FAME.....	66
Figura 40. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (C = 0 ; D = 0). .....	67
Figura 41. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e a razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; D = 0).....	67
Figura 42. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; C = 0).....	68
Figura 43. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; D = 0). .....	68
Figura 44. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado, pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; C = 0).....	69
Figura 45. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; B = 0).....	69
Figura 46. Resultado previsto e dados de confirmação do conteúdo de FAME, realizado experimentalmente. ....	71

Figura 47. Gráfico de probabilidade normal para o rendimento. ....	72
Figura 48. Gráfico dos dados residuais vs. Previstos para o rendimento. ....	73
Figura 49. Gráfico cubo para o rendimento.....	74
Figura 50. Efeitos dos fatores para o rendimento. ....	74
Figura 51. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (C = 0 ; D = 0).....	75
Figura 52. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e a razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; D = 0).....	75
Figura 53. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; C= 0).....	75
Figura 54. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; D = 0).....	76
Figura 55. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado, pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; C = 0).....	76
Figura 56. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; B = 0).....	76
Figura 57. Resultado previsto e dados de confirmação do rendimento feito experimentalmente. ....	78
Figura 58. Variação da conversão durante a recuperação e reutilização do LI. ....	79
Figura 59. Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico comercial versus o recuperado.....	80
Figura 60. Espectro de FT-IR do óleo alimentar usado.....	81
Figura 61. Espectro de FT-IR do ácido oleico. ....	82
Figura 62. Espectro de FT-IR do líquido iônico [BMIM][HSO <sub>4</sub> ]. ....	82
Figura 63. Espectro de FT-IR do biodiesel produzido na última reação de recuperação do LI. ....	83
Figura 64. Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico comercial versus o recuperado.....	83

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferentes fontes de óleo para a produção de biodiesel. ....	8
Tabela 2. Composições em ácidos gordos dos principais óleos vegetais e gorduras animais. ....	9
Tabela 3. Propriedades físico-químicas de óleo alimentar usado e não usado. ....	10
Tabela 4. Alterações químicas do OAU durante o processo de fritura e cozimento. ....	11
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel. ....	14
Tabela 6. Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de matérias-primas na produção de biodiesel. ....	16
Tabela 7. Novos catalisadores utilizados na produção de biodiesel. ....	20
Tabela 8. Publicações recentes selecionadas relativas à produção de biodiesel usando diferentes tipos de líquidos iónicos como catalisadores. ....	29
Tabela 9. Níveis, parâmetros e os respetivos códigos utilizados no Box-Behnken. ....	39
Tabela 10. Condições experimentais aplicadas a cada ensaio, em valores codificados e em valores reais. ....	40
Tabela 11. Ordem de eluição, nome dos picos e as suas respetivas estruturas, o tempo de retenção para os 37 FAME e a área de composto. ....	44
Tabela 12. Índice de acidez das matérias-primas. ....	48
Tabela 13. Perfil de FAME obtido após a derivatização do ácido oleico. ....	49
Tabela 14. Valores codificados, condições experimentais e dados obtidos por cada resposta durante o experimento. ....	52
Tabela 15. Tabela ANOVA para a conversão de acidez. ....	53
Tabela 16. Estatísticas de ajuste para a resposta, conversão. ....	54
Tabela 17. Análise ANOVA para os parâmetros que influenciam a conversão. ....	56
Tabela 18. Coeficientes para o modelo de conversão. ....	62
Tabela 19. Valores otimizados para a conversão (R1). ....	62
Tabela 20. Tabela ANOVA para o conteúdo de FAME. ....	63
Tabela 21. Estatísticas de ajuste para o conteúdo de FAME. ....	64
Tabela 22. Análise ANOVA para os parâmetros que influenciam o conteúdo de FAME. ....	65
Tabela 23. Coeficientes obtidos para o modelo de conteúdo de FAME. ....	70
Tabela 24. Condições otimizadas para o conteúdo de FAME. ....	70
Tabela 25. Tabela ANOVA para o rendimento. ....	71
Tabela 26. Estatísticas de ajuste para o rendimento. ....	72
Tabela 27. Análise ANOVA dos parâmetros que influenciam o Rendimento. ....	73
Tabela 28. Coeficientes obtidos para o modelo de rendimento. ....	77
Tabela 29. Condições ótimas para a resposta, rendimento. ....	77

Tabela 30. Resultados dos ensaios de recuperação do LI..... 79

## Nomenclatura

### Abreviaturas

AO	Ácido Oleico
AGL	Ácidos Gordos Livres
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C	Conteúdo de FAME (%)
EIA	<i>U.S. Emergi Information Administration</i>
EN 14214	Norma europeia que define os parâmetros de qualidade do biodiesel
ENSE	Entidade Nacional para o Setor Energético
EUA	Estados Unidos das Américas
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos ( <i>Fatty Acid Methyl Esters</i> )
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama
GEE	Gases com Efeito de Estufa
IA	Índice de acidez
LI	Líquido iónico
OAU	Óleo Alimentar Usado
RSM	Metodologia de superfície de resposta
UFOP	União para a Promoção de Plantas Oleíferas e proteínas

### Fórmulas químicas

$\text{BF}_3$	Trifluoreto de boro
$\text{BF}_4^-$	Tetrafluoreto de boro
$[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$	Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	Tri-fluormetanossulfonato

CO	Dióxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Monóxido de carbono
HCl	Ácido clorídrico
KOH	Hidróxido de potássio
MeOH	Metanol
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio anidro
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluorofato
SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Hexafluoreto de Antimônio

### **Unidades**

m/m	Relação massa/massa
ktep	Quilo tonelada equivalente de petróleo
Mton	Milhões de Toneladas
Ton	Toneladas

# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento e motivação

Os inúmeros problemas ambientais e energéticos relacionados com a queima de combustíveis provenientes de recursos fósseis, ou seja, combustíveis não renováveis como o petróleo, o gás natural ou o carvão, levando a uma diminuição significativa das reservas, e também o aumento da preocupação associada ao aquecimento global, levaram a comunidade científica a procurar alternativas energéticas sustentáveis e renováveis. Neste contexto, os biocombustíveis surgiram como uma forma promissora para a substituição dos combustíveis não renováveis, entre eles o biodiesel (Troter *et al.*, 2016).

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de cadeias longas de ácidos gordos (FAME), podendo ser obtido através da conversão de óleos vegetais ou gorduras animais através de reações de transesterificação ou esterificação. Devido às suas inúmeras vantagens, como biodegradabilidade, baixa viscosidade, alto ponto de inflamação e baixos impactos ambientais, tem potencial para ser usado diretamente em motores a diesel, sem qualquer modificação (Yaakob *et al.*, 2013).

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel podem ser divididas em comestíveis e não comestíveis. Os óleos vegetais comestíveis, como óleo de palma, soja e girassol, são as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel. No entanto, o alto custo desses óleos, que correspondem a cerca de 70% do valor total da produção, assim como a competição com o mercado alimentar e a degradação do solo devido às grandes escalas de plantio, são desvantagens para a produção e comercialização do biodiesel. Sendo assim o uso de matérias-primas não comestíveis como, *Jatropha curcas*, *Pongamia pinnata*, mais recentemente, *Calophyllum in-ofilo*, podem superar o problema, pois não são adequados para o consumo humano e as suas plantações podem ser feitas em terrenos inapropriados para a agricultura. Uma das desvantagens do uso destas matérias-primas é o baixo rendimento de produção de biodiesel e também a presença de uma quantidade elevada de ácidos gordos livres (AGL), exigindo, um tratamento mais apropriado para a redução destes ácidos de forma que seja produzido o biodiesel, aumentando o seu custo operacional (Xie *and* Wang, 2020).

Entre as matérias-primas, não comestíveis encontram-se também os óleos alimentares usados (OAU), as gorduras animais e os óleos de microalgas. A reutilização dos OAU é uma solução sustentável e amiga do meio ambiente, evitando que milhões de toneladas desta matéria-prima sejam despejadas nos sistemas de saneamento dando origem a sérios problemas no tratamento de águas residuais, no entupimento de tubagens, provocando maus odores e aumentando o risco de aparecimento de roedores, insetos e outras infestações (Cordero-Ravelo *et al.*, 2018). O custo dos OAU é economicamente inferior em cerca de 2 a 3 vezes o custo do óleo vegetal puro, levando a uma redução significativa no custo total de processamento. Uma das desvantagens da utilização dos OAU para a produção de biodiesel é que contêm várias impurezas, elevado teor de AGL que leva à saponificação e também a presença de água

na amostra originando hidrólise. Ambas as reações resultam em baixo rendimento de biodiesel e podem prejudicar o catalisador (Yaakob *et al.*, 2013).

Os catalisadores homogêneos, como o hidróxido de sódio ou de potássio, são os mais usados na indústria de produção de biodiesel. Em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico, possuem muitas vantagens, como alta produtividade, baixo preço, permitem elevada velocidade de reação, menor tempo de reação, baixa razão molar álcool: óleo e menor corrosividade. Porém, a catálise é afetada principalmente pela presença de ácidos gordos livres e água, o que leva à saponificação e conseqüentemente à diminuição do rendimento da reação. Além disso, ao se usarem estes catalisadores convencionais, durante o processo de purificação é utilizada uma quantidade elevada de água limpa, e como consequência resulta muita água residual, que é depositada nos rios, lagos, mares, contaminando o meio ambiente. Para solucionar este problema, surge a possibilidade de se utilizarem novos catalisadores, como os líquidos iônicos, que permitem obter rendimentos de reação altos, além de poderem ser recuperados e reutilizados, tornando-os mais ecológicos e mais econômicos (Fonseca *et al.*, 2019).

## **1.2. Objetivos**

O objetivo do presente trabalho consiste na avaliação do potencial da utilização do líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] na catálise das reações de produção de biodiesel. Este trabalho pretende dar continuidade ao estudo no trabalho já realizado por Ana Caroline Baú, em 2019, no mesmo grupo de investigação.

Baú, 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 (AO), e metanol. Ela estudou também a influência dos parâmetros operacionais através do planeamento experimental e um fatorial total 2<sup>3</sup>, aplicando a Metodologia de Superfície de Resposta.

### **1.2.1. Objetivos específicos**

- Estudar a influência dos parâmetros: tempo de reação, dosagem de catalisador, razão molar óleo/metanol e incorporação de ácido oleico, aplicando uma Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), a partir de um planeamento experimental Box-Behnken (BBD) de um fatorial total 3<sup>4</sup>, tendo como respostas a conversão do óleo simulado com base na redução de acidez (R1), o conteúdo de FAME no biodiesel produzido (R2) e o rendimento com base na massa de FAME obtido em cada ensaio (R3);
- Avaliar o potencial da catálise do líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] na produção de biodiesel pelo método de esterificação e estudar a possível recuperação e reutilização.

### 1.3. Estrutura do relatório

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, começando pela parte introdutória onde se resume o estudo a realizar, a importância e motivação, e os objetivos que se pretende alcançar. No segundo capítulo é apresentado o desenvolvimento sobre o biodiesel, incluindo a sua importância, o estado atual, matérias-primas utilizadas na produção, processos de produção, propriedades físico-químicas, vantagens e desvantagens. O capítulo três introduz uma breve explicação sobre os novos catalisadores “verdes”, como por exemplo os líquidos iônicos e os nanocatalisadores. Ainda neste capítulo é apresentada a revisão bibliográfica sobre os estudos mais recentes relacionados com os catalisadores utilizados na produção de biodiesel. No quarto capítulo descreve-se a metodologia experimental, reagentes, normas e materiais utilizados no trabalho. No quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos com base nos objetivos estabelecidos e também a comparação dos resultados obtidos com a literatura. E por fim, no último capítulo são referidas as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## 2. Biodiesel

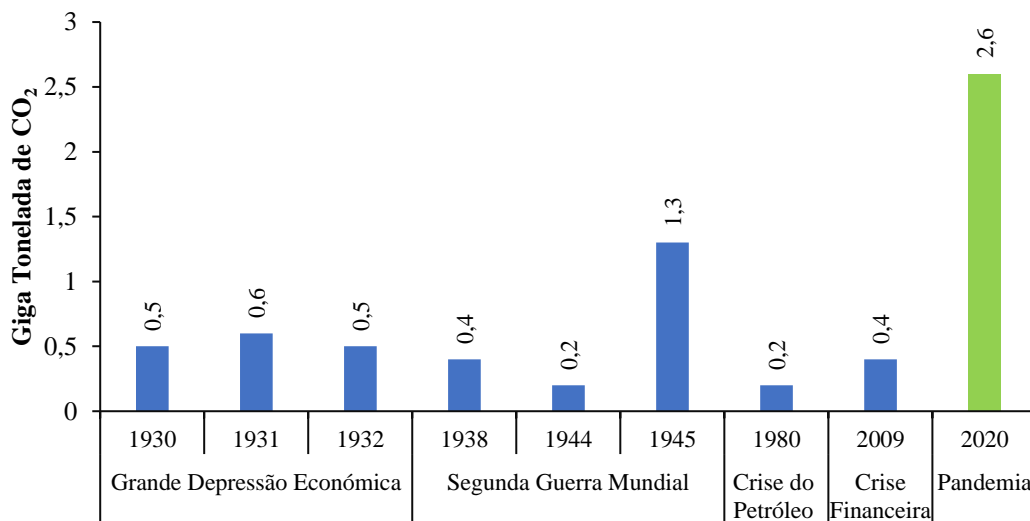
O biodiesel é um recurso de energia renovável que usa biomassa como matéria-prima e que pode ser misturado com o diesel de origem petrolífera, para ser utilizado nos motores a diesel com poucas ou nenhuma alteração. Por outro lado, o biodiesel também possui boas características de desempenho e a sua utilização gera menores emissões de gases com efeito de estufa (GEE) (Liu *et al.*, 2021).

Através da reação de transesterificação de triglicerídeos e um álcool (por exemplo, metanol ou etanol) na presença de um catalisador, obtêm-se ésteres monoalquílicos de ácidos gordos de cadeia longa, ou seja, o biodiesel e como subproduto a glicerina. O álcool mais utilizado é o metanol, devido à sua acessibilidade e baixo custo.

Normalmente, a catálise básica homogênea é a mais utilizada para obtenção de biodiesel à escala industrial, devido ao baixo custo, alta eficiência catalítica, menor tempo de reação e de se necessitar de uma quantidade relativamente pequena de catalisador, comparativamente a outros métodos catalíticos. Porém, a catálise é afetada principalmente pela presença de ácidos gordos livres e água, levando à saponificação e consequentemente à diminuição do rendimento da reação. O desempenho dos catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico e ácido clorídrico, não é afetado pela presença de ácidos gordos livres, mas estes catalisadores possuem algumas desvantagens, como por exemplo, não toleram a presença de água, as reações são mais lentas e requerem temperaturas de reação mais elevadas (Fonseca *et al.*, 2019).

## 2.1. Cenário atual

Segundo a Energy Information Administration (EIA), a atual crise de saúde global provocada maioritariamente pela pandemia de COVID-19, tem impactos importantes na economia global, na utilização de energia e nas emissões de gases com efeito de estufa, como o dióxido de carbono. A procura global de energia no primeiro trimestre do ano 2020, diminuiu em 3,8% (150 Mtep) em relação ao primeiro trimestre de 2019 devido aos bloqueios e confinamentos que foram aplicados na Europa, América do Norte e em outros lugares afetados pela doença, principalmente no decorrer do mês de março. Porém, a procura por energia renovável aumentou cerca de 1,5% no primeiro trimestre de 2020, impulsionada pela produção de novos projetos eólicos e solares que foram concluídos em 2019, enquanto a procura global de petróleo caiu quase 5% devido às restrições de viagens e o encerramento de locais de trabalho e fronteiras. Logo houve uma redução do consumo dos biocombustíveis, entre eles o biodiesel que é misturado com o diesel de origem petrolífera. No primeiro trimestre de 2020 houve uma redução de quase 2,6 giga toneladas (Gton) nas emissões de CO<sub>2</sub> (EIA, 2020). Na Figura 1 representa-se algumas reduções nas emissões de CO<sub>2</sub>, devido às crises mundiais.



**Figura 1. Redução nas emissões globais de CO<sub>2</sub> relacionadas com a energia, 1930-2020.**

Fonte Adaptado de (EIA, 2020).

De acordo com as avaliações feitas pela EIA, as projeções até o final de 2020, dependiam principalmente da duração desta pandemia, indicando uma diminuição de 6% na procura de energia global, ultrapassando os impactos das crises representadas na Figura 1. (EIA, 2020).

### 2.1.1. Países produtores de biodiesel

De acordo com o relatório da UFOP, 2020 a produção global de biodiesel tem vindo a aumentar de forma exponencial. A União Europeia é a principal produtora de biodiesel, contribui em 2019 com cerca de  $1,2 \times 10^7$  toneladas, seguida da indonésia, dos EUA, do Brasil, entre outros, como mostra a Figura 2. Na Europa a Alemanha foi o maior produtor, com cerca de  $3,4 \times 10^6$  toneladas.

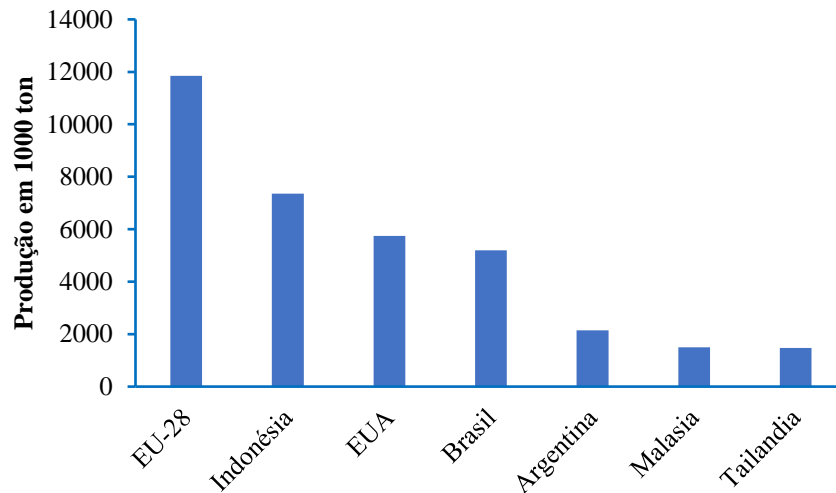
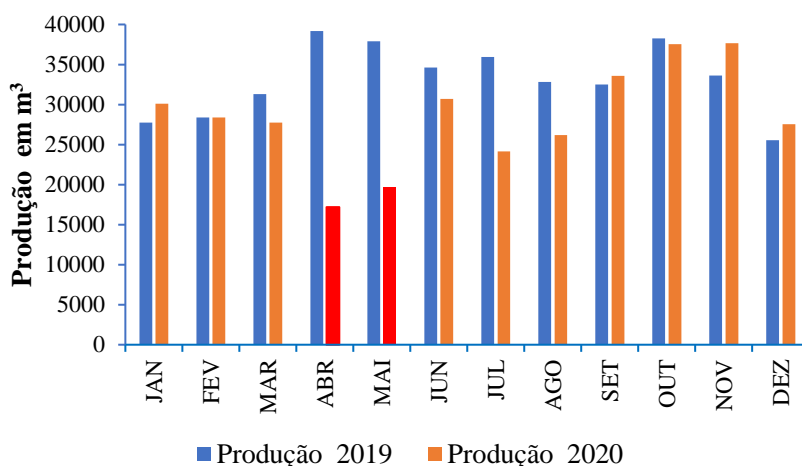


Figura 2. Produção global de biodiesel de 2019, em 1000 ton.

Fonte Adaptado de (UFOP, 2020).

Segundo a Entidade Nacional para o Setor Energético (ENSE), a produção de biodiesel em Portugal foi realizada por oito produtores, sendo a produção total no primeiro semestre de 2020 de  $1,54 \times 10^5$  m<sup>3</sup> (ENSE, 2020).

Analisando a Figura 3, verifica-se que no primeiro semestre de 2020 houve uma oscilação na produção de biodiesel. observa-se que nos meses de fevereiro e março de 2020 houve uma ligeira queda na produção, comparativamente aos mesmos meses de 2019, mas essa diminuição foi mais significativa nos meses de abril e maio. Isto devido à pandemia (COVID-19), que levou ao confinamento e em consequência o encerramento de muitas atividades em Portugal.

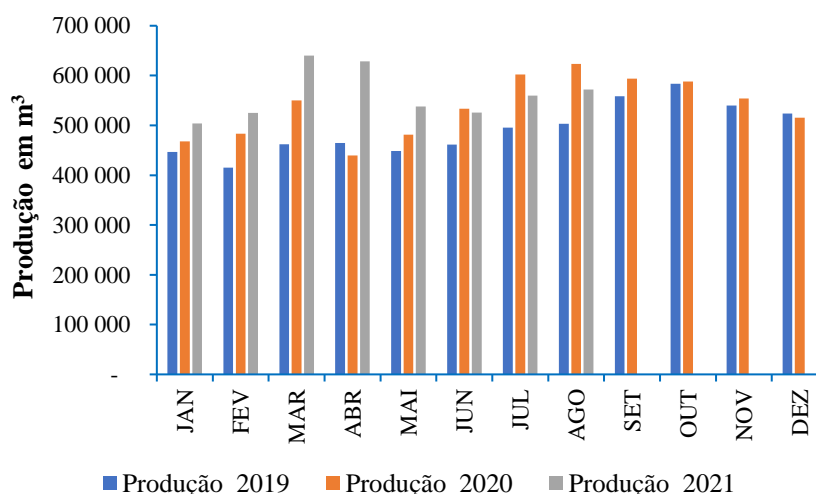


**Figura 3. Produção de biodiesel em Portugal.**

Fonte Adaptado de (ENSE, 2020).

A produção de biodiesel no Brasil tem vindo a crescer gradualmente a cada ano. Segundo a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2019 os produtores brasileiros produziram cerca de  $5,9 \times 10^6$  m<sup>3</sup> de biodiesel, enquanto em 2020 teve um aumento de produção de cerca de  $5,3 \times 10^5$  m<sup>3</sup>, obtendo um volume anual de  $6,43 \times 10^6$  m<sup>3</sup> de biodiesel.

Observa-se na Figura 4, que a produção de biodiesel no primeiro trimestre de 2020 teve um ligeiro aumento comparativamente com o primeiro trimestre de 2019, enquanto nos meses de abril, maio e junho de 2020, houve uma redução em relação ao mês de março de 2020. Verifica-se que houve um aumento na produção de biodiesel em quase todos os meses de 2020 em relação a 2019, exceto nos meses de abril e dezembro. Já com dados dos primeiros 8 meses do ano 2021, verifica-se um aumento de produção de janeiro a maio em comparação com os anos anteriores.



**Figura 4. Produção de biodiesel no Brasil.**

Fonte Adaptado de (ANP, 2020).

Segundo a EIA, a produção de biodiesel nos EUA em dezembro de 2020 foi de  $6,02 \times 10^5 \text{ m}^3$ , com uma redução de  $3,41 \times 10^4 \text{ m}^3$  em relação ao mês anterior. A produção veio de 85 centrais de biodiesel com capacidade de produção de  $9,46 \times 10^6 \text{ m}^3$  por ano. Dos  $6,02 \times 10^5 \text{ m}^3$  de biodiesel produzido,  $2,80 \times 10^5 \text{ m}^3$  foram vendidos como biodiesel 100% (B100) e  $2,76 \times 10^5 \text{ m}^3$  vendidos em misturas de biodiesel com diesel derivado do petróleo. As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são de origem vegetal e animal, sendo o óleo de soja o mais utilizado. Na Figura 5 está representada a evolução da quantidade de biodiesel produzido nos Estados Unidos.

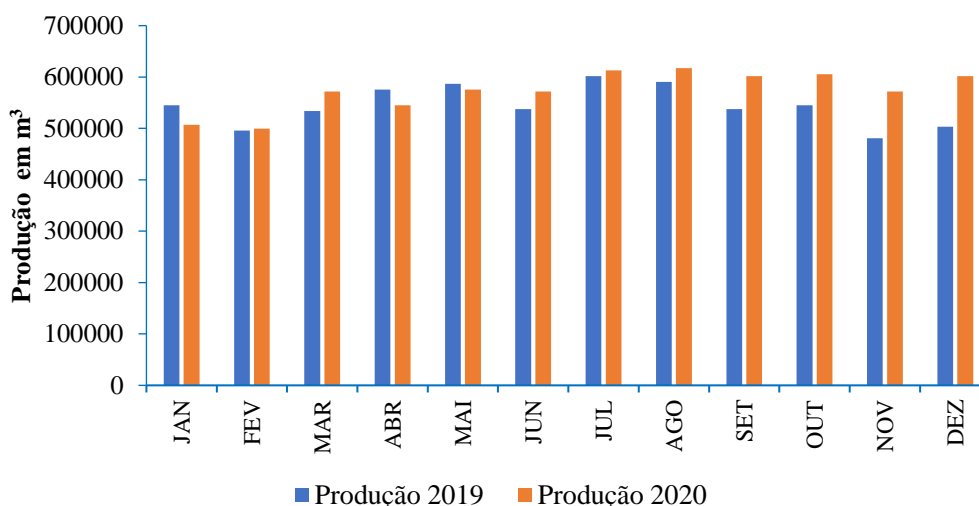


Figura 5. Produção de biodiesel nos EUA.

Fonte Adaptado de (EIA, 2020).

## 2.2. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel

A produção de biodiesel é uma alternativa energética viável, em parte devido à grande disponibilidade de matérias-primas. Mais de 350 culturas oleaginosas são consideradas como fontes de biocombustíveis. Entre elas destacam-se como mais utilizadas na produção de biodiesel, palma, girassol, soja, colza, *jojoba*, *jatropha*, entre outras. A produção de biodiesel é classificada em quatro gerações distintas, dependendo do tipo de matéria-prima. As matérias-primas de primeira geração, incluem o óleo de soja, óleo de colza, óleo de palma, que são óleos comestíveis, os óleos de *Jatropha curcas*, *Pongamia Pinnata*, *Madhuca indica*, são de segunda geração por não serem comestíveis. Nas matérias-primas de terceira geração estão incluídos os óleos à base de microalgas e óleos alimentares usados (Singh *et al.*, 2021).

Dependendo da região ou país em questão, utilizam-se diferentes fontes de matérias-primas, de acordo com a sua disponibilidade ou viabilidade de implantação. A soja é cultivada em larga escala e com sucesso nos EUA, a colza em vários países da Europa, enquanto as culturas de coqueiros e palma,

têm grande implementação na Malásia e Indonésia. Na Índia e sudeste asiático, a *Jatropha curcas*, a *Pongamia pinnata*, *M. pinnata* e *Madhuca indica*, são as fontes mais representativas (Singh *et al.*, 2021).

Segundo o Relatório da Union zur Förderung von Oel-Und Proteinpflanzen (UFOP), sobre a oferta do mercado global em 2019/2020, a produção mundial de biodiesel e consequentemente o uso das suas matérias-primas tem aumentado. O óleo de palma (35%), colza (26%) e soja (16%) foram as fontes mais utilizadas em 2018. Os OAU mantiveram a percentagem (10%) em relação ao ano anterior, enquanto na União Europeia teve um aumento de 1% comparativamente ao ano de 2017 (17%). A utilização do óleo de colza reduziu de 44% para 41% em 2018, enquanto o óleo de palma permaneceu com 29%, como se representa na Figura 6 (UFOP, UFOP Report on Global Market Supply, 2019/2020).

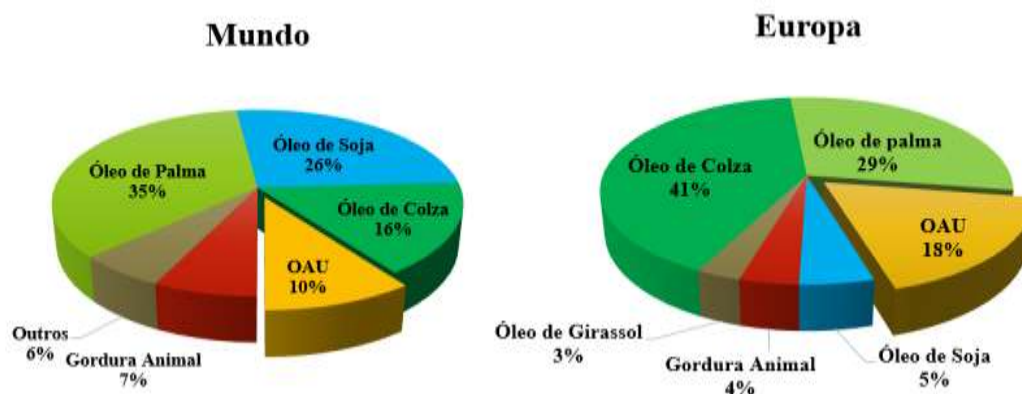


Figura 6. Matéria-prima utilizada no mundo e na Europa para produção do biodiesel em 2018.

Fonte Adaptado de (UFOP, UFOP Report on Global Market Supply, 2019/2020).

A escolha da matéria-prima é feita analisando vários parâmetros, como o teor de óleo, adequação, composição química e propriedades físicas. Na Tabela 1, estão representadas as fontes de óleo mais utilizadas na produção de biodiesel, incluindo o teor de óleo de cada matéria-prima.

Tabela 1. Diferentes fontes de óleo para a produção de biodiesel.

Fontes de óleo	
Óleos Comestíveis	Teor de óleo (%)
Óleo de palma	30-60
Óleo de colza	38-46
Óleo de soja	15-20
Óleo de coco	30-60
Óleo de girassol	25-35
Óleos não comestíveis	Teor de óleo (%)
Óleo de <i>Jatropha</i>	30-40
Óleo de <i>Pongamia pinata</i>	27-39
Óleo de <i>nim</i>	20-30
Óleo de <i>stillingia</i>	44
Óleo de rícino	45-50
Microalgas	30-70

Fonte: Adaptado de (Ambat *et al.*, 2018).

Analisando a informação da Tabela 1, o óleo de palma e o óleo de coco são as matérias-primas comestíveis com maior teor de óleo (30-60%), enquanto o óleo de soja é a segunda matéria-prima mais utilizada no mundo (ver Fig. 1) contendo a menor percentagem em teor de óleo (15-20%). Nas matérias-primas não comestíveis, o óleo de rícino, *stillingia* e *Jatropha* apresentam as maiores percentagens de teor de óleo, 45-50, 44 e 30-40, respetivamente. Por fim, representando as matérias-primas de terceira geração, as microalgas podem conter até 70% em teor de óleo.

A composição química da matéria-prima é um dos principais parâmetros que deve ser levado em conta durante a escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel. A presença de ácidos gordos nos óleos, podem afetar o grau de saturação e insaturação, bem como o comprimento da cadeia de carbono. Os ácidos gordos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolénico, são os mais predominantes nos óleos vegetais e gorduras animais (Ambat *et al.*, 2018).

Na Tabela 2, está exemplificada a composição de ácidos gordos de diferentes matérias-primas. Verifica-se que os ácidos gordos que estão presentes em maior percentagem nesses óleos são o ácido oleico e o ácido linoleico, como por exemplo, os óleos de girassol, soja e *Jatropha*. O óleo de azeite é composto principalmente por ácido oleico, enquanto o óleo de *stillingia* é composto na sua maioria por ácido linolénico. Verifica-se também que o óleo de palma é composto principalmente por ácido palmítico e ácido oleico.

Tabela 2. Composições em ácidos gordos dos principais óleos vegetais e gorduras animais.

Matéria-prima	Ácidos gordos (%)					
	Palmítico C <sub>16:0</sub>	Esteárico C <sub>18:0</sub>	Oleico C <sub>18:1</sub>	Linoleico C <sub>18:2</sub>	Linolénico C <sub>18:3</sub>	
Girassol	5-8	2-6	15-40	30-70	3-5	comestíveis
Colza	1-3	0-1	10-15	12-15	8-12	
Soja	6-10	2-5	20-30	50-60	5-11	
Palma	39-48	3-6	36-44	9-12	-	
Coco	7-10	2-4	5-10	1-25	-	
Amendoim	8-9	2-3	50-65	20-30	-	
Azeite	9-10	2-3	72-85	10-12	0-1	
<i>Jatropha</i>	0-13	-	34,3-45,8	14,1-15,3	0-0,3	Não comestíveis
Sementes de algodão	22,96-28,33	0,8-0,9	13,27-18,3	-	0,2	
Borracha	10,2	8,7	24,6	39,6	16,3	
<i>Karanja</i>	3,7-7,9	2,4-8,6	44,5-71,3	10,8-18,3	-	
<i>Pongamia</i>	-	-	51,5	11,65	-	
<i>Stillingia</i>	7,5	2,3	16,7	31,5	41,5	outros
Resíduos de OAU	8,5	3,1	21,2	55,2	5,9	
Sebo	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9	
Microalgas	10-20	-	-	-	-	

Fonte Adaptado de (Ambat *et al.*, 2018).

### 2.2.1. Valorização de óleos alimentares usados (OAU)

A recuperação de biomassa e resíduos de biomassa usando processos semelhantes aos usados na petroquímica permite a produção de produtos químicos, materiais, combustíveis, e energia valiosos, no entanto o uso de biomassa levanta problemas relacionados à competição entre a química alimentar e não alimentar, além de afetarem o uso de terra e a disponibilidade de água.

Para reduzir estes impactos, o uso de matérias-primas de terceira geração, como o óleo alimentar usado (OAU), tem recebido uma atenção importante. Além disso, o OAU, não compete com o mercado alimentar. Os OAU são 2-3 vezes mais baratos do que os óleos virgens e também a reutilização e processamento, em vez de descartá-lo na natureza afetando a flora e a fauna devido à sua menor solubilidade em água, reduz significativamente os custos de tratamento de água. O OAU pode ser usado sem tratamento especial como matéria-prima em muitos processos industriais, tais como bio-lubrificante, produção de combustível, aditivos para asfalto, ração animal, entre outros. Os OAU são uma mistura de triglicerídeos e ácidos gordos contaminados por alguns derivados durante o processo de fritura, como ácidos gordos livres, vestígios de metal oriundos da lixiviação de alimentos (Khodadadi *et al.*, 2020). Na Tabela 3, estão representadas algumas propriedades físico-químicas do óleo alimentar puro e usado e na Tabela 4 alterações químicas do OAU durante o processo de fritura.

**Tabela 3. Propriedades físico-químicas de óleo alimentar usado e não usado.**

Propriedades físico-químicas	Óleo alimentar puro	Óleo alimentar usado
Acidez (mgKOH/g)	0.3	4
Valor calórico (J/g)	-	39658
Valor de saponificação (mg KOH/g)	194	178
Valor de peróxido (meq/kg)	<10	10
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.898	0.9013
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	40	45
Ponto de inflamação (°C)	161-164	222-224
Conteúdo de umidade (% em massa)	0.101	0.14

Fonte Adaptado de (Ullah *et al.*, 2015).

Verifica-se que a acidez, a viscosidade, as densidades do OAU são superiores em relação ao óleo puro, tornando numa desvantagem. O ponto de inflamação do OAU é também superior, mas nesta propriedade já é uma vantagem, estas propriedades serão explicadas no ponto 2.4.

**Tabela 4. Alterações químicas do OAU durante o processo de fritura e cozimento.**

<b>Reações químicas</b>	<b>Causa da reação</b>	<b>Mudança na composição química</b>
<b>Hidrólise</b>	A água contida nos alimentos e a umidade atmosférica interagem com o óleo de fritura em alta temperatura.	Produção de ácidos gordos livres e glicerol, aumenta a concentração de moléculas polares totais.
<b>Degradação térmica</b>	Degradação anaeróbia de triglicerídeos em alta temperatura.	Produção de alcanos, alcenos simétricos, CO, CO <sub>2</sub> , ésteres oxopropílicos, e compostos diméricos.
<b>Oxidação</b>	Reação com ar atmosférico circundante / oxigénio.	Formação de hidroperóxido, mudança na composição de dienos e trienos conjugados.
<b>Polimerização</b>	Reações com grupos acil gordos insaturados em alta temperatura.	Formação de triacilglicerídeos polimerizados, incluindo dímeros e oligómeros.

Fonte Adaptado de (Khodadadi et al., 2020).

### **2.3. Métodos de produção de biodiesel**

As quatro técnicas mais comuns associadas à produção de biodiesel, são a mistura de óleo vegetal e diesel, a síntese de microemulsões, o craqueamento térmico/pirólise e a transesterificação /esterificação.

A mistura ou diluição é definida como o método mais simples e antigo, misturando óleos vegetais/animais pré-aquecidos e diesel numa proporção de 10-40% (m/m), a síntese de microemulsões é quando dissolve óleo vegetal com solventes, para reduzir a viscosidade e melhorar algumas características de ignição, porém provoca problemas de desempenho do motor, como o depósito de carbono e a contaminação do óleo lubrificante. A pirólise é a conversão de uma substância noutra, com auxílio de um catalisador, envolvendo aquecimento na ausência de ar, porém este processo tende a produzir mais biogolina do que biodiesel (Ma and Hanna, 1999).

As reações de transesterificação e esterificação são os métodos mais eficazes na produção de biodiesel, comparativamente as outras técnicas, devido às semelhanças do produto obtido (FAME) com o diesel petrolífero.

### 2.3.1. Transesterificação

A transesterificação é um processo que transforma óleos vegetais, gorduras animais e óleos alimentares usados, contendo triglicerídeos e ácidos gordos livres com álcool na presença de um catalisador, em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) e glicerina como subproduto. Estequiometricamente, um mole de triglicerídeos reage com três mole de álcool, usualmente metanol ou etanol, para dar origem a três mole de biodiesel (FAME) e um mole de glicerol (Ezzati *et al.*, 2021).

Geralmente a transesterificação é o método mais utilizado para a produção de biodiesel, que ocorre em três etapas. Na primeira etapa o triglicerídeo reage com um álcool gerando ésteres monoalquílicos de ácido gordos monomolecular e diglicerídeo, de seguida o diglicerídeo reage com o álcool resultando em monoglicerídeo e finalmente o monoglicerídeo reage com álcoois dando origem a FAME e glicerol (Ma *et al.*, 2021). Na Figura 7 está representada a reação de transesterificação.

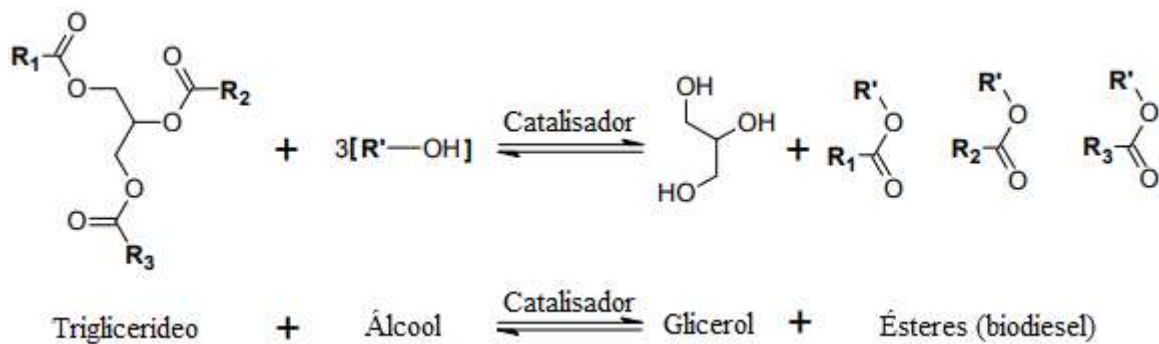


Figura 7. Reação de transesterificação de um triglicerídeo e álcool.

Fonte Adaptado de (Ma *et al.*, 2021).

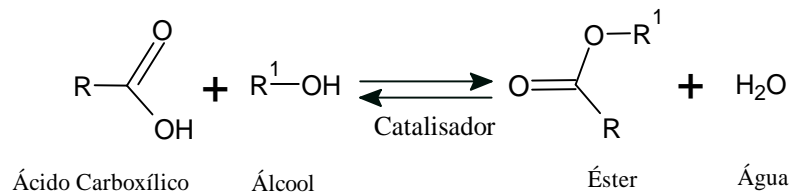
### 2.3.2. Esterificação

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido gordo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto. A reação de esterificação pode ser catalisada utilizando ácidos de Brønsted ou de Lewis, bases de Lewis, além de enzimas.

A reação de esterificação é uma reação reversível, por isso, o progresso da reação vai depender do deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação dos produtos, e isso ocorre otimizando-se as condições reacionais tais como temperatura, concentração de catalisador, e a quantidade de reagentes. Nesta reação o ácido carboxílico reage com um álcool produzindo um éster e água (Abdin *et al.*, 2012).

Na esterificação, a carbonila no ácido carboxílico é inicialmente protonada com catalisador ácido. Com carga mais positiva de carbono carbonílico, a reação nucleofílica do álcool é mais facilmente conduzida com geração de intermediários. De seguida, o próton é transferido com a remoção de água,

após isso, o próton é finalmente eliminado com a formação de éster (Ma *et al.*, 2021). Na Figura 8 está representada a reação de esterificação.



**Figura 8. Reação de esterificação para a produção de biodiesel.**

Fonte Adaptado de (Ma *et al.*, 2021).

## 2.4. Propriedades de biodiesel

As propriedades do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a sua produção. As propriedades mais importantes do combustível biodiesel que são eficazes no desempenho do motor, combustão e emissão do motor são a viscosidade cinemática, índice de cetano e teor de oxigênio (Jaliliantabar *et al.*, 2018). Algumas das propriedades do biodiesel e também os limites determinados pelas normas ASTM e EN 14214 são apresentadas na Tabela 5. As normas estabelecem procedimentos que asseguram que o biodiesel produzido tenha propriedades semelhantes ao diesel.

**Tabela 5. Propriedades físico-químicas do biodiesel.**

Propriedades do combustível	Biodiesel				Diesel
	Métodos de teste padrão		Limites com unidades		
	EN 14214	ASTM D6751	EN 14214	ASTM D6751	
Composição do combustível	C12-C22 FAME	-	-	-	C10-C12 Hidrocarbonetos
Teor de éster	EN 14213	ASTM 6584	96.5 (mol %)	-	-
Densidade a 15 °C	EN ISO 3675 e 12185	-	860-900 (kg/m <sup>3</sup> )	-	7.079 (lb/gal)
Viscosidade a 40 °C	EN ISO 3104, ISO 3105	D445	3.5-5 (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-6 (mm <sup>2</sup> /s)	1.3-4.1 (mm <sup>2</sup> /s)
Ponto de inflamação	EN ISO 3679	D93	≥ 101 °C	≥ 130 °C	68-80 °C
Teor de enxofre	EN ISO 20846; 20884	D5453	≤ 10 (mg/kg)	≤ 50 (mg/kg)	-
Resíduo de carbono	EN ISO 10370	D4530	≤ 0.05 (m/m %)	≤ 0.3 (m/m %)	-
Número de cetano	EN ISO 5165	D613	≥ 47	≥ 51	40-55
Cinza sulfatada	ISO 3987	D874	≤ 0.02 (m/m %)	≤ 0.02 (m/m %)	-
Teor de água	EN ISO 12937	D2709	≤ 500 (mg/kg)	≤ 0.05 (v/v %)	-
valor ácido	EN 14104	D664	≤ 0.50 (mg KOH/g)	≤ 0.50 (mg KOH/g)	-
Valor de iodo	EN 14111	-	120 (g I <sub>2</sub> /100g)	-	-
Glicerina livre	EN 14105, EN 14106	D6584	≤ 0.20 (m/m %)	≤ 0.02 (m/m %)	-
Glicerina total	EN 14105	D6584	≤ 0.25 (m/m %)	≤ 0.25 (m/m %)	-

Fonte Adaptado de (Ambat *et al.*, 2018).

Após a Tabela 5 alguns das propriedades do biodiesel são apresentados mais detalhadamente, resumindo as mais importantes.

### ➤ Viscosidade Cinemática

É a resistência ao fluxo de um fluido, sendo uma especificação básica para injetores de combustível usados nos motores a diesel. Os dados da viscosidade são essenciais para determinar a adequação do combustível alternativo em motores diesel de ignição por compressão (Pereira *et al.*, 2020). Na Europa, de acordo com as especificações da Norma EN-14214, a viscosidade cinemática do biodiesel a 40 °C deve variar de 3,5 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s, enquanto as Normas da American Society of Testing and Materials (ASTM) estabelece valores entre 1,9 e 6,0 mm<sup>2</sup>/s nos EUA.

### ➤ **Número de cetano**

O número de cetano mede o desempenho de ignição e raramente é um problema no biodiesel. Por exemplo, o biodiesel produzido a partir do óleo de soja está entre 45,8 e 56,9 em comparação com o diesel de petróleo dos Estados Unidos e da Europa, que tem índices de cetano entre 40 e 50, respetivamente. Isso indica que o biodiesel tem uma capacidade de autoignição semelhante ou melhor quando comparado ao diesel de petróleo (Liu *et al.*, 2021).

### ➤ **Ponto de inflamação**

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. O ponto de inflamação do biodiesel é superior ao do diesel, garantindo maior segurança no armazenamento e transporte (Jaliliantabar *et al.*, 2018).

### ➤ **Densidade**

A densidade do biodiesel está diretamente relacionada com a estrutura química dos compostos que o constituem. No biodiesel, o tamanho da cadeia carbónica e o número de insaturações influenciam diretamente a densidade. Quanto maior o comprimento da cadeia carbónica do éster alquílico, maior será a densidade. No entanto, se a densidade for muito elevada pode levar à mistura de ar/combustível, que aumenta a emissão de gases poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado, e este parâmetro diminuirá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula; se o valor da densidade for baixo pode levar a uma mistura pobre de ar/combustível, levando à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível. Além disso, impurezas e aditivos também poderão influenciar o valor desta propriedade (Zuniga *et al.*, 2011).

## **2.5. Vantagens e desvantagens do biodiesel**

Há várias décadas que a sociedade enfrenta grandes desafios diretamente relacionados ao nosso modo de vida. De facto, o aumento demográfico e as crescentes necessidades energéticas, a escassez de recursos, alimentos e água, combinada com o esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis, são fatores de preocupação para as gerações futuras. Sendo assim, o biodiesel tem sido conhecido como um dos combustíveis renováveis mais promissores devido à sua biodegradabilidade, sustentabilidade e contribuição na redução das emissões de gases com efeito de estufa nos últimos anos. Além disso,

apresenta inúmeras características semelhantes ao diesel petrolífero em termos de propriedades físicas e químicas benéficas, incluindo a viscosidade, o ponto de inflamação e o número de cetano como já foi descrito no ponto 2.4 (Ambat *et al.*, 2018).

O biodiesel é proveniente de matérias-primas de primeira, segunda e terceira geração, e em cada uma delas apresentam algumas vantagens e desvantagens, como estão representadas na Tabela 6.

**Tabela 6. Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de matérias-primas na produção de biodiesel.**

		<b>Tipos de Matérias-primas</b>		
		<b>Primeira geração</b>	<b>Segunda geração</b>	<b>Terceira geração</b>
<b>Vantagens</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonte renovável</li> <li>• Amiga do ambiente</li> <li>• Fácil conversão em biodiesel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonte renovável</li> <li>• Amiga do ambiente</li> <li>• Não compete com culturas alimentares</li> <li>• Utilização de terras inapropriados para a agricultura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonte renovável</li> <li>• Amiga do ambiente</li> <li>• Não compete com o mercado alimentar e nem com o uso de terras</li> <li>• Alto teor de óleo</li> </ul>
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compete com o mercado alimentar, aumentando os custos dos alimentos</li> <li>• Escassez de terras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Competição com o uso de terra e água</li> <li>• Requer tecnologias sofisticadas para o processamento</li> <li>• Alto custo de produção</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção insuficiente de biomassa para comercialização</li> <li>• Altos custos iniciais de produção e instalação para viabilidade económica à grande escala</li> </ul>

Fonte Adaptado de (Mofijur *et al.*, 2020).

As matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel são derivados de alimentos e óleos comestíveis, porém o uso destas culturas afeta o mercado alimentar, reduzindo a quantidade dos alimentos para o consumo humano e também aumenta os preços dos produtos, tornando-se numa das desvantagens mais significativas na produção de biodiesel. Embora o biodiesel ofereça uma alternativa competitiva ao óleo diesel em diferentes áreas, a produção eficiente é frequentemente prejudicada devido aos altos custos da matéria-prima e à ausência de tecnologia sustentável (Mofijur *et al.*, 2020).

### 3. Catalisadores heterogêneos reutilizáveis

#### 3.1. Nanocatalisadores

Para reduzir os problemas gerados pelos catalisadores homogêneos, vários catalisadores heterogêneos, como óxidos de Zn/Al complexos, nanopartículas de KF/CaO, monocatalisador de óxido misto de TiO<sub>2</sub>-ZnO, Zeólita Li/NaY, óxido de La/Mn, silicato de sódio com suporte magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCM-41, entre outros, estão sendo sintetizados por vários cientistas. Estes catalisadores possuem algumas vantagens, como facilidade na separação, são menos corrosivos, não geram sabão durante a reação de transesterificação e podem ser reutilizáveis.

Para além destes catalisadores, algumas pesquisas têm se concentrado na exploração e desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos de fontes renováveis, como por exemplo, resíduos de biomassa (casca de ovo, conchas do mar, cinza de bambu, cinza de madeira, palmiste, folhas de moringa, etc.), para sintetizar o biodiesel e também reduzir o valor de mercado de produção. Os catalisadores derivados de biomassa não são biodegradáveis, não tóxicos, são ecologicamente corretos (Aleman-Ramirez, et al., 2021).

Jume *et al.*, em 2020 usaram como catalisador heterogêneo baseado em nanopartículas de óxido metálico dopado com óxido de grafeno, o GO@ZrO<sub>2</sub>-SrO para a produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado, mostrando uma capacidade promissora como catalisador para a transesterificação. O nanocatalisador foi validado e caracterizado através do FTIR, SEM/EDX e XRD. Estes autores otimizaram os parâmetros efetivos no rendimento em FAME, tendo obtido parâmetros ótimos, uma razão molar óleo/metanol de 4:1, temperatura de reação de 120°C, 0,5% em peso de catalisador e tempo de reação de 90 min. Com base nos resultados obtidos o rendimento máximo foi de 91%. Após 4 reutilizações o catalisador diminuiu a sua capacidade de catálise.

Em 2021, Helmi *et al.*, produziram biodiesel a partir de OAU pelo método de eletrólise, usando um novo catalisador heterogêneo de ácido fosfomolibdico/óxido de grafeno (HPMo-GO). Neste estudo, a caracterização do catalisador foi avaliada por SEM, EDX, análise de mapas, TEM, FT-IR e análises de Raman. Os autores otimizaram o processo de transesterificação através da aplicação da metodologia de RSM, com base no desenho composto central. O maior rendimento em FAME foi de 91%, nas seguintes condições ótimas: razão molar óleo/metanol de 6:1, tempo de reação de 15h, 0,85% em peso de catalisador e voltagem de 60 V. O catalisador HPMo-GO foi reutilizado quatro vezes, e o rendimento médio de FAME foi de 83%. As propriedades físico-químicas do biodiesel produzido respeitaram os critérios definidos pela norma ASTM.

Dai *et al.*, em 2020, prepararam dois catalisadores de metal alcalino (TAL2.5-700-4 e LKL2.5-700-4) a partir de solo natural, contendo compostos de silício (Si) e alumínio (Al) para a produção de biodiesel pela reação de transesterificação. Para a preparação do catalisador usando solo natural, misturaram em um vaso e depois foi feita à trituração com o carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), seguido de

aquecimento a 700°C durante 4 h. A caracterização das propriedades físico-químicas do catalisador de base sólida, foi realizada por difração de raio X (XRD), área de superficial de *Brunauer – Elmmett – Teller* (BET), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM). O catalisador *TAL2.5-700-4*, mostrou-se mais eficiente nas reações de transesterificação, com rendimentos de 99% nas seguintes condições otimizadas: razão molar metanol:óleo de soja de 36:1, dosagem de catalisador de 8% em peso, temperatura de reação de 65 °C e tempo de reação de 2h. Este catalisador foi reciclado e reutilizado cerca de 10 vezes, em que durante 7 reações não perdeu a sua ativação alcançando uma percentagem de conversão de quase 95%. Ainda neste estudo, fizeram uma comparação da taxa de conversão de 7 tipos de matérias-primas usando os dois catalisadores, nas mesmas condições otimizadas para produção de FAME. Dentre as diferentes matérias-primas, o óleo de soja mostrou rendimentos mais elevados na produção de biodiesel, catalisada por estes dois catalisadores alcalinos. Segundo os autores, a preparação de catalisadores utilizando o solo natural como recurso apresenta grandes vantagens económicas e ambientais.

Em 2021, Aleman-Ramirez e seus colaboradores, desenvolveram um catalisador heterogéneo a partir de folhas secas de moringa como uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel utilizando óleo de soja e metanol. O catalisador foi preparado por calcinação a 500°C por 2 h, sendo usado diretamente na reação de transesterificação. Através da XRD, energia de raios X (EDS) e espectrometria de dispersão de microscopia eletrónica de varredura (MEV), foram determinadas as propriedades estruturais do catalisador, morfologia de superfície e constituinte minerais. O rendimento em FAME de 87% foi atingido utilizando as seguintes condições otimizadas: temperatura de reação de 65°C, razão molar de 6:1 metanol:óleo de soja, 6% em peso de catalisador e um tempo de reação de 2 h. O catalisador foi reutilizado 3 vezes antes de perder a sua atividade catalítica, revelando um ótimo potencial na catálise de biodiesel, além de ser sustentável e de baixo custo com propriedades alcalinas suficientes para ajustar a reação de transesterificação.

Qu *et al.*, em 2021, prepararam um catalisador heterogéneo modificado com cálcio para a produção de biodiesel através da transesterificação de óleo de palma com metanol otimizado pela metodologia RSM. O rendimento máximo de biodiesel foi de 99%, alcançado com uma temperatura de reação igual a 66°C, uma razão molar metanol:óleo de 18,53:1, uma percentagem de catalisador de 8,2% em peso, e com 3 h de reação. De acordo com os resultados obtidos pelos autores, o catalisador, *Ca-Ce-Zn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* além de apresentar um bom desempenho catalítico, também foi reutilizado cerca de 5 vezes, tendo alcançado no final uma percentagem de 87%. O enfraquecimento do poder catalítico foi atribuído principalmente à lixiviação dos sítios ativos. Este estudo indica que este catalisador é uma alternativa promissora na catálise de biodiesel e a metodologia de superfície de resposta é eficaz na otimização dos parâmetros de transesterificação e predição dos valores ótimos. As propriedades físico-químicas do biodiesel atenderam às especificações mínimas presentes na norma ASTM D6751.

Em 2021, Bedir *et al.*, desenvolveram um catalisador sólido alcalino promissor, a partir de resíduos da indústria do açúcar para a produção de biodiesel. O óleo de girassol foi utilizado como matéria-prima na transesterificação usando este catalisador. A caracterização do catalisador foi feita utilizando técnicas de análise de XRD, BET, TGA e SEM. Neste estudo, o rendimento máximo de biodiesel alcançado foi de 88%, nas seguintes condições ótimas: 5% em massa de catalisador, uma temperatura de reação de 60°C, razão molar óleo:metanol de 1:15, em 2h de tempo de reação. Nestas condições o biodiesel produzido atendeu as especificações presentes nas normas EN 14214 e ASTM D675. Segundo os autores o catalisador pode ser recuperado e reutilizado pelo menos 3 vezes sem diminuir significativamente a sua atividade catalítica.

Sabzevar *et al.*, em 2021, sintetizaram um catalisador de nanocompósito de metal magnético orgânico ( $Fe_3O_4@ZIF-8/TiO_2$ ), apresentando-o como um catalisador recuperável e eficiente para o processo de esterificação. A caracterização do catalisador foi realizada utilizando técnicas instrumentais de XRD, FT-IR, EDX, SEM, TEM, TPD e VSM. Os resultados obtidos revelaram que o rendimento máximo de 80% de biodiesel obtido pelo processo de esterificação de ácido oleico e etanol foi alcançado por uma dosagem de 6% em massa de catalisador, uma temperatura de reação de 50°C, razão molar óleo:etanol de 1:30, após 62,5 min. Ainda, nas mesmas condições utilizando o metanol como álcool, os autores alcançaram um rendimento de 92% de biodiesel. Este catalisador foi reciclado e reutilizado 5 vezes tornando-o excelente na catálise de biodiesel pelo processo de esterificação.

Tabela 7. Novos catalisadores utilizados na produção de biodiesel.

Matéria-prima	Catalisador	Dosagem de catalisador (%)	Razão molar álcool:óleo	Tempo de reação (h)	Temperatura da reação (°C)	Álcool	Conversão de biodiesel (%)	Reutilização	Referência
OAU	GO@ZrO <sub>2</sub> -SrO	0,5	4:1	1h30	120	MeOH	91	4	Jume <i>et al.</i> , 2020
OAU	HPMo-GO	0,85	6:1	15	-	MeOH	91	4	Helmi <i>et al.</i> , 2020
Óleo de Soja	TAL/LKL2.5-700-4	8	36:1	2	65	MeOH	99	10	Dai <i>et al.</i> , 2020
Óleo de Soja	Folhas secas de Moringa	6	6:1	2	65	MeOH	88	3	Aleman-Ramirez <i>et al.</i> , 2021
Óleo de Palma	Ca-Zn-Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,2	18,53:1	3	66	MeOH	99	5	Qu <i>et al.</i> , 2021
Óleo de Girassol	Resíduos da indústria do açúcar	5	15:1	2	60	MeOH	88	5	Bedir <i>et al.</i> , 2021
Ácido oleico	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZIF-8/TiO <sub>2</sub>	6	30:1	62,5 min	50	EtOH/MeOH	80/92	5	Sabzevar <i>et al.</i> , 2020

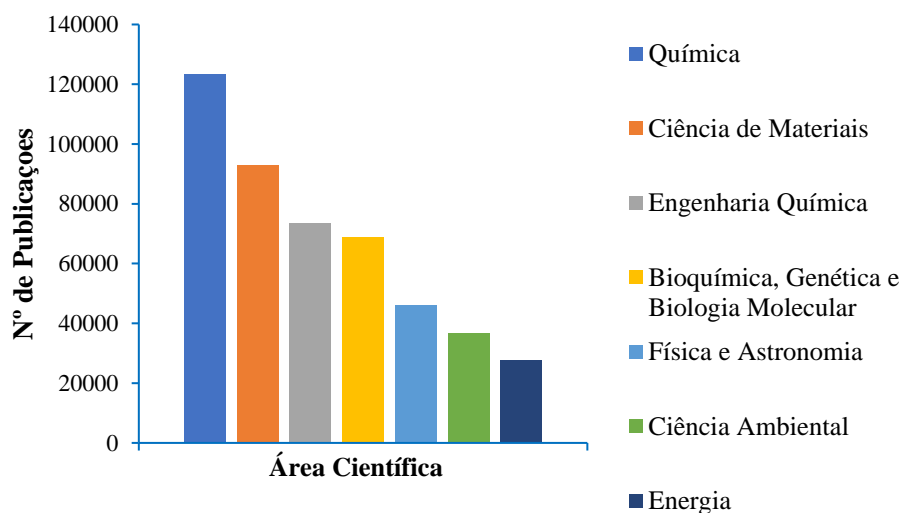
### 3.2. Utilização de líquidos iônicos como catalisadores na produção de biodiesel

Apesar do interesse crescente nas últimas décadas, os líquidos iônicos não são recentes. Em 1914, Paul Walden um químico alemão iniciou um estudo bastante surpreendente onde sintetizou um sal líquido à temperatura ambiente, o nitrato de etilamônio ( $[EtNH_3][NO_3]$ ) (Magina *et al.*, 2021).

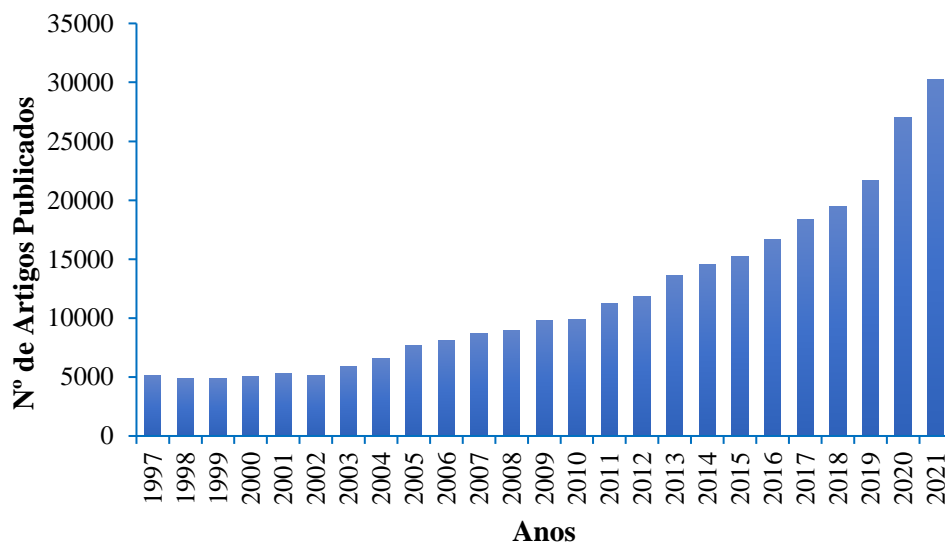
O uso dos catalisadores convencionais, podem causar bastantes problemas ambientais devido, geralmente à sua toxicidade e volatilidade elevadas e a sua natureza inflamável. A libertação de gases com efeito de estufa (GEE) e a poluição de rios e lagos, são assuntos que estão a ser discutidos, podendo levar à proibição do seu uso. Para minimizar os impactos ambientais da industrialização e do crescimento da população, existe a necessidade de investigar novas metodologias e processos que sejam mais seguros e menos agressivos para o meio ambiente, ou seja, processos designados de “Química Verde”. Por exemplo, o desenvolvimento de catalisadores capazes de melhorar os processos químicos tanto a nível industrial, como laboratorial, e que são eficientes e possam ser recicláveis.

Os líquidos iônicos (LI) são normalmente definidos como sais orgânicos que se encontram no estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C, constituídos por catiões e aniões orgânicos ou inorgânicos, podendo ser também chamados de “solventes verdes”. Os líquidos iônicos estão associados com várias propriedades físicas e químicas vantajosas, incluindo baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, baixa toxicidade, alta polaridade e estabilidade extremamente alta para tratamentos térmicos e químicos (Sadjadi, 2020).

A pesquisa na página da internet da ScienceDirect, com a expressão “*ionic liquids*”, permite observar que os líquidos iônicos têm recebido uma atenção importante em áreas temáticas distintas, como a Química, Ciência de Materiais, Engenharia Química, Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, Física e Astronomia, Ciência Ambiental e Energia, entre outros, já que se observa um elevado número de publicações de diferentes autores por todo o mundo (ScienceDirect, 2020).

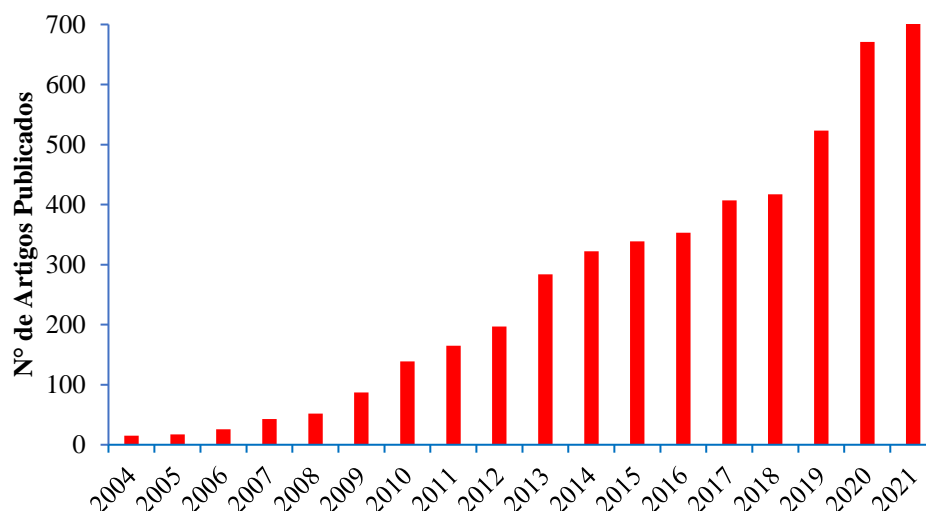


**Figura 9.** Artigos publicados no “ScienceDirect” referente à utilização dos líquidos iônicos em diferentes áreas científicas; consulta realizada no dia 30 dezembro 2020.



**Figura 10.** Número de trabalhos publicados sobre o tema “ionic liquids” no site ScienceDirect desde 1997 a 2021; consulta realizada em 16 de novembro de 2021.

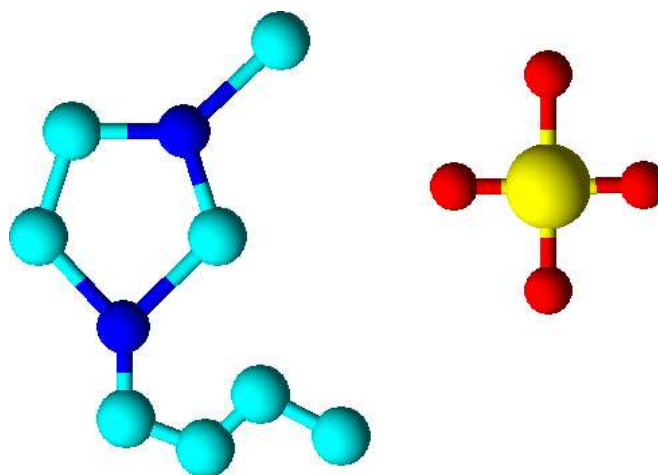
A pesquisa na página da internet da ScienceDirect, com a expressão “ionic liquids in the production of biodiesel”, permite observar que os líquidos iônicos têm recebido uma atenção importante na catálise de biodiesel.



**Figura 11.** Número de trabalhos publicados sobre o tema “ionic liquids in the production of biodiesel” no site ScienceDirect desde 2004 a 2021; consulta realizada em 16 de novembro de 2021.

### 3.2.1. Líquido iônico utilizado no trabalho – [BMIM][HSO<sub>4</sub>]

O líquido iônico ácido, hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]), composto pelo cátion imidazólio foi escolhido para catalisar a transesterificação de OAU e metanol.



**Figura 12.** Estrutura do líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>].

A escolha do líquido iônico foi feita com base nos estudos apresentados pela colega Ana Caroline Baú, em 2019 e também outras pesquisas feitas por autores, como por exemplo Ullah e seus colaboradores em 2015, Sun *et al.*, em 2017.

Baú, 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 FAME de 38%, 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 acidez de 88%, 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% para 87% e o conteúdo de FAME diminuiu de 18% para 12%. 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.

Ullah *et al.*, em 2015, sintetizaram e caracterizaram três líquidos iônicos ácidos ([BMIM][HSO<sub>4</sub>], [MIM][HSO<sub>4</sub>] e [BIM][HSO<sub>4</sub>]) para catalisar o processo de esterificação dos resíduos de óleo alimentar (óleo de palma) e metanol. Neste estudo os autores realizaram um processo de duas etapas, ou seja, esterificação e transesterificação. O líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] apresentou melhores rendimentos, devido ao seu comprimento de cadeia mais longo, comparativamente aos outros, tendo alcançado 96% em FAME. Este rendimento de biodiesel foi obtido com 5% em massa de catalisador, razão molar metanol:óleo de 15:1, um tempo de reação de 60 min, uma temperatura de 160°C e uma velocidade de agitação de 600 rpm. O LI foi reutilizado cinco vezes com sucesso, apresentando uma ligeira diminuição de rendimento no sexto ciclo. Segundo os autores os LI com acidez de Bronsted têm potencial para produzir biodiesel de baixo custo a partir de matérias-primas de baixo custo, além de serem ecologicamente corretos.

Em 2017, Sun *et al.*, utilizaram o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]), como solvente para extração de lípidos e como catalisador ácido na transesterificação in-situ de *Nannochloropsis* húmida com metanol. Eles realizaram o processo em cinco etapas, (1) ionização de [BMIM][HSO<sub>4</sub>], (2) ionização de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (3) protonação do grupo carbonila do triglicerídeo pelo catalisador ácido, (4) ataque nucleofílico do álcool e (5) migração de prótons e quebra do intermediário. Os efeitos da temperatura de reação, tempo de reação e razão em massa de algas húmidas para catalisador no rendimento de biodiesel. Segundo estes autores o catalisador foi concluído como um solvente e um catalisador ácido eficaz para a transesterificação in-situ. O rendimento bruto de biodiesel foi de 95%, temperatura de reação de 200°C, tempo de reação de 30 min, razão molar álcool:óleo de 3:1 e uma proporção de massa de [BMIM][HSO<sub>4</sub>] para *Nannochloropsis* húmida de 0,9:1. O catalisador diminuiu para 81% após ter sido reutilizado 4 vezes.

### 3.2.2. Classificação dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos podem ser divididos em dois tipos, baseados em categorias doadoras de prótons (próticos) e não doadoras (apróticos). A classificação dos líquidos iônicos é baseada em suas diversas estruturas químicas. Os LI próticos são produzidos por uma simples transferência de prótons entre o ácido Bronsted equimolar e os pares de bases, tornando-os económicos e também são considerados como uma mistura pura, composta por iões com excelente comportamento iónico em comparação aos sais comuns. Devido às capacidades extremas de ligação de hidrogénio, os LI próticos exibem condutividade extrema, estabilidade, eficácia catalítica e térmica.

Enquanto os LI apróticos não possuem o recurso especificado, mas existem em uma ampla gama de grupos de cátions e aniões como ou sem capacidades de ligação de hidrogénio. Eles possuem melhores características eletroquímicas e térmicas em comparação com os LI próticos, devido à ligação covalente mais forte (Javed, Ullah, Zakaria, & MD Akil, 2018).

Os LI, comumente conhecidos como sais fundidos, são constituídos por sais derivados de cátions tetra-aquil amónio ou fosfónico ou, usualmente de cátions hétero-aromáticos, associados a aniões, como, por exemplo  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ . Normalmente, os cátions são nitrogénio orgânico ou compostos contendo fósforo, como N, N'-dialquilimidazólio, 1,3-dimetilimidazólio e tetrametilfosfónio. Os aniões podem ser orgânicos ou inorgânicos, geralmente são escolhidos os que incluem  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{Cl}^-$ , devido ao baixo ponto de fusão (Troter *et al.*, 2016).

As Figuras 13 E 14 representam os cátions e aniões mais utilizados na preparação de líquidos iónicos.

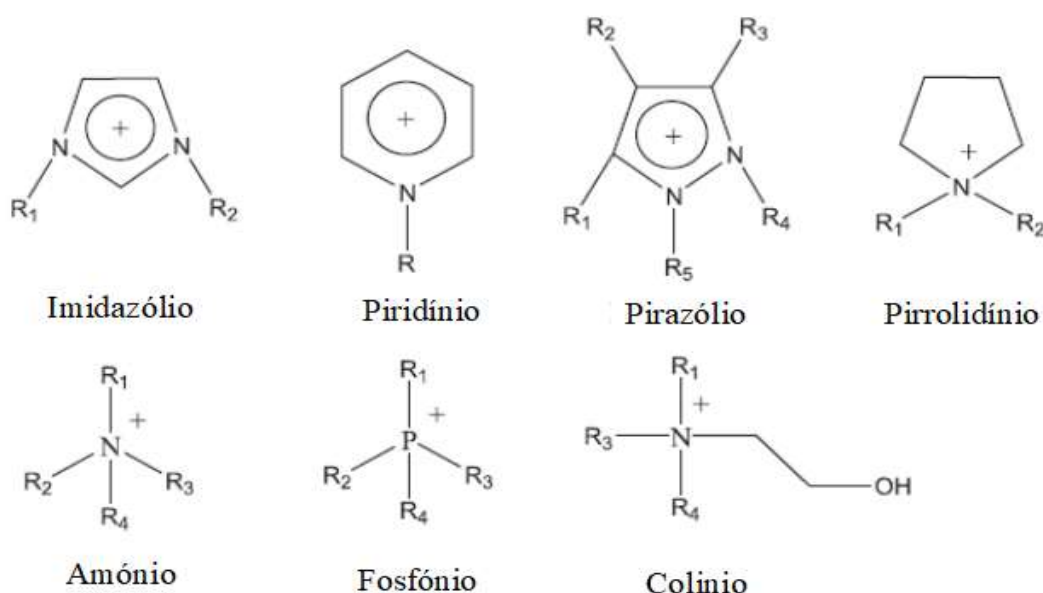


Figura 13. Estrutura dos cátions mais utilizados na preparação de líquidos iónicos.

Fonte: Adaptado de (Magina *et al.*, 2021).

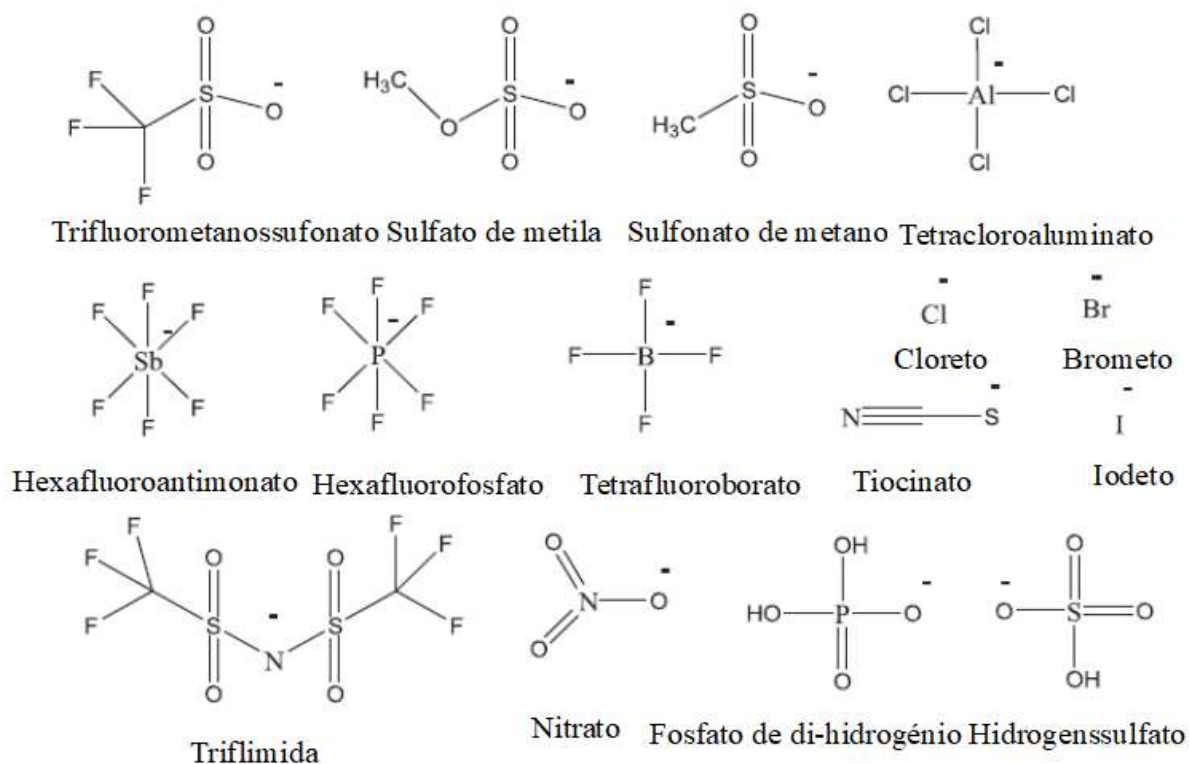


Figura 14. Estrutura dos aniões mais utilizados na preparação de líquidos iónicos.

Fonte Adaptado de (Magina et al., 2021).

### 3.2.3. Propriedades dos líquidos iónicos

Os líquidos iónicos (LI) têm sido utilizados como solventes verdes, não apenas como substituição de meios convencionais em processos químicos, mas também devido às suas propriedades únicas, incluindo volatilidade desprezável, estado líquido numa ampla faixa de temperaturas e capacidade de alterá-los dependendo do tipo de anião e catião escolhido, o que os torna úteis para muitas aplicações em técnicas de preparação de amostras (Mondal *et al.*, 2017). As propriedades físicas e químicas dos LI são governadas pela natureza e pelo tamanho do catião e do anião, mas também pelo equilíbrio entre as interações de Coulomb e Van der Waals, bem como ligações de hidrogénio e interações (Magina *et al.*, 2021).

Os LI apresentam também propriedades excelentes como a densidade, acidez, polaridade, viscosidade, pressão de vapor, ponto de fusão, temperatura de cristalização, condutividade, índice de refração, compressibilidade isentrópica, estabilidade térmica, entre várias outras propriedades notáveis, que podem ser ajustadas de forma a potenciar outras combinações através de modificação dos aniões e catiões para produzir compostos para determinadas aplicações específicas.

### ➤ **Viscosidade**

A viscosidade é um parâmetro importante em todas as técnicas de extração. Nos líquidos iônicos os valores são relativamente altos em comparação com os solventes orgânicos moleculares comuns dependendo do tipo de catião e anião, variando tipicamente entre 10 e 10<sup>5</sup> cP à pressão atmosférica a 20 °C. A viscosidade dos LI à temperatura ambiente dos solventes orgânicos é descrita na faixa de 0,2-10 cP (Yavir *et al.*, 2020).

### ➤ **Densidade**

A densidade dos líquidos iônicos é maior do que a densidade da água e dos solventes orgânicos, em que os mais comuns variam na faixa de 0,98-1,45 g.cm<sup>-3</sup>. Quando a densidade do solvente é maior do que da água, ajuda na separação da fase de extração após a centrifugação (Yavir *et al.*, 2020).

### ➤ **Ponto de fusão**

O ponto de fusão é um dos principais critérios para avaliação dos LI, apesar de serem definidos como tendo um ponto de fusão abaixo dos 100 °C. Existe uma incerteza do ponto de fusão dos LI, a temperatura de mudança de fase pode variar se a amostra for aquecida ou arrefecida e se houver presença de impurezas. O ponto de fusão dos LI pode ser modificado pela variação no tipo de anião e no catião. Com o aumento do tamanho do anião o ponto de fusão diminui devido à relação entre a estrutura e a composição química do LI e o seu ponto de fusão. O aumento da cadeia alquílica também provoca um aumento do ponto de fusão.

### ➤ **Toxicidade e biodegradabilidade**

Considerando as propriedades mais generalistas dos líquidos iônicos, ou seja, suas baixas pressões de vapor e quase não inflamabilidade são considerados pela comunidade como solventes mais benignos quando comparados com alguns solventes orgânicos voláteis convencionais. Portanto a poluição do meio ambiente não é esperada, no entanto devido à possibilidade de destilação de LI práticos, a poluição do ar não deve ser totalmente descartada. Vários LI são solúveis em água e apresentam elevada estabilidade térmica e química e podem contribuir para a poluição ambiental por meio de libertação via fluentes de águas residuais.

A toxicidade dos LI é uma questão abrangente, pois depende muito da natureza de um sistema biológico, o que significa que o LI pode não ser tóxico para certas células ou organismos, mas pode revelar alta toxicidade para outros alvos presentes no meio ambiente. Os principais contribuintes para a

atividade biológica dos LI, que promovem sua toxicidade, são as características estruturais químicas, incluindo o comprimento e a composição da cadeia lateral do catião, o núcleo do catião e a natureza da fração do anião.

Existem vários fatores que afetam a biodegradabilidade dos IL, como sua estrutura molecular, embora outros fatores como sua exposição e condições ambientais também possam desempenhar um papel significativo (Magina *et al.*, 2021).

É de realçar que ao se introduzirem grupos polares funcionais na cadeia alquilo, reduz-se a toxicidade dos LI e aumenta a eficiência de biodegradação. Com o aumento do comprimento da cadeia alquilo, está relacionada a um aumento na taxa de degradação, bem como um aumento na toxicidade, sendo o principal objetivo minimizar a toxicidade e maximizar a biodegradabilidade (Magina *et al.*, 2021).

#### **3.2.4. Líquidos iônicos na produção de biodiesel**

Recentemente, a síntese de biodiesel catalisada por líquidos iônicos tornou-se um caminho promissor para uma produção ecológica e sustentável de biodiesel.

Os líquidos iônicos com acidez ou basicidade de Bronsted produzem altos rendimentos de biodiesel com condições de reação moderadas e em menor tempo. Os líquidos iônicos ácidos de Bronsted possuem um ou vários sítios ativos de Bronsted para mover um próton para uma base de Bronsted. Os LI ácidos de Bronsted-Lewis possuem sítios ativos ácidos que exibem uma acidez mais forte devido ao efeito de ambos os sítios ácidos atuarem simultaneamente para promover a atividade catalítica. As suas propriedades podem ser modificadas alterando a combinação de catiões e aniões. (Ong *et al.*, 2020).

Na Tabela 8 apresentam-se algumas das publicações recentes e relevantes para este trabalho que utilizam diferentes líquidos iônicos como catalisadores na síntese de biodiesel, utilizando diferentes matérias-primas e também diferentes condições otimizadas, como o tempo de reação, temperatura de reação, razão óleo/álcool e dosagem de catalisador, apresenta-se também o rendimento da produção de biodiesel em termos de conteúdo de FAME presentes nas amostras de biodiesel obtidas e indicando se o líquido iônico foi reciclado e, caso tenha sido, por quantos ciclos de reação.

**Tabela 8. Publicações recentes selecionadas relativas à produção de biodiesel usando diferentes tipos de líquidos iônicos como catalisadores.**

Matéria-prima	Catalisador	Dosagem de catalisador (%)	Razão molar álcool: óleo	Tempo de reação (h)	Temperatura da reação (°C)	Álcool	Conversão de biodiesel (%)	Reutilização	Referência
OAU	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -PIL	9	35:1	6	120	MeOH	93	5	Xie and Wang, 2020
OAU	[BSMBIM][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	4	12:1	4	120	MeOH	79	8	Ullah Z. <i>et al.</i> , 2017
OAU	[BMIM][OH]	3	12:1	6	65	MeOH	99	6	Sun <i>et al.</i> , 2016
OAU	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	5	15:1	1	160	MeOH	96	6	Ullah <i>et al.</i> , 2015
Óleo de Palma	ChOH	6	13:1	-	-	MeOH	89	5	Phromphithak, <i>et al</i> 2020
Óleo de Palma	[HSO <sub>3</sub> -BMIM][ HSO <sub>4</sub> ]	9,2	11:1	6	108	MeOH	99	6	Ding <i>et al.</i> , 2018
Ácido oleico	[DABCODBS][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0,64	14:1	83 min	59	MeOH	93	5	Masri <i>et al.</i> , 2020
Ácido oleico	[HMIM][HSO <sub>4</sub> ]	14	14:1	8	110	MeOH	90	-	Roman <i>et al.</i> , 2019
Ácido oleico	[BSMIM][HSO <sub>4</sub> ]	6	12:1	0,17 min	-	MeOH	98	5	Yan <i>et al.</i> , 2020
Ácido oleico	P-APTMS-PS-5 SHIL	6	11:1	2	70	MeOH	96	7	Li <i>et al.</i> , 2020
Algas Húmidas	[EMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	0,5	1:4	14 min	65	MeOH	42	3	Wahidin <i>et al.</i> , 2018
Algas Húmidas	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	0,9	3:1	30 min	200	MeOH	95	4	Sun <i>et al.</i> , 2017
Óleo de Soja	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @HKUST-1-ABIL	1,2	30:1	3	65	MeOH	92	5	Xie and Wan, 2018
Óleo de Soja	[Ps-im] [HSO <sub>4</sub> ]	5	18:1	3	150	MeOH	99	5	Fan, Liu, & Zhang, 2018

Fazendo uma análise das publicações mais recentes para a produção de biodiesel usando como catalisador os LI, verifica-se que há uma grande variedade de LI, tais como o líquido iônico [BMIM][OH] que foi utilizado para a produção de biodiesel a partir de óleo de alimentar usado, obtendo-se uma conversão de 99%, usando a mesma matéria-prima catalisada pelo LI, [BMIM][HSO<sub>4</sub>] obteve-se cerca de 96% em condições de reação diferentes, mostrando assim que utilizando como matéria-prima o OAU catalisado por estes tipos de LI favorece muito o rendimento da produção. Verifica-se que em todas as publicações mencionadas na Tabela 8, o metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel. De seguida serão explicadas as conclusões de alguns pesquisadores a cerca da produção de biodiesel utilizando LI como catalisador.

Em 2017, Ullah *et al.*, preparou quatro LI à base de ácidos de Brønsted, com diferentes aniões e aplicou-os como catalisadores para a produção de biodiesel, usando como matéria-prima resíduos de óleo de palma (OAU), registando um rendimento de 79%. Dos quatro LI, o catalisador utilizado foi o [BSMBIM][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], mostrando um bom desempenho, sendo reutilizado cerca de 8 vezes, nas seguintes condições otimizadas: 4% em peso de dosagem de catalisador, razão molar metanol/óleo 12:1, com uma temperatura de reação de 120°C, tempo de reação de 240 min e uma velocidade de agitação de 700 rpm. O produto obtido satisfaz os requisitos apresentados nas normas ASTM e EN. Foi também realizado um estudo cinético, pelo qual conclui que a reação segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem com energia de agitação ( $E_a$ ) de 19,24 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Os autores Sun *et al.*, em 2016 utilizaram o líquido iônico básico [BMIM][OH] que foi sintetizado e imobilizado na superfície dos óxidos de Mg-Al e Mg-Al-La. Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia de raio X por dispersão em energia (EDS), Brunauer-Elmnett-Teller (BET) e Análise de difração de raios X (XRD), comprovando uma alta atividade para a síntese de biodiesel a partir de OAU através da transesterificação. O rendimento obtido em FAME foi de 99% nas seguintes condições otimizadas: razão molar MeOH/óleo 12:1, 3% em peso de quantidade de catalisador (LI/Mg-Al-La), tempo de reação de 6h e uma temperatura de 65°C. O catalisador foi reutilizado 6 vezes, mostrando ser apropriado para a catálise de biodiesel.

Em 2015 Ullah *et al.*, sintetizaram e caracterizaram três líquidos iônicos ácidos ([BMIM][HSO<sub>4</sub>], [BIM][HSO<sub>4</sub>] e [MIM][HSO<sub>4</sub>]), que foram utilizados no processo de esterificação/transesterificação do OAU (palma) com metanol. Pelo processo de duas etapas, os três LI mostraram serem capazes de obter rendimentos elevados, mas o que mais se destacou foi o [BMIM][HSO<sub>4</sub>], devido ao seu comprimento de cadeia longa e também por ser mais eficiente na conversão de FAME em comparação com os outros, com um rendimento de 96%. As condições de reação otimizadas para o processo: 5% em peso de concentração do catalisador, razão molar óleo/metanol de 15:1, tempo de reação de 1 h, temperatura de reação 160°C e uma velocidade de agitação de 600 rpm. Este catalisador foi reutilizado 6 vezes. Segundo os autores, em comparação aos solventes convencionais os LI com acidez de Bronsted têm potencial para produzir biodiesel de baixo custo a partir de OAU, além de serem ecologicamente viáveis.

Ding *et al.*, em 2018, sintetizaram três líquidos iônicos de imidiazólio ácidos [HSO<sub>3</sub>-PMIM][HSO<sub>4</sub>], [MIM][HSO<sub>4</sub>], [HSO<sub>3</sub>-BMIM][HSO<sub>4</sub>], para melhorar a eficiência do processo de biodiesel catalisada por estes LI. O óleo de palma foi utilizado como matéria-prima sob irradiação de micro-ondas. Os líquidos iônicos foram caracterizados por Espectroscopia por ressonância magnética nuclear (MNR), FT-IR e Termogravimétrica (TG-DTG), em que o LI [HSO<sub>3</sub>-BMIM] [HSO<sub>4</sub>] provou ser o catalisador mais adequado entre os três, devido ao excelente desempenho catalítico. Para se obter a condição ideal, eles utilizaram uma planificação em fatorial com a metodologia de Superfície de Resposta (RSM) para investigar várias condições de reação. Os resultados obtidos indicaram que a dosagem de LI foi a variável mais significativa. Através do processo de transesterificação e metanol catalisada por este LI, obtiveram um rendimento máximo de 99% de FAME, nas seguintes condições otimizadas: razão molar de metanol para óleo, dosagem de líquido iônico, potência de micro-ondas e tempo de reação foram de 11:1, 9,2%, 168 W e 6 h 43 min, respectivamente. De acordo com os autores, a irradiação de micro-ondas pode ser considerada um método eficiente de intensificação do processo para a produção de biodiesel com capacidade de reduzir o tempo de reação e economizar energia, até 44%, comparativamente aos processos convencionais. Além disso, o catalisador apresentou uma excelente estabilidade operacional com rendimentos de biodiesel de 85% após 6 ciclos.

Para a reação de esterificação rápida de ácido gordo catalisada pelo líquido iônico ácido diacônico [DABCO DBS][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], Masri *et al.*, em 2021, utilizaram o método assistido por ultrassons. As condições de reação foram otimizadas com auxílio da Metodologia RSM Box-Behnken (BBD), em que a quantidade de catalisador foi 0,64%, razão molar metanol: ácido oleico, temperatura, tempo de reação e amplitude em modo contínuo foram 14,3:1, 59°C, 83 min e 60%, respectivamente. Os resultados mostraram que o ácido oleico em oleato de metilo, usado como matéria-prima, foi convertido com sucesso em ésteres com um rendimento de 93% e também uma redução significativa do tempo de reação entre alquílicos com agitação mecânica (7 h) e o método ultrassom (83 min) que foi utilizado neste processo, mostrando ser eficiente. O LI foi reciclado e reutilizado pelo menos 5 vezes, com rendimento a diminuir de 93% para 89% sem redução significativa do seu desempenho.

Roman *et al.*, em 2018 compararam 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>], sendo escolhido para realizar a catálise. Estudaram diferentes condições de reação, temperatura, tempo, razão molar ácido oleico/óleo 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 ácido oleico/metanol e a quantidade de catalisador. O valor mais elevado para a conversão em termos de redução de acidez da reação (96%) foi obtido nas seguintes condições ótimas: tempo de reação de 8 horas, temperatura de 110°C, razão molar ácido oleico/metanol de 1:15 e 15% (m/m) de catalisador, enquanto o melhor conteúdo de FAME foi de 90%, as condições ótimas foram razão molar ácido oleico/metanol de 1:14 e 14% (m/m) de catalisador, mantendo a temperatura e tempo de reação. Também foi estudada 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.

Yan *et al.*, em 2020, desenvolveram uma nova abordagem para a produção de biodiesel por esterificação de ácido oleico e metanol, catalisada por quatro tipos de líquidos iônicos ácidos ([PSMIM][HSO<sub>4</sub>], [BSMIM][HSO<sub>4</sub>], [NMIM][HSO<sub>4</sub>], [MIM][HSO<sub>4</sub>]) simultaneamente, sob a intensificação combinada de ultrassons e micro-ondas. O LI 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazólio hidrogenossulfato ([BSMIM][HSO<sub>4</sub>]) apresentou excelente desempenho catalítico devido aos seus sítios ativos de ácido duplo, depois da otimização do processo de produção por meio da metodologia RSM. A assistência combinada de ultrassons reduziu o tempo do processo significativamente de cerca de 180 min para 17 min, demonstrando um bom potencial de aplicação industrial e também mostrou ser uma alternativa à agitação mecânica. A agitação do ácido oleico atingiu um rendimento de 98% de FAME, valor próximo ao obtido pelos métodos convencionais.

Em 2018, Sun *et al.*, utilizaram o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) para catalisar a transesterificação *in-situ* de *Nannocloropsis sp.* (alga húmida) com metanol, em ésteres metílicos de ácidos gordos e também foi aplicado como solvente para extração de lipídios. Eles investigaram os efeitos da temperatura de reação, tempo de reação, a razão em massa de algas húmidas para catalisador no rendimento de biodiesel bruto, em que a temperatura de reação foi favorável ao rendimento numa escala de temperatura de 100-200°C. Um rendimento de biodiesel de cerca de 95% foi obtido nas seguintes condições otimizadas: temperatura de reação de 200°C, tempo de reação de 30 min, razão molar óleo/metanol de 3:1 e 0,9% em peso de catalisador. O rendimento diminuiu de 95% para 81% após a reciclagem e reutilização por 4 vezes, o que indica que a transesterificação *in-situ* catalisada por [BMIM][HSO<sub>4</sub>] é uma abordagem económica para a produção de biodiesel a partir de algas húmidas.

Os autores Fan *et al.*, em 2018 estudaram diferentes quantidades de hidrogenossulfato de imidazólio ([Ps-im][HSO<sub>4</sub>]), imobilizados no material mesoporoso híbrido (orgânico e inorgânico) ácido  $SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2$  (Et) com sítios ativos de ácido duplo, obtendo-se um bom sucesso na sintetização pela imobilização de diferentes quantidades de líquido iônico ácido. O catalizador referido apresentou um desempenho de 99% na transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel, utilizando metanol como álcool, nas seguintes condições otimizadas: quantidade de LI suportada de 2,50 mmol.g<sup>-1</sup>, dosagem de catalisador 5% em peso, temperatura de reação de 150°C, tempo de reação de 3 h e razão molar de metanol:óleo de 18:1. Neste estudo o catalizador foi reutilizado 5 vezes, o que o torna um processo verde e potencial substituto dos catalizadores convencionais.

### 3.2.5. Recuperação do líquido iônico

Os líquidos iônicos, do ponto de vista econômico, são mais caros do que os catalisadores convencionais, por isso, a possibilidade de reciclagem e reutilização é um fator que os torna mais atrativos economicamente, podendo reduzir o custo do processo e conseqüentemente contribuir para o bem do nosso ecossistema, evitando a emissão de gases tóxicos ao meio ambiente (Liu *et al.*, 2012).

Atualmente, os líquidos iônicos são alvo de bastante atenção, tanto ao nível acadêmico como industrial, sendo utilizados como “solventes verdes” para uma ampla gama de aplicações. Existem diversos estudos com vista à sua aplicação em processos catalíticos, extração, dessulfuração, separação de gases, hidrogenação, fabrico de artigos eletrônicos, entre outros. A reutilização dos LI tem uma grande importância porque em qualquer processo ou qualquer indústria o objetivo consiste em alcançar um caminho mais viável em termos econômicos e ecológicos (Zhou *et al.*, 2018).

Líquidos iônicos hidrofóbicos são imiscíveis com a água, podendo ser facilmente separados da água por decantação. Os LI que contêm domínios hidrofílicos e hidrofóbicos têm tendência a formar micelas na água. A recuperação de LI hidrofílicos é mais difícil quando comparada com os LI hidrofóbicos. Por exemplo, a destilação de LI de suas soluções aquosas diluídas consome uma grande quantidade de energia e, portanto, tornar a operação de recuperação inviável (Mai *et al.*, 2014).

Existem várias técnicas para a recuperação dos líquidos iônicos como, por exemplo, a destilação, extração, adsorção, separação por membrana, extração bifásica aquosa, cristalização e separação do campo de força externo. Cada método é selecionado e aplicado de acordo com as propriedades do LI a ser recuperado (Mai *et al.*, 2014).

Devido à baixa pressão de vapor dos LI, a destilação de solutos voláteis é sempre a primeira escolha para a recuperação e reutilização dos LI. No entanto, recuperação dos LI pode ser realizada através das várias técnicas acima mencionadas, e que são selecionadas considerando a interação do LI com a água. Esta interação é influenciada pelo tamanho do LI, pela sua hidrofobicidade e pela capacidade de ligação do hidrogênio de cátions e aniões. É de realçar que a natureza dos aniões determinará em grande parte o comportamento da mistura LI-água.

- **Destilação**

Devido a baixo pressão de vapor dos LI, a destilação é considerada o método mais simples para a remoção dos compostos com baixo ponto de ebulição e alta estabilidade térmica, podendo ser realizado através de vários processos como por exemplo a 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. Apesar destes processos exigirem altos consumos de energia, são aplicados como etapas

finais na maioria dos estudos de recuperação e reciclagem dos LI. A seguir são apresentados os métodos de recuperação mais comuns encontrados na literatura.

- **Extração**

Consiste na extração de produtos não voláteis ou termossensíveis 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 LI podem ser recuperados por adsorção usando materiais adsorventes fixados em suportes sólidos, como carvão ativado, sílica, alumina, titânio e argilas, entre outros. A adsorção é uma tecnologia muito importante na separação, amplamente usada para remover compostos orgânicos da água, ou seja, usado para separar LI de soluções aquosas, sendo o carvão ativado o adsorvente mais usado. Os fatores que influenciam fortemente as capacidades de adsorção são o tamanho e a natureza hidrofóbica do cátion e do ânion do LI, e também a química da superfície do carvão ativado.

- **Separação por membrana**

O método de separação por membrana apresenta muitas vantagens sobre os outros métodos de separação, como por exemplo a destilação, e por esse motivo tem sido amplamente utilizada em vários campos, incluído processos alimentares, farmacêuticos e médicos (Mai *et al.*, 2014).

## 4. Descrição Experimental

### 4.1. Reagentes e matéria-prima

A matéria-prima utilizada na produção de biodiesel foi um óleo alimentar usado, obtido em restaurantes da região de Bragança, Portugal. O ácido oleico (tech. 90%), foi adquirido na Alfa Aesar (Alemanha). O líquido iónico (LI) utilizado como catalisador, BMIMHSO<sub>4</sub>, foi obtido da Sigma Aldrich (Suíça). A mistura padrão contendo os 37 FAMES foi obtida da Supelco (EUA) e o trifluoreto de boro (BF<sub>3</sub>, 96%) em solução de metanol (10%) foi adquirido da Sigma Aldrich (Alemanha).

O metanol (99,9%), o éter dietílico (+99,8%), o bórax (+99,5%) e o indicador vermelho de metilo são da marca Riedel-de-Haën (Alemanha). O cloreto de sódio (NaCl), o hidróxido de potássio (KOH) (85%) e o indicador fenolftaleína (+99%) foram obtidos da Panreac Química (Espanha). O n-heptano (+99%) e o sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (+99,6%) foram obtidos da Carlo Erba Reagentes (França). O heptadecanoato de metilo (+97%), utilizado como padrão interno, foi adquirido da Sigma Aldrich (Suíça) e o etanol (+96%) da Chem-Lab (Bélgica). O ácido clorídrico (HCl) (37%) foi obtido da Fisher Chemical (Reino Unido).

### 4.2. Equipamento

A reação para a produção de biodiesel foi realizada em uma placa 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 para a separação de fases depois da lavagem do líquido iónico, foi utilizada uma centrífuga (Eppendorf, modelo centrifuge 5810 R). A secagem das amostras foi feita numa estufa (CIENTIFIC, series 9000) e a medição de todas as massas foi feita 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 (KAREN, modelo 572), na medição durante a recuperação do LI, em que pesagem ultrapassava o limite da balança analítica (210 g). Para a homogeneização das misturas obtidas da derivatização das matérias-primas foi utilizado um vortex (HEIDOLPH, modelo Reax top).

O conteúdo de FAME das amostras de biodiesel produzido foi determinado por cromatografia em fase gasosa utilizando um GC-FID (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 amostras da fase gasosa foram analisadas por FTIR num equipamento da marca PerKin Elmer, modelo Spectrum Two, utilizando um acessório universal ATR.

## 4.3. Metodologia

### 4.3.1. Reação de esterificação

A produção de biodiesel, através da reação de esterificação, utilizando o óleo alimentar usado, é feita adicionando o catalisador (líquido iónico) e a matéria-prima (ácido oleico e óleo alimentar usado), nessa ordem e em quantidades pré-estabelecidas, num balão de duas tubuladuras de 100 ou 500 mL, dependendo da quantidade de reagentes utilizada. O balão contendo a mistura, e 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 um termómetro analógico, e quando a temperatura pretendida é atingida, o metanol que é aquecido separadamente até à mesma temperatura estabelecida, ou seja, neste caso a temperatura de ebulição (65 °C) é adicionado à mistura e inicia-se a contagem do tempo de reação. Na Figura 15 apresenta-se o esquema da montagem experimental utilizada para a reação de esterificação.

Após a reação terminada, o balão é retirado do banho, arrefecido em água fria, determinada a sua massa total e o seu conteúdo é transferido para um funil de decantação para promover a separação de fases durante cerca de 17 horas. São separadas as fases leve (orgânica), contendo o biodiesel, e a fase pesada (aquosa), contendo o líquido iónico, água e metanol em excesso, como apresentado na Figura 16. De seguida, as duas fases são colocadas separadamente em frascos, medidas as massas individuais, colocadas em tubos de centrifugação e levadas à centrifuga 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, medidas as massas e colocadas em frascos identificados, como mostrado na Figura 17. Ambas as fases são secas numa estufa a 110 °C durante 48 horas para evaporação de água e metanol. Posteriormente, o frasco contendo a fase leve é armazenada a 4 °C para posterior análise, enquanto a fase pesada segue para a etapa de recuperação do líquido iónico.

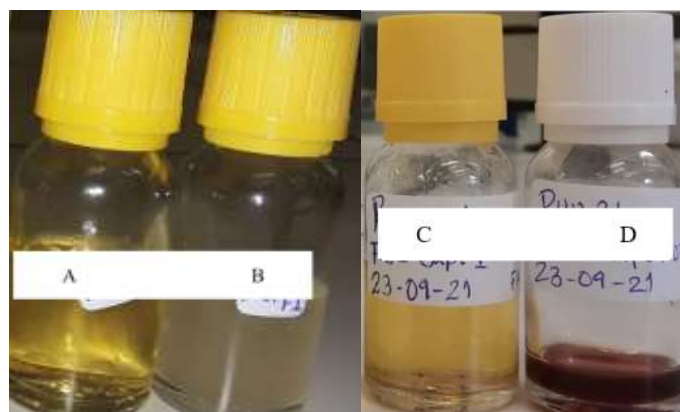


**Figura 15. Montagem experimental para a reação de esterificação.**

Legenda : A – Temperatura , B – Agitação, C – Placa de aquecimento , D - Banho de parafina, E – Reator, F – Termómetro, G - Condensador.



**Figura 16. Separação de fases utilizando um funil de decantação.**  
Legenda: A – fase pesada e B – fase leve.



**Figura 17. Fases separadas em frascos, após decantação (AB) e após secagem(CD).**  
Legenda: B e D – fase pesada e A e C – fase leve.

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

Segundo a Norma Europeia EN14104/2003, a determinação da acidez da fase leve é realizada da seguinte forma: adicionar 1 g de biodiesel, medido numa balança analítica, 25 mL de solvente (1:1 V/V de éter dietílico/etanol) e 5 gotas de fenolftaleína num Erlenmeyer de 250 mL. De seguida esta solução é titulada com uma solução padrão de hidróxido de potássio (KOH), com uma concentração de aproximadamente 0,1 mol/L, até atingir o ponto de viragem. A solução aquosa 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.

$$IA \left( \frac{mg_{KOH}}{g_{amostra}} \right) = \frac{V_{KOH} \times C_{KOH} \times MM_{KOH}}{g_{amostra}} \quad (1)$$

Em que  $V_{KOH}$  é o volume da solução de KOH utilizado na titulação, em mL,  $C_{KOH}$  é a concentração da solução de KOH, em mol/L,  $MM_{KOH}$  é a massa molar do KOH (56,1 g/mol) e  $m_{amostra}$  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, acidez da matéria-prima utilizada, e a acidez final, ou seja, a acidez do biodiesel, como identificado na 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.

A Figura 18 mostra a metodologia experimental utilizada durante o processo de produção de biodiesel. O processo com as setas verdes mostra também a fase de recuperação e reutilização do líquido iônico.

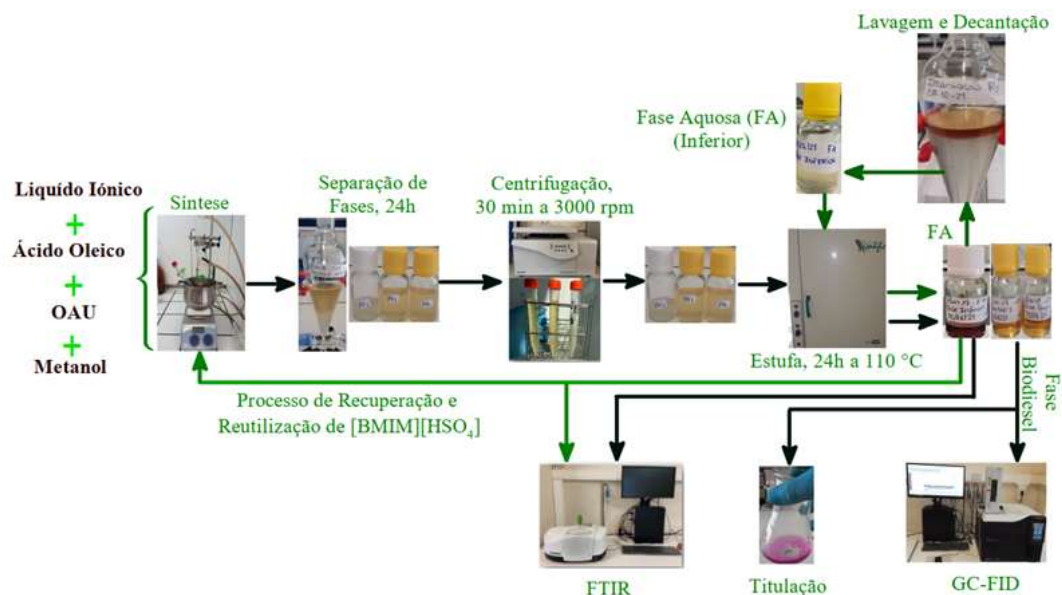


Figura 18. Esquema do processo de produção de biodiesel.

### 4.3.3. Planeamento Experimental

Os parâmetros de produção, tempo de reação (h), dosagem de catalisador (% m/m), razão molar de óleo/metanol (mol/mol) e incorporação de ácido oleico (% m/m), foram estudados aplicando uma Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), a partir de um planeamento experimental Box-Behnken (BBD) de um fatorial total  $3^4$ . O teor de FAME, o rendimento em termos de massa de FAME e a redução de acidez no biodiesel produzido foram selecionados como respostas a estudar. A Tabela 9 descreve os 4 parâmetros escolhidos, os códigos aplicados e os 3 níveis utilizados.

**Tabela 9. Níveis, parâmetros e os respetivos códigos utilizados no Box-Behnken.**

Parâmetros	códigos	Níveis		
		-1	0	1
Tempo de reação (h)	A	2	4	6
Dosagem de catalisador (% m/m)	B	5	10	15
Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	C	1:5	1:10	1:15
Incorporação de ácido oleico (% m/m)	D	20	40	60

A metodologia estabelece um conjunto de 27 experiências para a quantificação da influência de cada fator na resposta. Uma temperatura de reação de 65 °C é mantida constante para todas as experiências. A matriz de design em valores codificados e reais é exibida na Tabela 10. Cada ensaio foi realizado de acordo com o procedimento do método de esterificação, apresentado no ponto 4.3.1.

Tabela 10. Condições experimentais aplicadas a cada ensaio, em valores codificados e em valores reais.

Ensaio	Valores codificados				Valores reais			
	A	B	C	D	Tempo de reação (h)	Dosagem de catalisador (%)	Razão molar óleo/metanol (v/v)	Incorporação de ácido oleico (%)
1	0	1	0	1	4	15	10	60
2	-1	0	1	0	2	10	15	40
3	0	-1	0	-1	4	5	10	20
4	-1	0	0	1	2	10	10	60
5	0	-1	0	1	4	5	10	40
6	-1	-1	0	0	2	5	10	40
7	0	0	0	0	4	10	10	40
8	0	0	1	-1	4	10	15	20
9	0	1	-1	0	4	15	5	40
10	1	0	-1	0	6	10	5	40
11	0	0	-1	1	4	10	5	60
12	0	1	0	-1	4	15	10	20
13	1	0	0	-1	6	10	10	20
14	-1	0	-1	0	2	10	5	40
15	1	1	0	0	6	15	10	40
16	0	1	1	0	4	15	15	40
17	1	0	0	1	6	10	10	60
18	0	-1	-1	0	4	5	5	40
19	-1	0	0	-1	2	10	10	20
20	0	0	1	1	4	10	15	60
21	0	0	-1	-1	4	10	5	20
22	1	0	1	0	6	10	15	40
23	1	-1	0	0	6	15	10	40
24	0	0	0	0	4	10	10	40
25	0	0	0	0	4	10	10	40
26	-1	1	0	0	2	15	10	40
27	0	-1	1	0	4	5	15	40

Na equação 3 é apresentada o modelo matemático, regressão dos dados experimentais usando um polinômio quadrático.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j < i} \beta_{ji} X_j X_i \quad (3)$$

Onde o Y é a resposta referente ao conteúdo de FAME, o rendimento e também a conversão do índice de acidez,  $\beta_0$  é o coeficiente de interceção,  $\beta_i$  são os termos lineares,  $\beta_{ii}$  os termos quadráticos,  $\beta_{ji}$  os termos de interação e  $X_i$  e  $X_j$  são os fatores independentes. Os valores para cada coeficiente podem ser obtidos por regressão e é possível obter as condições ótimas para cada uma das respostas separadamente.

#### 4.3.4. Determinação do conteúdo de FAME nas amostras de biodiesel

O conteúdo de FAME nas amostras de biodiesel produzidas é determinado por cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID). Na Figura 19, apresenta-se o equipamento utilizado. O procedimento de análise adotado está de acordo com a Norma Europeia EN 14103/2003 (EUROPEAN, 2003).



Figura 19: Equipamento CG-FID utilizado nas análises de FAME.

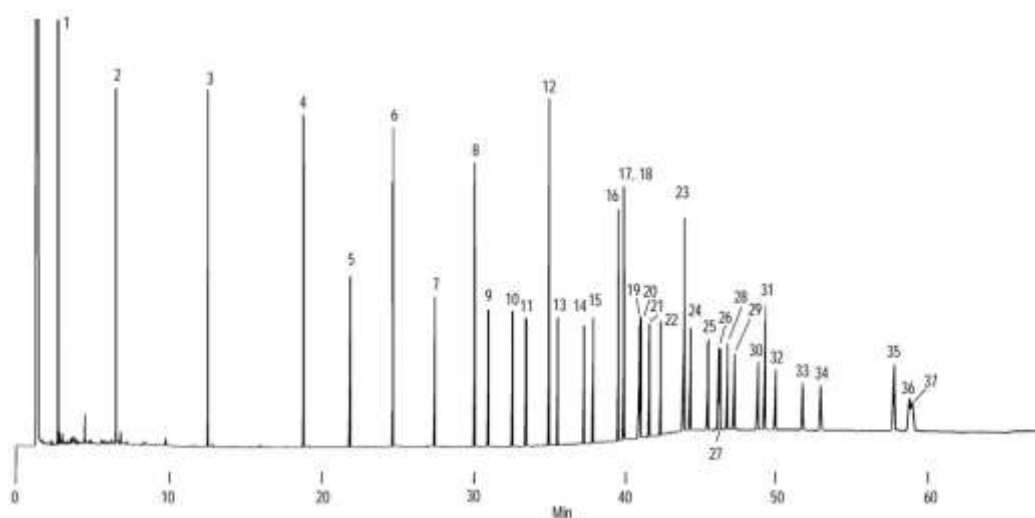
Após a secagem da fase leve, pesa-se cerca de 250 mg da amostra num frasco com capacidade de 15 mL adicionando-se 5 mL de solução de padrão interno de heptadecanoato de metilo em n-heptano com concentração de 10 mg/mL. De seguida adiciona-se uma micro espátula de sulfato de sódio anidro para eliminar os vestígios de água que ainda possam estar presentes. O frasco é agitado durante cerca de 1min e depois deixado em repouso, para que o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hidratado fique depositado no fundo e não seja recolhido aquando da medição do volume utilizado para 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 as seguintes: injeção de 1  $\mu\text{L}$  de amostra, caudal de hélio de 1 mL/min, temperatura do injetor de 250 °C e razão de divisão (*splitratio*) 1:100. A programação da temperatura no forno começa com a temperatura inicial de 50 °C, mantida por 1 min, seguida de uma rampa de 25 °C/min até atingir a temperatura de 200 °C e depois uma nova rampa a 3

°C/min até atingir os 230 °C. O tempo total de análise é de 25 minutos. Estas condições também são utilizadas para caracterizar a pureza de 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 (FAME) da Supelco, 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 é 1: 25 e o tempo total de análise é de 40 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 maior.

A coluna utilizada pela Supelco, possui características semelhantes a 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 disponibilizado pela Supelco e o experimental, como estão representados nas Figuras 20 e 21 respectivamente.



**Figura 20. Cromatograma da mistura padrão de 37 FAME obtido pela Supelco.**

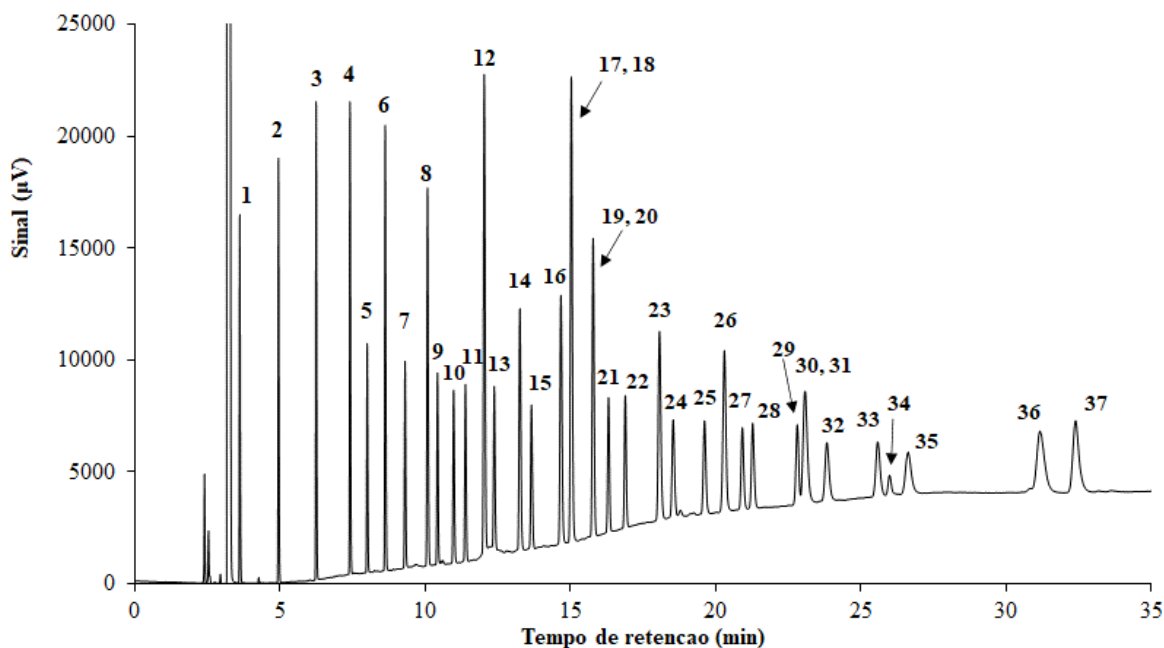


Figura 21. Cromatograma obtido por GC-FID da mistura padrão de 37 FAME.

Os FAME presentes nas amostras de biodiesel são identificados comparando o tempo de retenção dos picos presentes no cromatograma com o tempo de retenção dos FAME obtidos pela análise da mistura padrão. Após a identificação dos FAME presentes na amostra de biodiesel, o seu conteúdo (C) é calculado pela Equação 4, utilizando a área individual de cada composto, área do heptadecanoato de metilo, utilizado como padrão interno, e o somatório de todas as áreas dos compostos identificados como FAME.

$$C (\%) = \frac{(\sum A_{\text{FAMES}} - A_{\text{PI}})}{A_{\text{PI}}} \times \frac{C_{\text{PI}} \times V_{\text{PI}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (4)$$

Em que  $\sum A_{\text{FAMES}}$  é o somatório das áreas dos FAME,  $A_{\text{PI}}$  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 da solução de heptadecanoato de metilo utilizado, em mL, e  $m_{\text{amostra}}$  é a massa da amostra, em mg.

Para calcular a contribuição de cada FAME ( $C_n$ ) presente na amostra de biodiesel, em relação ao conteúdo total, identificando a quantidade presente de cada um, é utilizada a Equação 5.

$$C_n (\%) = \frac{A_{\text{FAME}(n)}}{A_{\text{PI}}} \times \frac{C_{\text{PI}} \times V_{\text{PI}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (5)$$

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

Na tabela 11 está representada a Ordem de eluição, nome dos picos e as suas respectivas estruturas, o tempo de retenção para os 37 FAME e a área de composto, obtido por GC-FID.

**Tabela 11. Ordem de eluição, nome dos picos e as suas respectivas estruturas, o tempo de retenção para os 37 FAME e a área de composto.**

<b>Ordem de Eluição</b>	<b>Composto</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>	<b>Área</b>
1	Éster metílico do ácido butírico	C4:0	3.621	30583
2	Éster metílico do ácido capríco	C6:0	4.953	37694
3	Éster metílico do ácido caprílico	C8:0	6.25	42455
4	Éster metílico do ácido cáprico	C10:0	7.416	45648
5	Éster metílico do ácido undecanóico	C11:0	8.007	23521
6	Éster metílico do ácido gáurico	C12:0	8.629	48399
7	Éster metílico do ácido tridecanóico	C13:0	9.31	24745
8	Éster metílico do ácido mirístico	C14:0	10.084	50129
9	Éster metílico do ácido miristoleico	C14:1	10.427	24033
10	Éster metílico do ácido pentadecanóico	C15:0	10.982	25267
11	Éster metílico do ácido cis-10-pentadecanóico	C15:1	11.389	25247
12	Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	12.036	82633
13	Éster metílico do ácido palmítoleico	C16:1	12.381	28309
14	Éster metílico do ácido heptadecanóico	C17:0	13.263	45323
15	Éster metílico do ácido cis-10-heptadecanóico	C17:1	13.662	25536
16	Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	14.677	52918
17, 18	Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1n9 (c+t)	15.033	92760
19, 20	Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2n6 (c+t)	15.784	59824
21	Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	16.315	25316
22	Éster metílico do ácido linolénico	C18:3n3	16.891	25721
23	Éster metílico do ácido araquídico	C20:0	18.068	52296
24	Éster metílico do ácido cis-11-eicosenóico	C20:1n9	18.541	25933
25	Éster metílico do ácido cis-11,14-eicosadienoico	C20:2	19.618	25832
26, 27	Éster metílico do ácido cis-8,11,14-eicosatrienoico, Éster metílico do ácido heneicosanóico	C20:3n6, C21:0	20.304	51710
28	Éster metílico do ácido cis-11,14,17-eicosatrienoico	C20:3n3	20.92	22562
29	Éster metílico do ácido araquidónico	C20:4n6	21.276	24669
30	Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17eicosapentaenóico	C20:5n3	22.811	24184
31	Éster metílico do ácido beénico	C22:0	23.08	53019
32	Éster metílico do ácido erúcico	C22:1n9	23.832	25793
33	Éster metílico do ácido cis-13,16-docosadienoico	C22:2	25.582	24786
34	Éster metílico do ácido tricosanóico	C22:6n3	25.989	6549
35	Éster metílico do ácido lignocérico	C23:0	26.629	25197
36	Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19docosahexanóico	C24:0	31.164	49429
37	Éster metílico do ácido nervónico	C24:1n9	32.393	47595

#### **4.3.4.1. Preparação da solução de heptadecanoato de metilo**

De acordo com a norma EN 14103/2003, o método do padrão interno (PI) foi realizado para quantificar o teor de FAME (% em massa) presentes nas amostras de biodiesel produzidas. Para a preparação da solução de padrão interno, 500 mg de heptadecanoato de metilo foram medidos e transferido para um balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, o n-heptano foi utilizado para preencher o volume remanescente do balão, obtendo-se uma concentração final de 10 mg.mL<sup>-1</sup>. Para quantificar os FAME presentes em cada amostra, adiciona-se 250 mg de biodiesel em um frasco de 10 ou 15 mL ,em seguida, adicionar 5 mL da solução de PI usando uma micropipeta.

#### **4.3.4.2. Derivatização por trifluoreto de boro (BF<sub>3</sub>)**

Este procedimento tem como objetivo determinar a conversão máxima teórica que pode ser obtida, a partir das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel para determinar a composição em ácidos gordos presentes. Com a derivatização utilizando o BF<sub>3</sub>, 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.

A metilação 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 colocado durante 10 min numa estufa a 90 °C. Após esse período o frasco é removido da estufa e deixado arrefecer à temperatura ambiente. Então, adiciona-se 2 mL de BF<sub>3</sub> em solução de metanol (10% m/m) sendo o frasco novamente colocado na estufa durante 30 min, a 90 °C. Após este tempo o frasco é removido da estufa e deixado arrefecer. De seguida adiciona-se 3 mL de padrão interno (heptadecanoato de metilo 10 mg/mL), e este é misturado no vortex. Após ter sido misturado, adiciona-se 2mL de cloreto de sódio saturado (NaCl) sendo novamente submetida ao mesmo processo de homogeneização. A mistura 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 4 mL. Então adiciona-se uma micro espátula de sulfato de sódio anidro para remover todos os vestígios de água presente na amostra. Em seguida, 1mL da amostra é transferido para um frasco de 2 mL para a realização da análise por cromatografia em fase gasosa. A análise é feita com as condições experimentais descritas no ponto 4.3.4.

#### **4.3.5. Determinação do rendimento com base na massa de FAME**

A determinação do rendimento é a terceira resposta a ser estudada durante o processo de produção de biodiesel. Esta resposta serve para analisar o rendimento com base na massa de FAME, visto que é a

relação entre a massa de biodiesel produzido e a percentagem de FAME presente na amostra após a reação e a massa de matéria-prima utilizado. O cálculo é feito utilizando a equação 6.

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{biodiesel produzido}} \times \% \text{FAME}}{m_{\text{matéria-prima inicial}}} \quad (6)$$

Onde que,

$m_{\text{biodiesel}}$  – Massa de biodiesel produzido no final de casa reação;

$m_{\text{matéria-prima inicial}}$  – Massa da matéria-prima medida;

% FAME – Quantidade de ésteres metílicos de cada amostra.

#### 4.3.6. Recuperação do Líquido Iônico

Neste trabalho o líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] foi estudado medindo o seu potencial como catalisador no processo de produção de biodiesel. Sendo assim, foram realizados alguns ensaios para verificar o número de vezes que o catalisador poderia ser recuperado e reutilizado sem uma diminuição significativa da sua atividade catalítica.

Após a secagem da fase pesada, a amostra é lavada com um solvente, neste caso água destilada devido às características hidrofílicas do líquido iônico, na proporção mássica de 1:3 de amostra/solvente. Em seguida a mistura é transferida para um funil de decantação durante 24 horas, para separação da fase aquosa das impurezas, como pode ser visto na Figura 22.



**Figura 22. Separação das fases no processo de lavagem.**

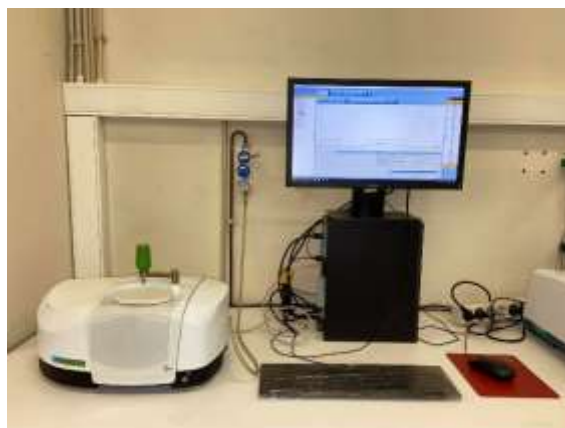
Legenda: A - Fase inferior (LI e água) e B – Fase superior (impurezas).

Após esse período, a fase inferior que contém o líquido iônico, metanol e água é transferida para um frasco e colocada por um período de 24 horas na estufa a 110 °C. Após esse período, a amostra contendo o líquido iônico, é retirada da estufa, pesada e o líquido iônico pode ser reutilizado. A fase superior contendo vestígios da fase leve e matéria-prima que não reagiu é transferida para um frasco e

guardada. No final do estudo de recuperação o LI é analisado por FT-IR para que seja verificado a correspondência do espectro obtido com o do LI comercial.

#### **4.3.7. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A análise por FT-IR é utilizada para avaliar qualitativamente os compostos presentes numa amostra através da identificação de vibrações de cada um dos seus grupos funcionais. Os espectros foram obtidos entre o número de onda de 450 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 4 varrimentos. 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. A Figura 23 representa o equipamento utilizado durante o processo.



**Figura 23. Equipamento FT-IR utilizado nas análises.**

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Caracterização da matéria-prima

As propriedades do biodiesel dependem das matérias-primas utilizadas, como apresentados no ponto 2.4. Sendo assim torna-se necessário proceder à sua caracterização. Foram analisados o óleo alimentar usado (OAU), o ácido oleico 90% e também o óleo simulado, que é uma mistura entre os dois. O óleo simulado consiste na mistura de ácido oleico com OAU nas proporções mássicas de 20%, 40% e 60%. Estas matérias-primas foram caracterizadas pela determinação do índice de acidez (IA) e pela identificação do perfil de ácidos gordos, seguido da verificação da composição, como descrito nos pontos 4.3.2 e 4.3.4, respetivamente.

O índice de acidez das matérias-primas foi determinado em triplicado e os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Índice de acidez das matérias-primas.

Amostras	$m_{\text{amostra}}$ (g)	$V_{\text{KOH}}$ (mL)	$C_{\text{KOH}}$ (mol/L)	IA (mgKOH/g)	IA <sub>médio</sub> (mgKOH/g)	Desvio padrão (mgKOH/g)
AO	0,5007	15,40	0,09391	162,01	162,40	0,5
	0,5008	15,50		163,09		
	0,5005	15,40		162,10		
OAU	10,0204	1,27		0,68	0,66	0,0
	10,0281	1,24		0,65		
	10,0076	1,26		0,66		
Óleo simulado 20%	1,0143	6,60		34,28	34,13	0,1
	1,0127	6,55		34,07		
	1,0065	6,50		34,02		
Óleo simulado 40%	1,0343	12,50		63,67	63,58	0,4
	1,0038	12,20		64,03		
	1,0280	12,30		63,04		
Óleo simulado 60%	1,0197	18,75	96,87	96,95	0,1	
	1,0026	18,20	95,64			
	1,0181	18,75	97,03			

O índice de acidez determinado para o ácido oleico e o óleo alimentar usado foram de 162,40 mgKOH/g e 0,6 mgKOH/g, respetivamente. Enquanto o IA do óleo simulado apresenta diferentes valores de acordo com a quantidade de ácido oleico misturado com o óleo alimentar usado. A massa de matéria-prima de cada amostra preparada foi de 20 g, em que a quantidade de ácido oleico dividia-se em 3 proporções (20%, 40% e 60%) como mostra a Tabela 12. No óleo simulado com 20% de ácido oleico, que representa cerca de 4 g o IA foi de 34,1263 mgKOH/g, com 40%, ou seja, 8 g foi de 63,5789

mgKOH/g e com 60% onde representa 12 g foi de 96,9493 mgKOH/g. Esses valores foram verificados periodicamente, verificando-se que não variaram significativamente ao longo do tempo. Comparando com o OAU, o ácido oleico possui um IA bem mais elevado, isso devido à elevada presença de ácidos gordos livres. Como observado na Tabela 12, à medida que a proporção de AO no óleo simulado aumenta verifica-se um aumento do IA de acidez, como esperado. Neste trabalho o AO foi utilizado para aumentar o índice de acidez da matéria-prima.

As matérias-primas também foram caracterizadas a partir da derivatização por BF<sub>3</sub> como descrito no ponto 4.3.4.2, e a 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 duplicado. A quantidade de cada FAME presente em cada amostra após a sua derivatização são apresentadas na Tabela 13 e os cromatogramas obtidos, apresentados nas Figuras 24 e 25, em que se pode verificar qualitativamente a distribuição dos FAME formados.

A Tabela 13 apresenta a quantidade de cada FAME presente na amostra de ácido oleico após a sua derivatização. Verifica-se que o AO é constituído por 59,01% de éster metílico do ácido oleico e éster metílico ácido elaídico (C18:1), 7,35% de ácido cis-11-eicosenóico (C20:1), 6,12% do ácido gamma (C18:3n6), 8,48% de outros ácidos gordos e 19,05% de compostos não identificados. A percentagem de ácido oleico presente é bastante inferior em relação ao valor de 90% descrito pelo fabricante.

**Tabela 13. Perfil de FAME obtido após a derivatização do ácido oleico.**

Composto	Estrutura	FAME (%)					
		AO <sub>1</sub>	AO <sub>2</sub>	Média	OAU <sub>1</sub>	OAU <sub>2</sub>	Média
Éster metílico do ácido palmítico	C16:0	1,88	1,73	1,81	8,12	6,79	7,45
Éster metílico do ácido esteárico	C18:0	3,08	2,52	2,80	2,96	2,52	2,74
Éster metílico do ácido oleico, Éster metílico do ácido elaídico	C18:1(c+t)	57,72	60,30	59,01	20,89	16,27	18,58
Éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico	C18:2(c+t)	3,69	4,05	3,87	27,73	34,01	30,87
Éster metílico do ácido gamma	C18:3n6	6,28	5,96	6,12	–	–	–
Ester metílico do ácido linolénico	C18:3n3	–	–	–	1,36	0,96	1,16
Éster metílico do ácido cis-11-eicosenóico	C20:1	6,71	7,99	7,35	–	–	–
<b>Total</b>		<b>79,37</b>	<b>82,54</b>	<b>80,95</b>	<b>61,06</b>	<b>60,54</b>	<b>60,80</b>

O OAU tem na sua constituição 30,87% de éster metílico do ácido linoleico e ácido linolelaídico, 18,58% de éster metílico do ácido oleico e ácido elaídico, 7,45% do ácido palmítico, 3,9% de outros ácidos gordos e 39,2% de outros compostos não identificados, como está apresentada na Tabela 13. O baixo rendimento de FAME na amostra deve-se ao valor baixo de acidez encontrado, referido na tabela 12.

Segundo a colega Ana Baú, 2019 este perfil de composição do OAU é compatível com misturas que contém óleo de girassol, considerando o maior teor do éster metílico do ácido linoleico, Éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2). O perfil da amostra do OAU que ela apresentou estava constituído na sua maioria por C18:2 (34,2%), C18:1 (29,3%).

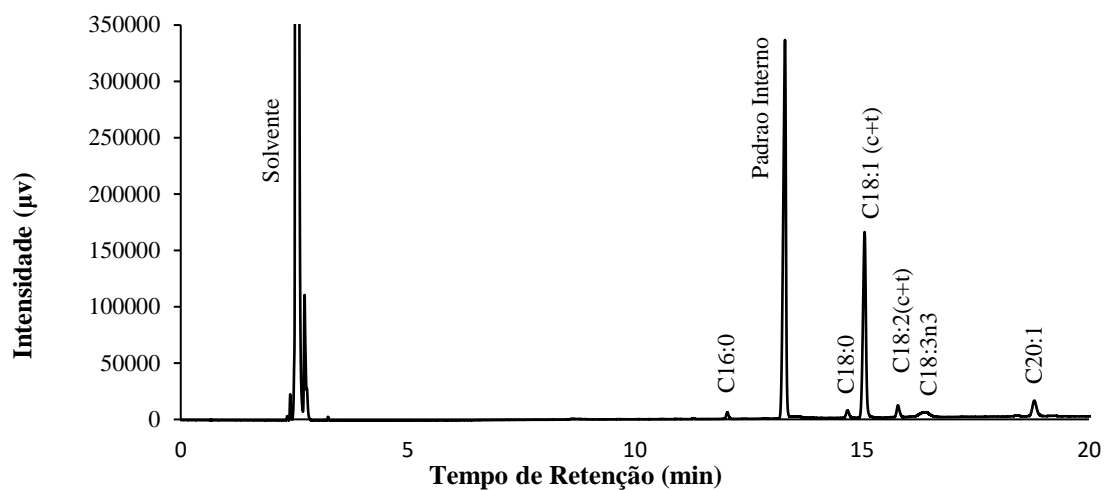


Figura 24. Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do ácido oleico.

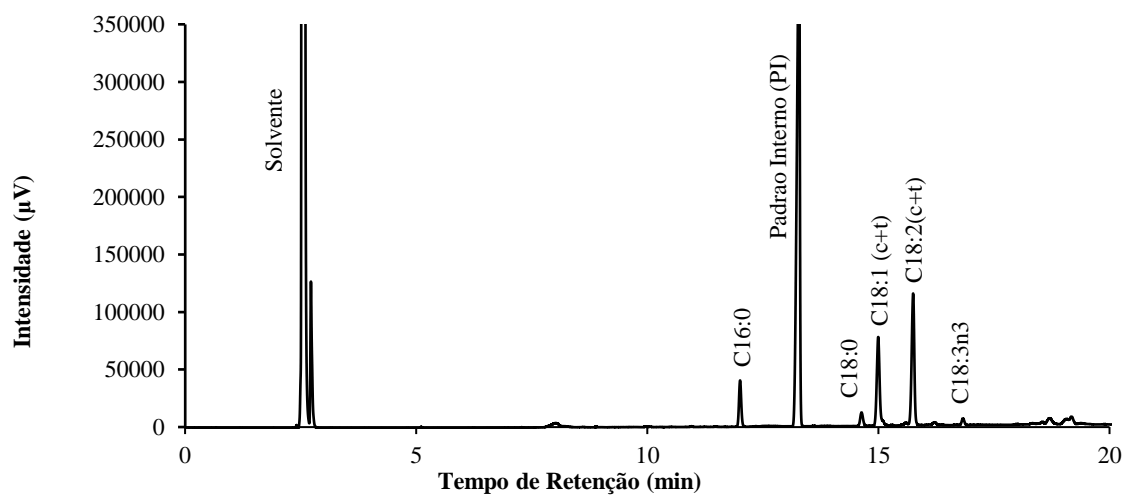


Figura 25. Cromatograma obtido por GC-FID após a derivatização do óleo alimentar usado.

## 5.2. Desenho Experimental

A otimização dos parâmetros experimentais foi realizada com base num planeamento experimental Box-Behnken (BBD) de um fatorial total  $3^4$ , três níveis e quatro fatores. Foram realizados 27 ensaios experimentais, em que os fatores e os respetivos parâmetros estão descritos no ponto 4.3.3. Para cada ensaio foram analisadas três respostas, conversão do óleo simulado com base na redução de acidez (R1), conteúdo de FAME (R2) e o rendimento com base na massa de FAME (R3). A qualidade do modelo proposto e o efeito dos fatores nas respostas foram avaliados por análise de variância (ANOVA). A Tabela 14 descreve as condições experimentais aplicadas em cada ensaio, a nível de valores codificados e reais, e também as respetivas respostas.

Tabela 14. Valores codificados, condições experimentais e dados obtidos por cada resposta durante o experimento.

Ensaio	Desenho Experimental				Condições Experimentais				Resultados experimentais		
	A	B	C	D	Tempo de Reação (h)	Dosagem de Catalisador (%m/m)	Razão Molar óleo/metanol (mol/mol)	Incorporação de Ácido oleico (%m/m)	Conversão Acidez (%)	FAME (%m/m)	Rendimento (%)
1	0	1	0	1	4	15	1/10	60	44,76	22,03	16,94
2	-1	0	1	0	2	10	1/15	40	47,94	23,42	22,34
3	0	-1	0	-1	4	5	1/10	20	33,89	5,46	4,95
4	-1	0	0	1	2	10	1/10	60	46,97	29,72	27,93
5	0	-1	0	1	4	5	1/10	60	33,29	22,16	20,58
6	-1	-1	0	0	2	5	1/10	40	30,49	13,91	12,38
7	0	0	0	0	4	10	1/10	40	37,92	25,70	22,13
8	0	0	1	-1	4	10	1/15	20	28,44	8,21	7,72
9	0	1	-1	0	4	15	1/5	40	31,95	10,29	8,59
10	1	0	-1	0	6	10	1/5	40	28,68	21,42	18,81
11	0	0	-1	1	4	10	1/5	60	36,74	26,09	26,08
12	0	1	0	-1	4	15	1/10	20	22,51	2,13	1,90
13	1	0	0	-1	6	10	1/10	20	29,89	8,41	7,86
14	-1	0	-1	0	2	10	1/5	40	30,22	9,98	8,36
15	1	1	0	0	6	15	1/10	40	42,30	16,85	14,64
16	0	1	1	0	4	15	1/15	40	43,23	13,99	11,93
17	1	0	0	1	6	10	1/10	60	49,88	32,09	28,70
18	0	-1	-1	0	4	5	1/5	40	23,93	12,11	11,21
19	-1	0	0	-1	2	10	1/10	20	26,43	6,26	5,54
20	0	0	1	1	4	10	1/15	60	50,64	31,02	25,22
21	0	0	-1	-1	4	10	1/5	20	20,99	11,72	11,09
22	1	0	1	0	6	10	1/15	40	36,73	13,21	11,60
23	1	-1	0	0	6	5	1/10	40	37,53	13,31	12,33
24	0	0	0	0	4	10	1/10	40	35,08	26,70	23,90
25	0	0	0	0	4	10	1/10	40	38,31	26,30	22,40
26	-1	1	0	0	2	15	1/10	40	32,21	9,79	8,00
27	0	-1	1	0	4	5	1/15	40	31,88	11,63	10,34

## 5.2.1. Análise para conversão a de acidez (R1)

### 5.2.1.1. A Tabela ANOVA

A ANOVA, análise de variância com mais de uma variável independente ou fator. Permite avaliar afirmações sobre médias de populações, ou seja, a análise visa, fundamentalmente, verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Esta análise permite comparar a variação das respostas encontradas para cada combinação de níveis com a variação de erros aleatórios associados a estas respostas. Na Tabela 15 está representada a análise ANOVA para a conversão, calculada a partir da redução de acidez do óleo simulado.

Tabela 15. Tabela ANOVA para a conversão de acidez.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado Médio	Valor F calculado	Valor F Tabelado	Valor- <i>p</i> ( $\leq 0,05$ )	
Modelo	1524,8916	14	108,9208	5,6959	2,637	0,0023	significante
Residual	229,4730	12	19,1228				
Falta de ajuste	223,2512	10	22,3251	7,1764	19,396	0,1284	Não significante
Erro Puro	6,2218	2	3,1109				
Cor. Total	1754,3647	26					

A tabela ANOVA é construída calculando os quadrados dos desvios de cada observação da média. A soma dos quadrados para todos os desvios dá origem à soma total dos quadrados, que pode ser desmontada em duas partes: a soma dos quadrados devido à regressão e a soma dos quadrados devido aos resíduos gerados pelo modelo. Uma vez que são feitas réplicas do ponto central, é possível estimar erros puros associados à medição da resposta e, portanto, quebrar a soma dos quadrados dos resíduos na soma dos quadrados devido ao erro puro e na soma dos quadrados devido a falta de ajuste. Então, cada uma das somas dos quadrados deve ser dividida por seu respectivo grau de liberdade, dando origem ao quadrado médio. A regressão é avaliada pelo teste de Fisher, que consiste numa comparação entre  $F_{\text{calculado}}$  e  $F_{\text{tabelado}}$ , que tem em conta os graus de liberdade tanto da regressão como da residual. Se o  $F_{\text{calculado}}$  for superior ao  $F_{\text{tabelado}}$ , existe grande probabilidade do modelo ser significativo.

Verifica-se que o modelo para a conversão (R1), é significativo. De acordo com a análise ANOVA, o valor de  $F_{\text{calculado}}$  (5,6959) é superior ao  $F_{\text{tabelado}}$  (2,637), que foi encontrado numa tabela de Fisher, tendo em conta os graus de liberdade (GL) do modelo e também da residual ( $F_{14,12,0.05}$ ), respetivamente. A falta de ajuste ajuda na verificação do modelo, se o  $F_{\text{calculado}}$  for inferior ao  $F_{\text{tabelado}}$ . Sendo assim, de acordo com os dados obtidos  $F_{\text{calculado}}$  (7,1764) <  $F_{\text{tabelado}}$  (19,396), confirmou esta teoria, onde que o  $F_{\text{tabelado}}$  foi encontrado através do teste de Fisher, com GL da falta de ajuste e do erro puro ( $F_{10,2,0.05}$ ), como observado na Tabela 16. Além destas duas formas, o valor de *p* igual a 0,0023, para o modelo, foi inferior ao valor de alfa (0,05), reafirmando o nível de significância.

### 5.2.1.2. Análise residual para a conversão

A qualidade do ajuste foi igualmente avaliada pela análise do coeficiente de determinação, que foi estimado em  $R^2 = 0,8692$  e o  $R^2_{ajustado} = 0,7166$ , indicando que os valores observados e previstos são próximos e que o modelo pode ser usado para as respostas previstas, como pode ser visto na Tabela 16. A proximidade destes valores indica a não ocorrência de resíduos na análise, uma vez que os resíduos são a subtração da resposta observada da resposta esperada. A expectativa é que os dados sejam normalmente distribuídos dentro de uma linha diagonal reta, sem que ocorram resíduos muito longe da linha. Não existem pontos discrepantes que prejudiquem a adequação do modelo aos dados experimentais. O gráfico de probabilidade normal indica se os resíduos seguem uma distribuição normal, portanto, seguem a linha reta. Espere alguma dispersão mesmo com dados normais. Procure apenas padrões definidos, como uma curva “em forma de S”, que indica que uma transformação da resposta pode fornecer uma análise melhor. A Figura 26 mostra a distribuição normal dos 27 ensaios.

Tabela 16. Estatísticas de ajuste para a resposta, conversão.

$R^2$	$R^2_{ajustado}$	$R^2_{previsto}$	Precisão Adequada
0,8692	0,7166	0,2590	8,6255

Verifica-se que na Tabela 16 que o valor do  $R^2_{previsto}$  é muito inferior ao  $R^2_{ajustado}$ , esta diferença ultrapassa 0,2. Quando isso acontece pode ocorrer erros na aplicação do modelo. De acordo com análise feita, sugere que utiliza o modelo linear ( $R^2_{previsto} = 0,5577$  e  $R^2_{ajustado} = 0,6726$ ) nesta resposta em vez do quadrático.

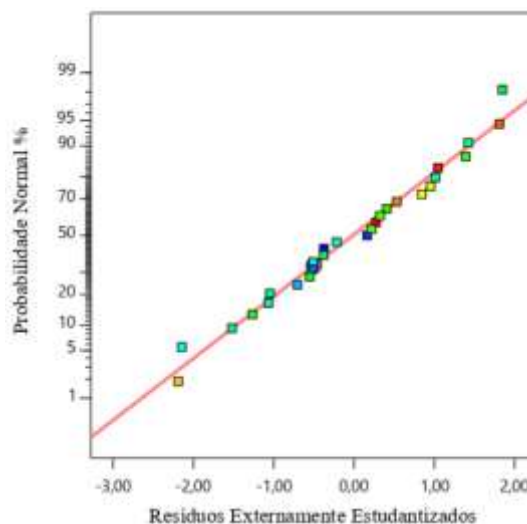


Figura 26. Gráfico de Probabilidade normal para os resíduos.

Os resíduos versus o previsto apresentados na Figura 27 ajudam a verificar se os resíduos se aproximam do valor nulo e se seguem um padrão específico. Neste caso, o gráfico está dentro dos padrões esperados, pois os pontos estão próximos da linha central. Outro aspecto importante dessa ferramenta é auxiliar na identificação de pontos fora da curva, que são corridas que apresentam resíduos muito grandes e que devem ser descartadas da avaliação estatística. Qualquer valor fora da linha vermelha, deve ser considerado um ponto fora da curva e o experimento ou medições das respostas devem ser repetidos.

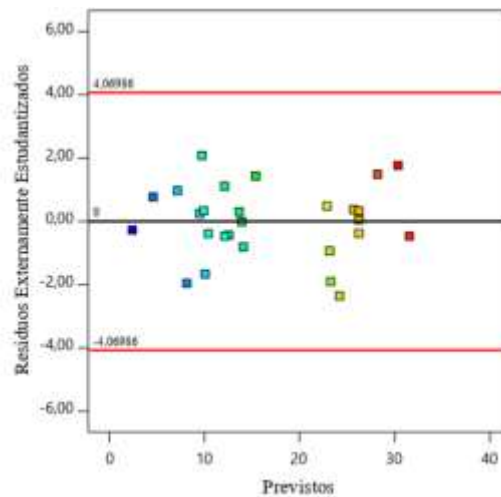


Figura 27. Residuais vs. Previstos

### 5.2.1.3. Efeito dos fatores na conversão

Existem várias maneiras de avaliar a influência dos diferentes fatores na resposta. Uma forma é aplicando a mesma lógica quando a regressão do modelo foi avaliada, levando em consideração os graus de liberdade de cada fator e do resíduo. A tabela ANOVA também pode ser construída para analisar cada fator, bem como as interações entre eles e seu efeito quadrático na resposta. Como pode ser visto na Tabela 17, o valor  $F_{\text{calculado}}$  é superior ao tabelado para os seguintes parâmetros: C (razão molar óleo/metanol), D (incorporação de ácido oleico) e BD (dosagem de catalisador/incorporação de ácido oleico). Os demais termos não são significativos. Além de ajudar a entender se o fator é estatisticamente significativo, a tabela ANOVA ajuda a interpretar o quão significativo cada um é. Isso pode ser avaliado pelo valor-p: quanto mais baixo for, maior será a influência na resposta. Desta forma, a ordem de importância é  $D > C > BD$ .

Tabela 17. Análise ANOVA para os parâmetros que influenciam a conversão.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Médios Quadrados	Valor -F calculado	Valor -F Tabelado	Valor- $p$ ( $\leq 0,05$ )
A-Tempo de Reação	9,6336	1	9,6336	0,5038	4,965	0,49140
B-Dosagem de Catalisador	56,1382	1	56,1382	2,9357	4,965	0,11230
C-Razão Molar óleo/metanol	366,7990	1	366,7990	19,1813	4,965	0,00090
D-Incorporação de Ácido oleico	835,8187	1	835,8187	43,7081	4,965	< 0,0001
AB	2,3332	1	2,3332	0,1220	4,965	0,73290
AC	23,3417	1	23,3417	1,2206	4,965	0,29090
AD	0,0772	1	0,0772	0,0040	4,965	0,95040
BC	2,7656	1	2,7656	0,1446	4,965	0,71040
BD	130,4751	1	130,4751	6,8230	4,965	0,02270
CD	10,4137	1	10,4137	0,5446	4,965	0,47470
A <sup>2</sup>	8,9164	1	8,9164	0,4663	4,965	0,50770
B <sup>2</sup>	36,5901	1	36,5901	1,9134	4,965	0,19180
C <sup>2</sup>	25,6954	1	25,6954	1,3437	4,965	0,26890
D <sup>2</sup>	1,6949	1	1,6949	0,0886	4,965	0,7710

O gráfico cúbico, apresentado na Figura 28, é uma boa ferramenta de análise para prever os efeitos dos fatores e seus níveis, em que apresenta os valores médios previstos para cada combinação. O gráfico de cubo mostra os valores previstos do modelo codificado para as combinações dos níveis -1 e +1 de quaisquer três fatores.

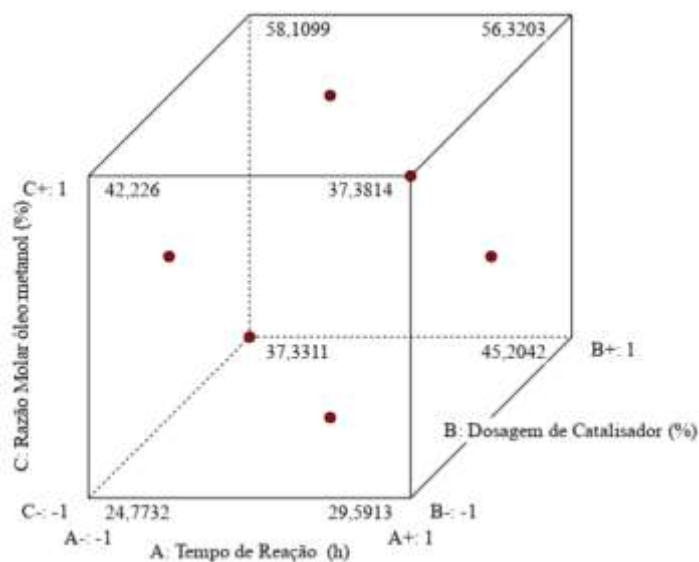


Figura 28. Gráfico de cubo para a conversão.

Os efeitos dos parâmetros, onde se pode ver o desvio dos meios ajustados entre os níveis baixo (-1) e alto (+1) de um fator, são apresentadas na Figura 29. Quando o fator tem um efeito positivo,

espera-se que a conversão aumente à medida que este fator é alterado para um valor mais elevado. O oposto também se aplica, quando o fator tem um efeito negativo a conversão aumenta à medida que o fator é diminuído em valor.

Verifica-se que os parâmetros C e D apresentam inclinações superiores em relação aos outros fatores (A e B), o que induzem alterações maiores nos valores de conversão quando forem alteradas. Todos os quatro fatores têm um efeito positivo, porque a resposta aumenta à medida que muda do nível baixo (-1) para o nível alto (+1).

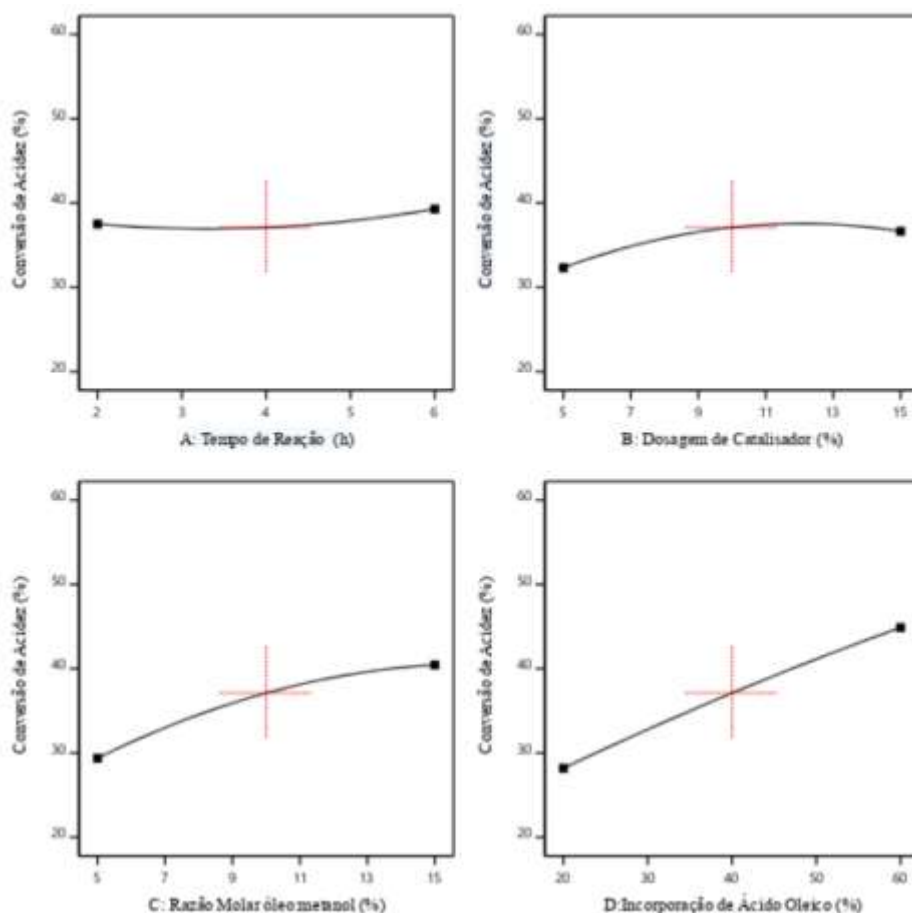


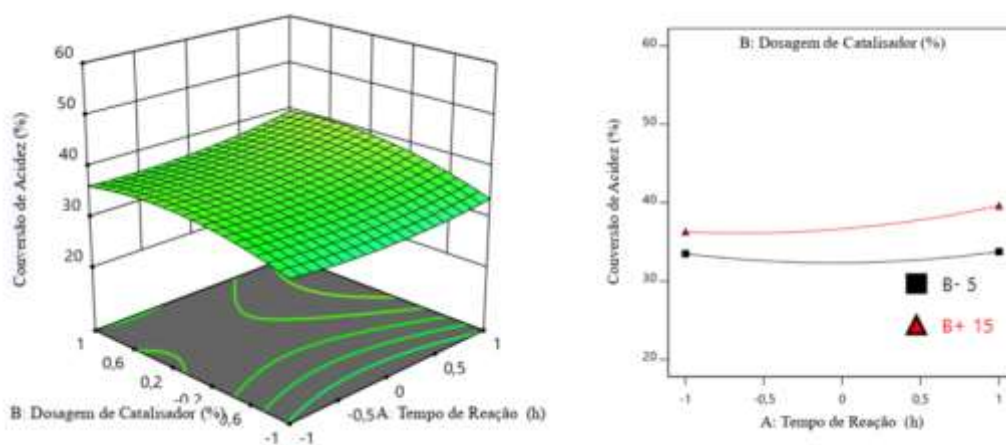
Figura 29. Efeitos dos diversos fatores estudados na conversão.

As curvas 3D mostradas nas Figuras 30 a 35, apresentam o efeito de dois parâmetros de reação independentes em um dependente. Os gráficos de correlação foram obtidos fixando duas variáveis independentes no nível zero. Por meio desses gráficos observou-se que houve efeito significativo de duas variáveis independentes sobre a variável dependente (conversão). Os gráficos de interação dessas mesmas variáveis e sua influência na conversão, em valores codificados, são apresentadas também.

Como pode ser visto, a Figura 30 mostra a superfície de resposta em relação à influência das variáveis, tempo de reação e dosagem de catalisador e o gráfico de interação entre as duas variáveis. Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se que as duas variáveis não têm muito efeito

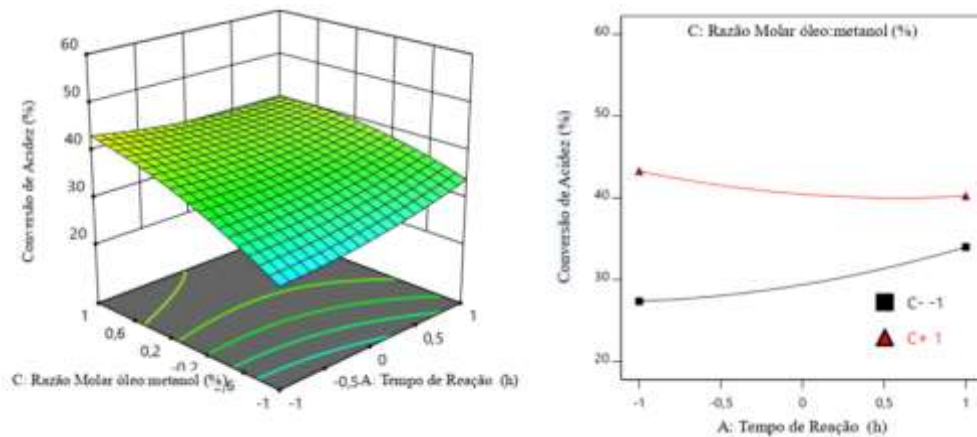
na conversão. Ao estabelecer um valor fixo para o tempo de reação, por exemplo -1, e mover-se ao longo do eixo da dosagem de catalisador, nenhuma mudança na resposta é percebida, portanto, sua influência é irrelevante, o mesmo acontece se for ao contrário.

Por outro lado, o gráfico de interação as duas variáveis permitem avaliar se existe alguma influência entre elas. Se o gráfico de interação exibir duas linhas paralelas, a conclusão é que o efeito de um fator não depende do nível do outro fator. Se as linhas não forem paralelas, significa que o efeito exibido por um fator depende do nível do outro fator. Por outras palavras, significa que um fator não só influencia a resposta por si só, mas também influencia a outra variável, alterando o efeito dessa segunda variável na resposta. Nesse gráfico as linhas não são paralelas, significa que um fator influencia a outra.



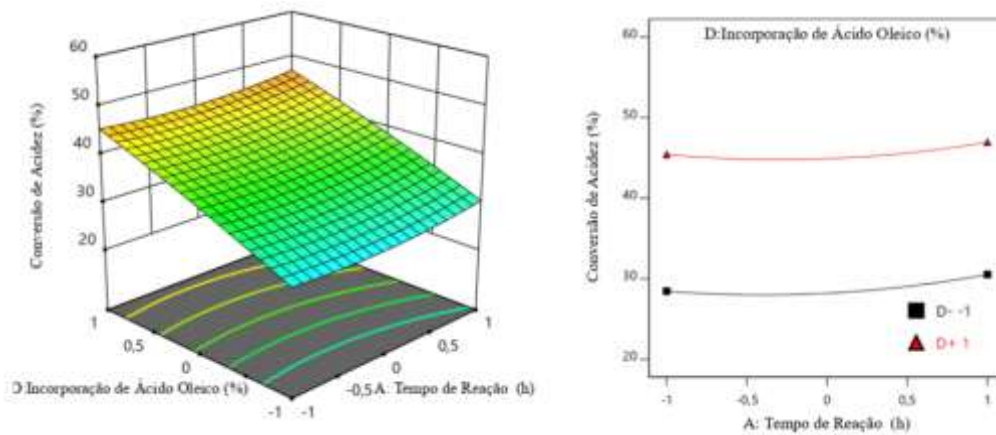
**Figura 30. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (razão molar = 0; incorporação de ácido oleico = 0).**

A Figura 31 mostra a superfície de resposta em relação a influência das variáveis, tempo de reação e razão molar óleo/metanol e o gráfico de interação entre as duas variáveis. Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se que ambas as variáveis influenciam positivamente a resposta. Ao estabelecer um valor fixo para o tempo de reação, por exemplo -1, e mover-se ao longo do eixo da razão molar, nota-se um aumento na resposta, portanto, sua influência é relevante, o mesmo acontece se fixamos o valor em -1 para a variável, razão molar e deslocá-lo ao longo do eixo do tempo. Além disso, está claro que a razão molar tem uma influência mais forte na resposta, verifica-se com o valor de  $p$  igual a 0,00090. O gráfico de interação exibe duas linhas leves não paralelas, o que significa que essas variáveis influenciam uma à outra.



**Figura 31. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo (A) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (dosagem de catalisador = 0; incorporação de ácido oleico = 0).**

A Figura 32 mostra a superfície de resposta para o tempo de reação (A) e a incorporação de ácido oleico (D) e o respetivo gráfico de interação entre ambas. A influência das duas variáveis é relevante para a resposta, mas a variável D, apresenta maior influência porque o seu valor  $p$  é igual a 0.00010. observa-se que a um ligeiro aumento na conversão quando os dois parâmetros estão nos valores máximos (+1). O gráfico de interação apresenta duas linhas paralelas, o que significa que essas variáveis não influenciam uma a outra.



**Figura 32. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pelo tempo (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (razão molar = 0; dosagem de catalisador = 0).**

A superfície de resposta para as variáveis, dosagem de catalisador (B) e razão molar óleo/metanol (C) e o gráfico de interação para ambas, é apresentada na Figura 33. Ambas apresentam influência na resposta, mas a variável C, com um valor de  $p$  inferior (0,00090) ao alfa (0,05) é a mais significativa. Observa-se que as linhas no gráfico de interação não são paralelas, o que mostra a influência entre elas.

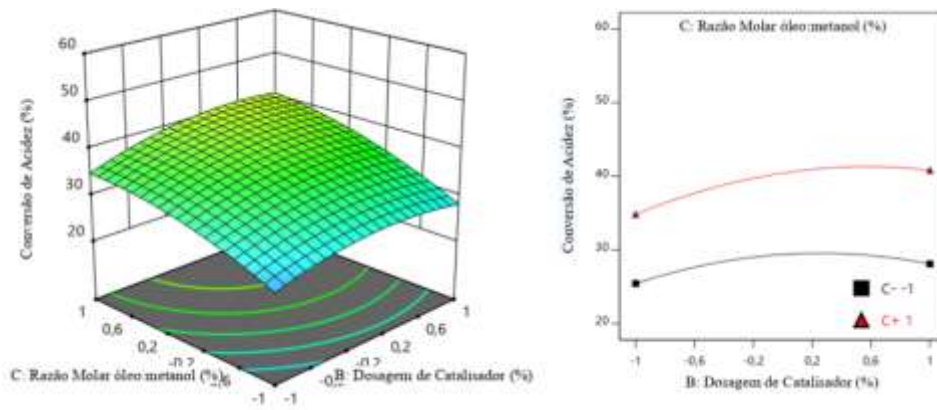


Figura 33. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; incorporação de ácido oleico = 0).

Na Figura 34 é apresentada a superfície de resposta e o gráfico da interação (BD) referente as variáveis, dosagem de catalisador (B) e a incorporação de ácido oleico (D). Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se que ambas as variáveis influenciam a resposta. Ao estabelecer um valor fixo para a dosagem de catalisador, por exemplo (-1), e mover-se ao longo do eixo da incorporação de ácido oleico, nota-se um aumento na resposta, portanto, sua influência é significativa, o mesmo acontece se fixamos o valor em -1 para a variável, razão molar e deslocá-lo ao longo do eixo da dosagem de catalisador. O valor de  $p$ , para a interação BD é igual 0,022, o que confirma a significância das variáveis. Observa-se também que o valor de  $p$  da variável D é inferior a 0,05, mostrando ser, a com mais significância. No gráfico de interação as linhas não são paralelas, o que implica uma influência entre elas.

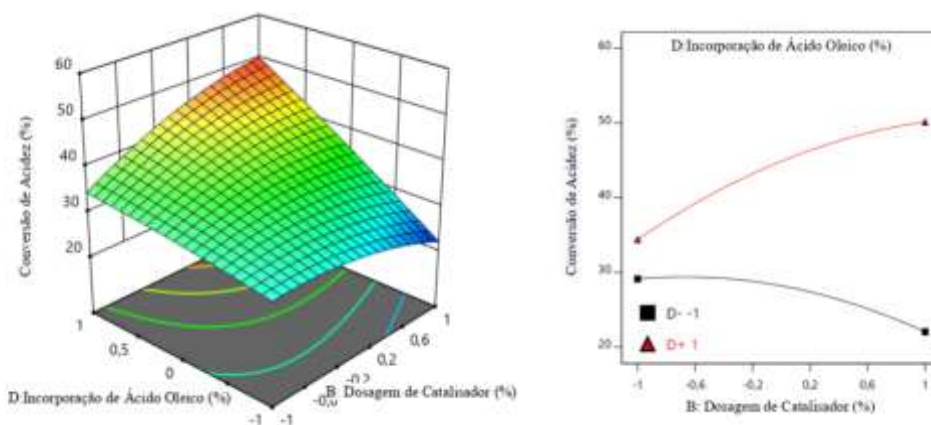
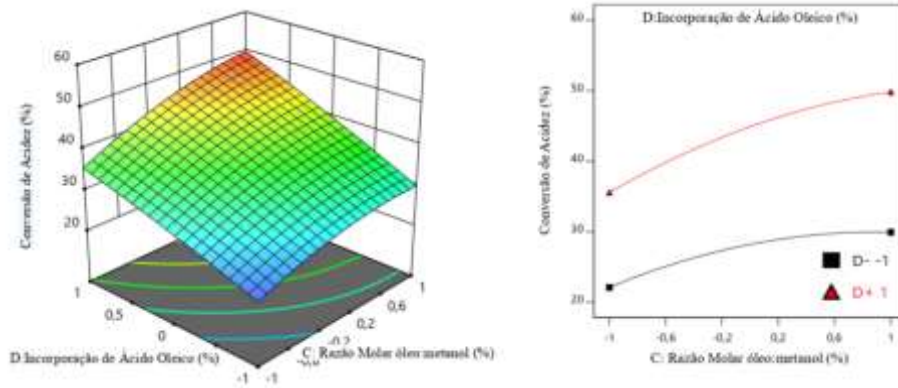


Figura 34. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; razão molar = 0).

A Figura 35 mostra a superfície de resposta para a variável razão molar e a incorporação de ácido oleico. Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se que ambas as variáveis influenciam positivamente a resposta. Para o máximo de nível (+1) das variáveis, obtêm-se o máximo de conversão. A interação entre elas, apresentam linhas não paralelas, o que significa que uma influencia o outro. O

que verifica o nível de significância de acordo com a ANOVA, é o valor de  $p$ . Sendo assim, a variável C e a variável D apresentam valores de  $p = 0,00090$  e  $0,00010$ , respectivamente. Os dois valores são inferiores ao valor de alfa (  $0,05$ ).



**Figura 35. Superfície de resposta para a conversão, sendo influenciada pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (tempo de reação = 0; dosagem de catalisador = 0).**

#### 5.2.1.4. Modelo matemático e as condições ótimas para a conversão

Como já referido na Eq. (3), por regressão dos dados experimentais usando um polinómio quadrático, a equação pode ser usada para fazer previsões sobre a resposta para determinados níveis de cada fator. Por padrão, os níveis altos dos fatores são codificados como +1 e os níveis baixos são codificados como -1. A equação codificada é útil para identificar o impacto relativo dos fatores, comparando os coeficientes dos fatores. Este modelo representa a forma como os fatores estudados e as suas interações influenciam a resposta. Os dados observados resultaram-se nos coeficientes indicados na Tabela 18 e também inseridos na Eq. (7).

**Tabela 18. Coeficientes para o modelo de conversão.**

<b>Código do fator</b>	<b>Coefficientes</b>
Independente	37,11
A	0,896
B	2,16
C	5,53
D	8,35
A <sup>2</sup>	1,29
B <sup>2</sup>	-2,62
C <sup>2</sup>	-2,19
D <sup>2</sup>	-0,5637
AB	0,7637
AC	-2,42
AD	-0,1389
BC	0,8315
BD	5,71
CD	1,61

$$Y = 37,11 + 0,896A + 2,16B + 5,53C + 8,35D + 1,29A^2 - 2,62B^2 - 2,19C^2 - 0,3637D^2 + 0,7637AB - 2,42AC - 0,1389AD + 83,15BC + 5,71BD + 1,61CD \quad (7)$$

Na Eq. (7), como pode ser visto os fatores, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>, D<sup>2</sup> e as interações AC e AD têm um efeito negativo na resposta, enquanto os fatores A, B, C, D, A<sup>2</sup> e as outras interações apresentam efeitos positivos.

As condições favoráveis para todas as respostas (R1, R2 e R3), analisadas neste ensaio, foram estimadas por regressão dos dados experimentais usando um polinómio quadrático, a equação pode ser expressa como a Eq. (7). Os dados que compõem a equação foram obtidos através da análise ANOVA feita no BBD, como pode ser visto na Tabela 19. O ponto de otimização da conversão foi feito no software Excel, com ajuda da ferramenta designado de Solver. Os valores, codificados e reais de otimização para cada parâmetro é apresentado na Tabela 20.

É importante entender que os valores ótimos encontrados estão fortemente relacionados à região estudada. se os valores reais para a razão molar fossem alterados, por exemplo, possivelmente a combinação ótima dos parâmetros seria diferente.

**Tabela 19. Valores otimizados para a conversão (R1).**

<b>Código do Fator</b>	<b>Fator</b>	<b>Nível</b>	<b>Valor Real</b>
A	Tempo de Reação (h)	-1	2
B	Dosagem de catalisador (%m/m)	1	15
C	Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	1	1:15
D	Incorporação de ácido oleico (%m/m)	1	60

## 5.2.2. Análise para o conteúdo de FAME (R2)

### 5.2.2.1. Tabela ANOVA

A tabela ANOVA para a resposta referente ao conteúdo de FAME segue o mesmo procedimento apresentado na resposta acima descrito (R1), e é mostrada na Tabela 20. Esta resposta apresenta um modelo significativo. Verifica-se que o valor de  $F_{\text{calculado}}$  (135,55) é ligeiramente superior ao  $F_{\text{tabelado}}$  (2,637). Além disso o valor  $p$ , apresenta um valor inferior ( $p < 0,05$ ), comparando com o alfa (0,05) atribuído no experimento. Assim, a regressão é estatisticamente significativa e, portanto, o modelo tem um comportamento positivo em relação aos dados obtidos, com um nível de confiança de 95 %.

Em relação à falta de ajuste, a comparação entre  $F_{\text{tabelado}}$ , que apresenta valor de 19,396, com  $F_{\text{calculado}}$  de 12,92, indica sua não significância, visto que  $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$ , ou seja, os erros do modelo são devidos ao acaso e erros de sistema inerentes e não se relacionam a problemas com o ajuste dos dados. Esta conclusão reafirma que para a resposta de conteúdo FAME, o modelo é significativo, enquanto a falta de ajuste não é significativa.

Tabela 20. Tabela ANOVA para o conteúdo de FAME.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Médios Quadrados	Valor -F calculado	Valor -F Tabelado	Valor- $p$ ( $\leq 0,05$ )	
Modelo	1897,65	14	135,55	48,92	2,637	< 0,0001	significante
Residual	33,25	12	2,77				
Falta de ajuste	32,74	10	3,27	12,92	19,396	0,0739	Não significante
Erro Puro	0,5067	2	0,2533				
Cor. Total	1930,9	26					

### 5.2.2.2. Análise residual para o conteúdo de FAME

A Análise feita na Figura 36 mostra o comportamento dos resultados obtidos num gráfico de probabilidade normal, em que a distribuição destes, seguem uma linha reta na diagonal, indicando que o modelo é confiável e significativo. O coeficiente de determinação foi estimado em  $R^2 = 0,9828$  e o  $R^2_{\text{ajustado}} = 0,9627$ , o que reforça o fato de haver uma boa regressão, como pode ser observado na Tabela 21. O  $R^2_{\text{Previsto}}$  de 0,9017 está de acordo com o  $R^2_{\text{ajustado}}$ , ou seja, a diferença é inferior a 0,2.

A precisão adequada mede a relação sinal-ruído. Uma proporção maior que 4, o modelo tem um sinal forte o suficiente para ser usado para otimização. A proporção de 23,46, neste modelo, indica um sinal adequado e pode ser usado para navegar no espaço do projeto.

Tabela 21. Estatísticas de ajuste para o conteúdo de FAME.

$R^2$	$R^2_{\text{ajustado}}$	$R^2_{\text{previsto}}$	Precisão Adequada
0,9828	0,9627	0,9017	23,4604

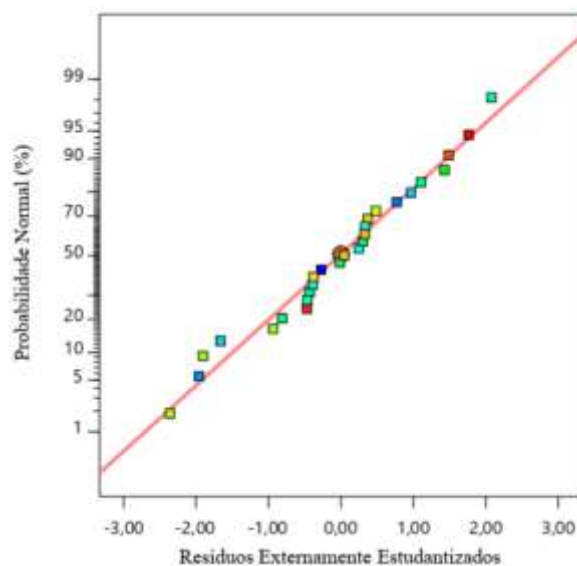


Figura 36. Gráfico de Probabilidade normal para os resíduos.

A Figura 37 mostra o gráfico dos residuais versus os valores crescentes da resposta prevista. Ele testa a suposição de variância constante. O gráfico deve ser uma dispersão aleatória (intervalo constante de resíduos em todo o gráfico). O gráfico permite verificar que os resíduos são independentes do nível das variáveis conhecidas e que caem próximos da linha zero, uma vez que os resíduos estão distribuídos dentro das linhas vermelhas, não apresentando pontos fora. De acordo com os dados obtidos, o modelo revela-se significativo.

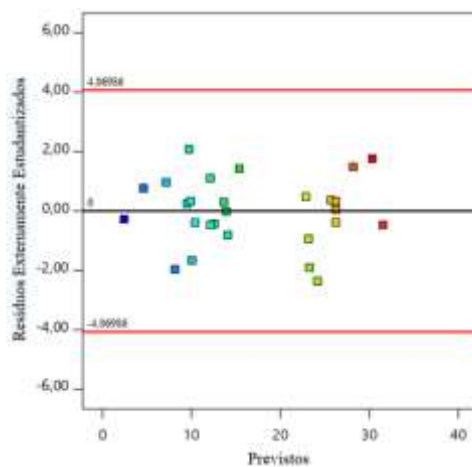


Figura 37. Gráfico de probabilidade normal para o conteúdo de FAME.

### 5.2.2.3. Efeitos dos fatores para o conteúdo FAME

As formas de avaliar a influencia dos fatores, já foram descritas na resposta (R1), no ponto 5.2.1.3. A ANOVA especifica quais dos fatores são relevantes. Um valor  $p$  inferior a 0,05 indica um fator significativo, enquanto um valor  $p$  superior a 0,1 indica um fator irrelevante. Como pode ser visto, na Tabela 22, o valor  $F_{\text{calculado}}$  é superior ao tabelado para os seguintes parâmetros: D, AB, AC, CD,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ,  $D^2$ , são todos parâmetros relevantes para o conteúdo FAME. Os demais fatores não são relevantes. Seguindo a ordem de significância,  $D, B^2, C^2, AC > A^2 > D^2 > CD > AB$ .

A tabela ANOVA também pode ser construída para analisar cada fator, bem como as interações entre eles e seu efeito quadrático na resposta.

Tabela 22. Análise ANOVA para os parâmetros que influenciam o conteúdo de FAME.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Médios Quadrados	Valor -F calculado	Valor -F Tabelado	Valor - $p$
A-Tempo de Reação	12,42	1	12,42	4,48	4,965	0,0558
B-Dosagem de Catalisador	1,02	1	1,02	0,3685	4,965	0,5552
C-Razão Molar óleo/metanol	8,12	1	8,12	2,93	4,965	0,1126
D-Incorporação de Ácido oleico	1218,47	1	1218,47	439,78	4,965	< 0,0001
AB	14,67	1	14,67	5,29	4,965	0,0401
AC	117,18	1	117,18	42,29	4,965	< 0,0001
AD	0,0121	1	0,0121	0,0044	4,965	0,9484
BC	4,37	1	4,37	1,58	4,965	0,2332
BD	2,56	1	2,56	0,924	4,965	0,3554
CD	17,81	1	17,81	6,43	4,965	0,0262
$A^2$	83,39	1	83,39	30,1	4,965	0,0001
$B^2$	485,69	1	485,69	175,3	4,965	< 0,0001
$C^2$	113,55	1	113,55	40,98	4,965	< 0,0001
$D^2$	50,85	1	50,85	18,36	4,965	0,0011

A Figura 38 mostra o gráfico cubo, a sua importância já foi descrita na resposta R1, no ponto 5.2.1.3. Este gráfico apresenta três fatores, um em cada eixo. O fator D (incorporação de ácido oleico, como sendo o mais significativo no modelo, foi colocado de maneira que se consegue variá-lo do nível (-1 a 1) e saber os valores em cada ponto do gráfico. Mas isso acontece com qualquer destas variáveis que forem escolhidos.

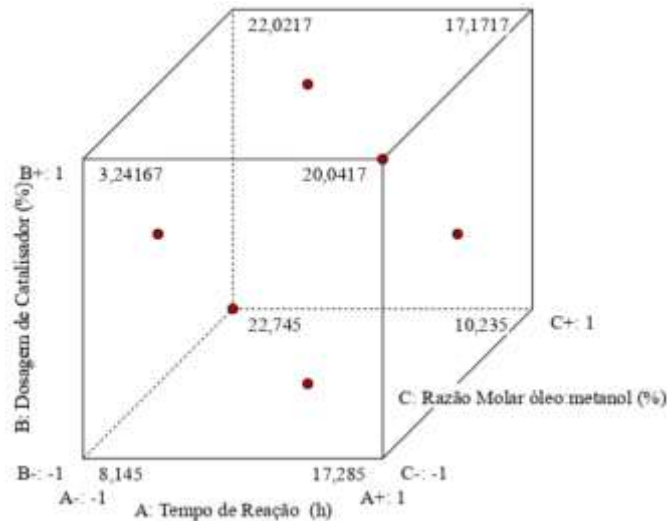


Figura 38. Gráfico cúbico para o conteúdo de FAME.

Analisando a Figura 39, o parâmetro D (incorporação de ácido oleico) é o mais relevante, porque apresenta inclinação superior em relação aos outros fatores (A, B e C), o que induz alterações maiores nos valores do conteúdo de FAME quando for alterada. Os três fatores dependem da incorporação de ácidos oleico, porque a resposta aumenta à medida que muda do nível baixo (-1) para o nível alto (+1). Verifica-se que nos fatores A, B e C as linhas dos gráficos, a partir nível zero (0) começa a diminuir percentagem de FAME, enquanto o fator D, aumenta a quantidade de FAME.

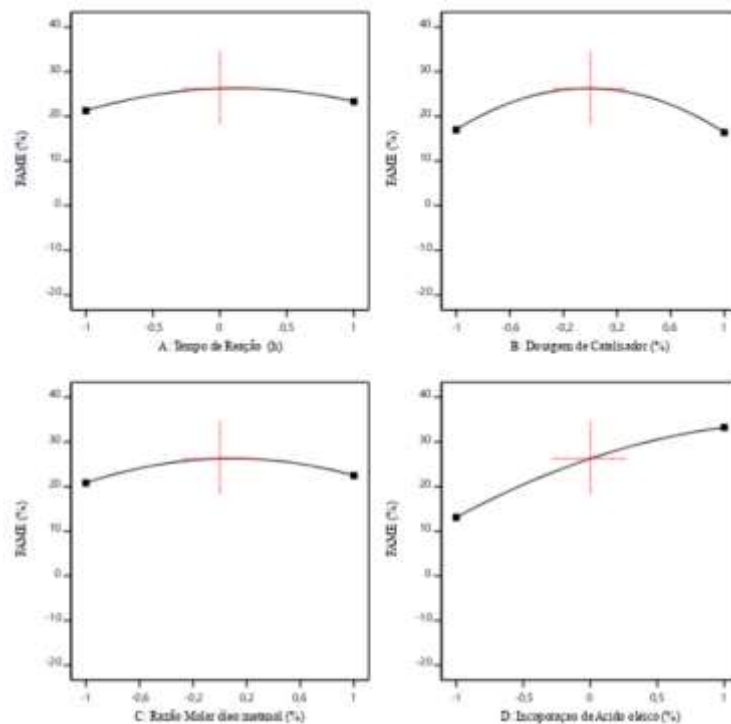


Figura 39. Gráfico referente aos efeitos dos fatores para o conteúdo de FAME.

As Figuras 40 a 45 mostram a superfície de resposta e os gráficos de interação, dos quatros parâmetros: Tempo de reação (A), Dosagem de catalisador (B), Razão molar óleo/metanol (C) e Incorporação de ácido oleico (D), para que sejam analisados os seus efeitos na resposta sobre o conteúdo de FAME. A explicação desses gráficos segue a mesma logica da resposta anterior (conversão R1).

A Figura 39, mostra a superfície de resposta e o gráfico de interação para os fatores A e B. Como pode ser visto, os dois gráficos mostram alguma influência dos fatores na percentagem de FAME. O melhor resultado obtido por esses variáveis, é quando estão no nível médio (0). As linhas não são paralelas o que indica que um fator influencia o outro. Os valores de p, dessas variáveis são superiores ao valor de alfa (0,05), mas a interação AB (0,0401) apresenta um valor inferior. Sendo assim, essa interação é significativa para o modelo.

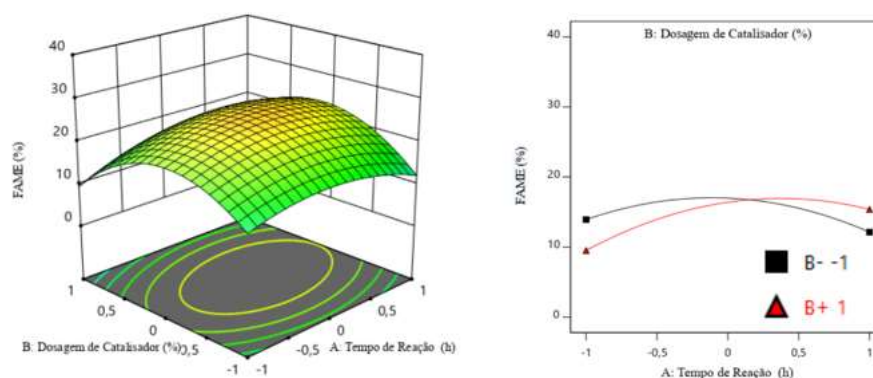


Figura 40. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (C = 0 ; D = 0).

A Figura 41, mostra a superfície de resposta e o gráfico de interação para os fatores A e C. Os gráficos apresentam resultados similar aos da interação AB. No gráfico da interação as linhas não são paralelas, logo, as variáveis influenciam uma a outra. Observa-se, para obter melhores resultados o tempo de reação de 4 horas (nível 0) é o mais relevante e a dosagem de catalisador está no ponto médio. O valor de p (0,00010) da interação AC é significativa para o modelo, porque o valor é inferior ao alfa.

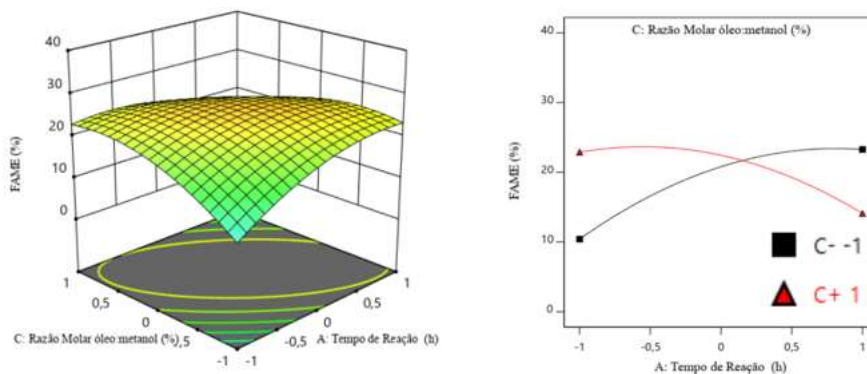
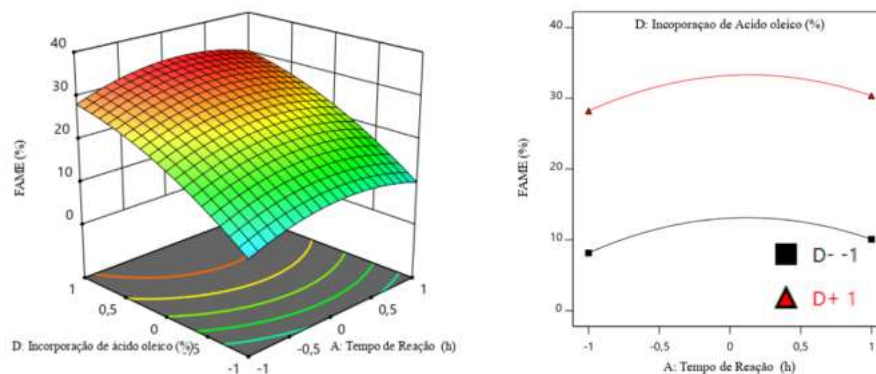


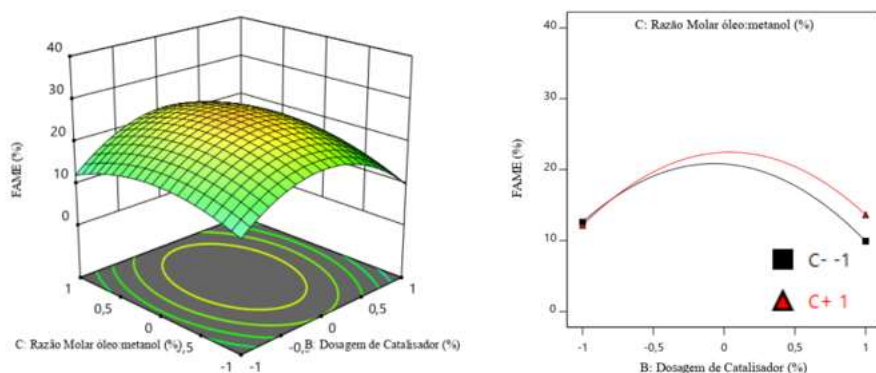
Figura 41. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e a razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; D = 0).

Na Figura 42, está representada a superfície de resposta e o gráfico de interação para os fatores A e D. Analisando o gráfico de superfície de resposta, observa-se que ambas as variáveis influenciam positivamente a resposta. Para o máximo de nível (+1) das variável D e com o tempo de reação no nível médio, obtêm-se o máximo de FAME. As linhas apresentadas no gráfico de interação são paralelas, significa que não existem influência entre elas. A variável D, de acordo com o valor de  $p$  igual a 0,00010, é muito significativa para o modelo.



**Figura 42. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; C = 0).**

A Figura 43 mostra a superfície de resposta e o gráfico de interação dos fatores B e C. Esses dois fatores não tem muita influência na resposta. Ao analisá-los, o nível médio é o mais apropriado para o máximo de conteúdo de FAME. As linhas do gráfico de interação não são paralelas, logo um fator influencia o outro. Os valores de  $p$  das variáveis e também da interação são superiores a 0,05.



**Figura 43. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; D = 0).**

Na Figura 44 estão representadas a superfície de resposta e o gráfico de interação para as variáveis, dosagem de catalisador e incorporação de ácido oleico. As duas variáveis influenciam positivamente a resposta. Quando a variável D esta no seu nível máximo (+1), consegue-se extrair maior conteúdo de FAME. Além disso, o valor de  $p$  dessa variável é significativa para o modelo. No gráfico da interação as linhas representadas são paralelas, o que significa que não existe influência entre os fatores.

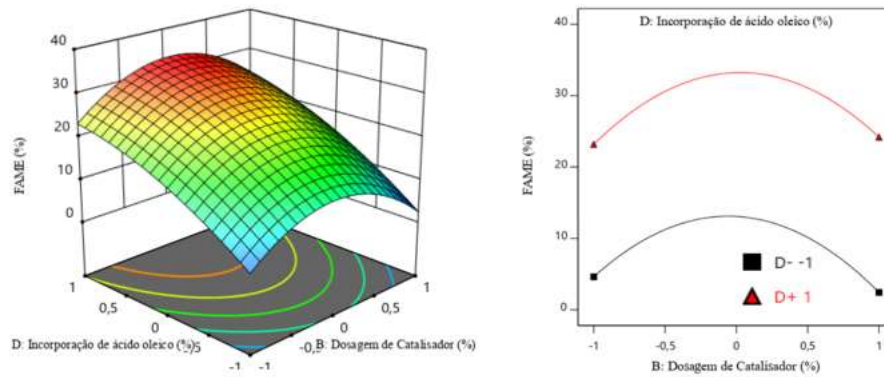


Figura 44. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado, pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; C = 0).

A Figura 45 mostra a superfície de resposta e o gráfico de interação dos fatores C e D. Essas variáveis influenciam positivamente a resposta. Para maximizar o conteúdo de FAME, o nível da variável D tem de estar no nível máximo (+1). Essa variável, como já citado na descrição do gráfico anterior, apresenta um nível de significância elevado para o modelo. As linhas do gráfico de interação não são paralelas o que implica uma influência entre as variáveis em estudo. Verifica-se que o valor de  $p$  da interação CD, igual a  $0,0262 < 0,05$  é relevante e significativo para o modelo.

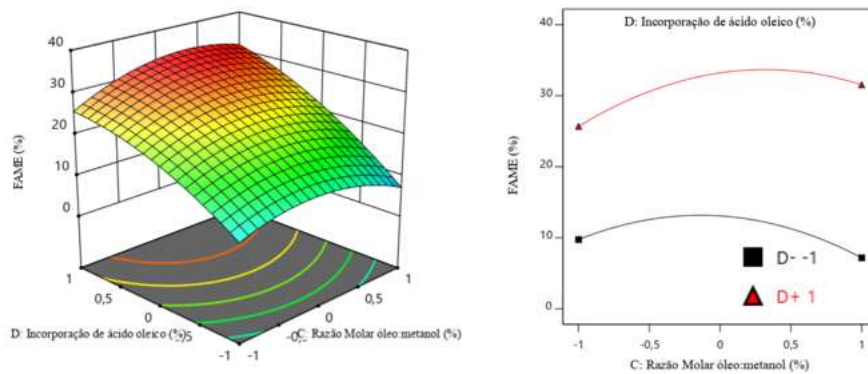


Figura 45. Superfície de resposta para o conteúdo de FAME, sendo influenciado pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; B = 0)

#### 5.2.2.4. Modelo matemático e as Condições ótimas para o conteúdo de FAME

A equação quadrática que melhor se ajusta aos dados obtidos para o conteúdo de FAME é representada pela Eq. (8). A equação representa a forma como os fatores estudados e suas interações influenciam a resposta estudada. Na Tabela 23, estão presentes os coeficientes e os códigos dos fatores. Os fatores B, os quadráticos e a interação AC, têm efeito negativo na resposta, enquanto os fatores A, C, D e as outras interações apresentaram um efeito positivo.

**Tabela 23. Coeficientes obtidos para o modelo de conteúdo de FAME.**

<b>Código do fator</b>	<b>Coeficientes</b>
Independente	26,23
A	1,02
B	-0,2917
C	0,8225
D	10,08
A <sup>2</sup>	-3,95
B <sup>2</sup>	-9,54
C <sup>2</sup>	-4,61
D <sup>2</sup>	-3,09
AB	1,91
AC	-5,41
AD	0,055
BC	1,05
BD	0,8
CD	2,11

$$Y = 26,23 + 1,02A - 0,2917B + 0,8225C + 10,08D - 3,95A^2 - 9,54B^2 - 4,61C^2 - 3,09D^2 + 1,91AB - 5,41AC + 0,055AD + 1,05BC + 0,8BD + 2,11CD \quad (8)$$

A Tabela 24 mostra as melhores condições experimentais para a resposta (R2). Para obter-se o máximo de conteúdo de FAME, o nível médio (0) tem de ser escolhido para os fatores tempo de reação, dosagem de catalisador e razão molar, enquanto a incorporação de ácido oleico o nível máximo (+1). O ponto de otimização do conteúdo de FAME foi feito no software Excel, com ajuda da ferramenta designado de Solver, como já explicado na resposta R2.

**Tabela 24. Condições otimizadas para o conteúdo de FAME.**

<b>Código do Fator</b>	<b>Fator</b>	<b>Nível</b>	<b>Valor Real</b>
A	Tempo de reação (h)	0	4
B	Dosagem de catalisador (%m/m)	0	10
C	Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	0	1:12
D	Incorporação de ácido oleico (%m/m)	1	60

Na Figura 46 é apresentada a comparação do valor previsto que foi calculado pela equação de regressão e os valores obtidos experimentalmente. Verifica-se que o valor obtido experimentalmente é próximo do valor previsto, com uma diferença de 1,31%.

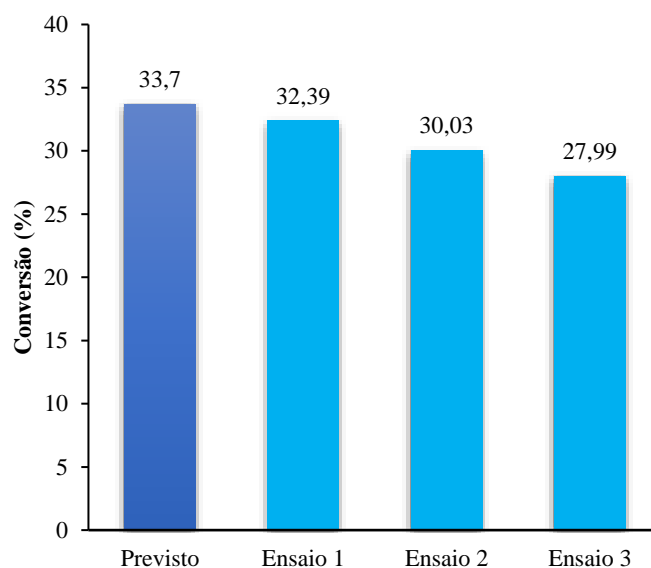


Figura 46. Resultado previsto e dados de confirmação do conteúdo de FAME, realizado experimentalmente.

### 5.2.3. Análise para o Rendimento em termos de massa de FAME (R3)

#### 5.2.3.1. Tabela ANOVA

A tabela ANOVA para a resposta referente ao conteúdo de FAME segue o mesmo procedimento apresentado nas respostas acima descrito (R1 e R2), e é mostrada na Tabela 25. Essa resposta apresenta um modelo significativo, porque o valor de  $F_{\text{calculado}}$  (21,5) é ligeiramente superior ao  $F_{\text{tabelado}}$  (2,637). Além disso o valor  $p$ , apresenta um valor inferior ( $p < 0,05$ ), comparando com o alfa (0,05) atribuído no experimento. Assim, a regressão é estatisticamente significativa e, portanto, o modelo tem um comportamento positivo em relação aos dados obtidos, com um nível de confiança de 95 %.

Em relação à falta de ajuste, a comparação entre  $F_{\text{tabelado}}$ , que apresenta valor de 19,396, com  $F_{\text{calculado}}$  de 6,37, indica sua não significância, visto que  $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$ . Esta conclusão reafirma que para a resposta do rendimento, o modelo é significativo, enquanto a falta de ajuste é não significativa.

Tabela 25. Tabela ANOVA para o rendimento.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Médios Quadrados	Valor -F calculado	Valor -F Tabelado	Valor- $p$ ( $\leq 0,05$ )	
Modelo	1497,06	14	106,93	21,5	2,637	< 0,0001	significante
Residual	59,7000	12	4,97				
Falta de ajuste	57,8800	10	5,79	6,37	19,396	0,1432	Não significante
Erro Puro	1,8200	2	0,9087				
Cor. Total	1 556,7600	26					

### 5.2.3.2. Análise residual para o rendimento mássico de FAME

A Análise feita na Figura 47 mostra o comportamento dos resultados obtidos num gráfico de probabilidade normal, em que a distribuição destes, seguem uma linha reta na diagonal, indicando que o modelo é confiável e significativo. O coeficiente de determinação foi estimado em  $R^2 = 0,9617$  e o  $R^2_{ajustado} = 0,9169$ , o que reforça o fato de haver uma boa regressão. O  $R^2_{Previsto}$  de 0,7832 está de acordo com o  $R^2_{Ajustado}$  de 0,9169, ou seja, a diferença é inferior a 0,2, como mostra a Tabela 26.

A precisão adequada mede a relação sinal-ruído. Uma proporção maior que 4, o modelo tem um sinal forte o suficiente para ser usado para otimização. A proporção de 14,668, neste modelo, indica um sinal adequado e pode ser usado para navegar no espaço do design.

Tabela 26. Estatísticas de ajuste para o rendimento.

$R^2$	$R^2_{ajustado}$	$R^2_{previsto}$	Precisão Adequada
0,9617	0,9169	0,7832	14,668

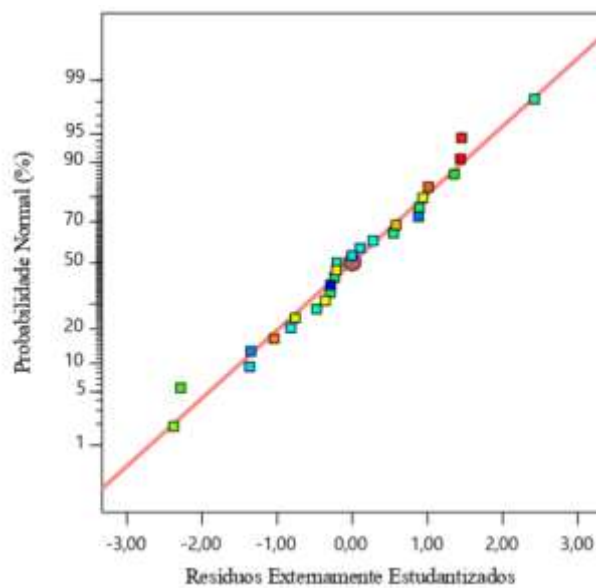


Figura 47. Gráfico de probabilidade normal para o rendimento.

A Figura 48 apresenta um gráfico dos residuais versus os valores crescentes de resposta prevista. Ele testa a suposição de variância constante. O gráfico deve ser uma dispersão aleatória (intervalo constante de resíduos em todo o gráfico). Os dados presentes neste gráfico são relevantes para o modelo, porque estão dentro do limite das linhas vermelhas.

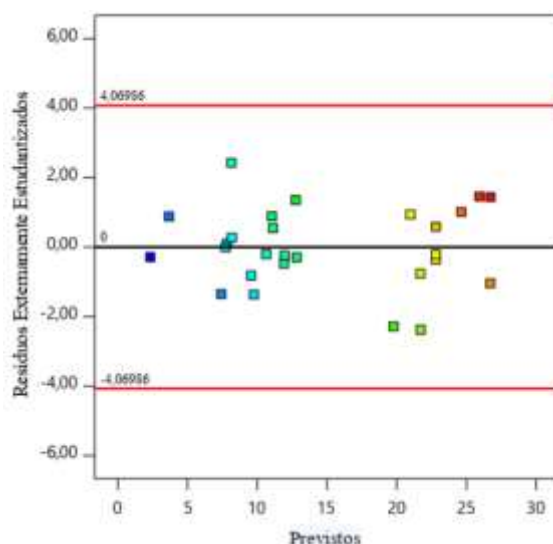


Figura 48. Gráfico dos dados residuais vs. Previstos para o rendimento.

### 5.2.3.3. Efeitos dos fatores para o rendimento

As formas de avaliar a Influência dos fatores, já foram descritas na resposta (R1), no ponto 5.2.1.3. Como pode ser visto, na Tabela 27, o valor  $F_{\text{calculado}}$  é superior ao tabelado para os seguintes parâmetros: D, AC,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ,  $D^2$ , são todos parâmetros relevantes para o rendimento. Os demais fatores não são relevantes. Seguindo a ordem de significância,  $D, B^2 > AC > C^2 > D^2$ . Esta análise é similar ao da resposta R2.

Tabela 27. Análise ANOVA dos parâmetros que influenciam o Rendimento.

Fonte	Soma dos Quadrados	GL	Médios Quadrados	Valor -F calculado	Valor -F Tabelado	Valor-p ( $\leq 0,05$ )
A-Tempo de Reação	7,35	1	7,35	1,48	4,965	0,2474
B-Dosagem de Catalisador	7,99	1	7,99	1,61	4,965	0,2291
C-Razão Molar óleo/metanol	2,08	1	2,08	0,419	4,965	0,5296
D-Incorporação de Ácido oleico	943,38	1	943,38	189,63	4,965	< 0,0001
AB	11,18	1	11,18	2,25	4,965	0,1597
AC	112,2	1	112,2	22,55	4,965	0,0005
AD	0,5971	1	0,5971	0,12	4,965	0,735
BC	4,45	1	4,45	0,8954	4,965	0,3627
BD	0,086	1	0,086	0,0173	4,965	0,8975
CD	1,5600	1	1,56	0,3132	4,965	0,586
$A^2$	49,7100	1	49,71	9,99	4,965	0,0082
$B^2$	398,0800	1	398,08	80,02	4,965	< 0,0001
$C^2$	73,1100	1	73,11	14,7	4,965	0,0024
$D^2$	28,2400	1	28,24	5,68	4,965	0,0346

As Figuras 49 a 56 apresentam análises semelhantes aos da resposta R2, conteúdo de FAME. Isto devido ao cálculo da resposta R3, rendimento foi realizado tendo em conta a percentagem de FAME presente em cada amostra. A fórmula utilizada para o cálculo do rendimento é apresentada na Eq. 6.

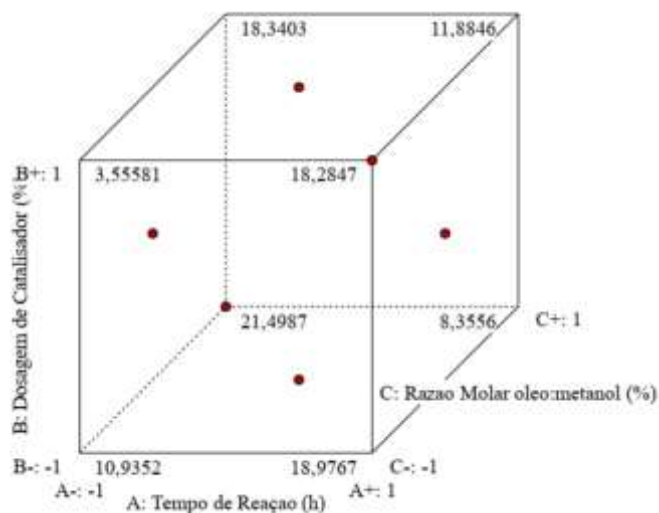


Figura 49. Gráfico cubo para o rendimento.

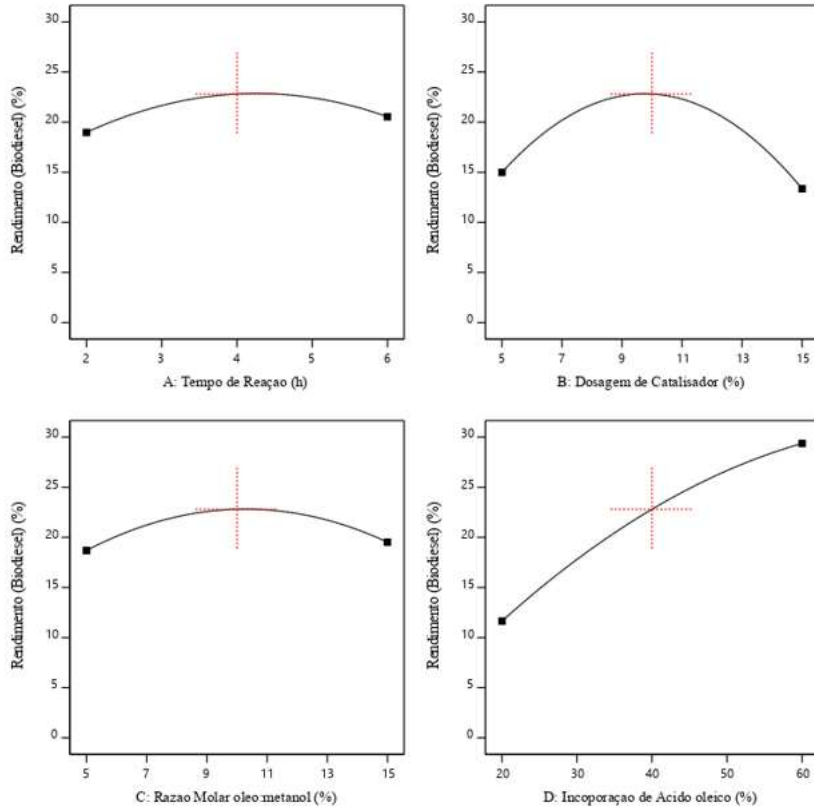


Figura 50. Efeitos dos fatores para o rendimento.

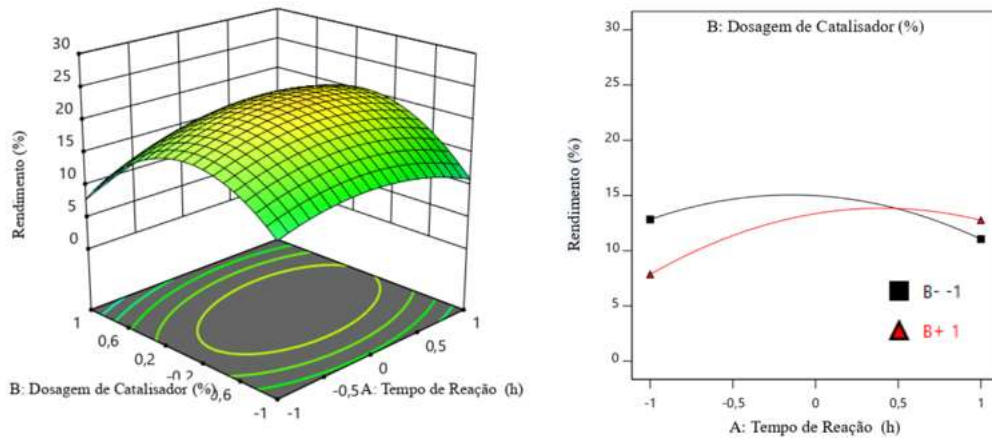


Figura 51. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e dosagem de catalisador (B) e o gráfico de interação dessas variáveis (C = 0 ; D = 0).

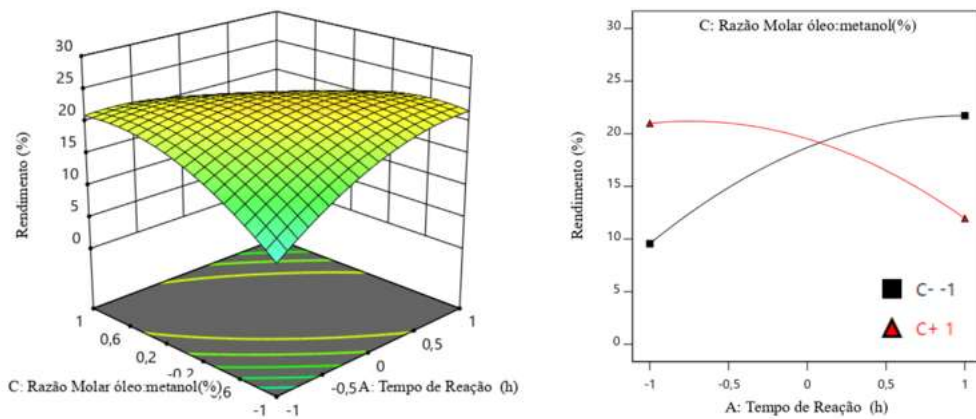


Figura 52. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e a razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; D = 0).

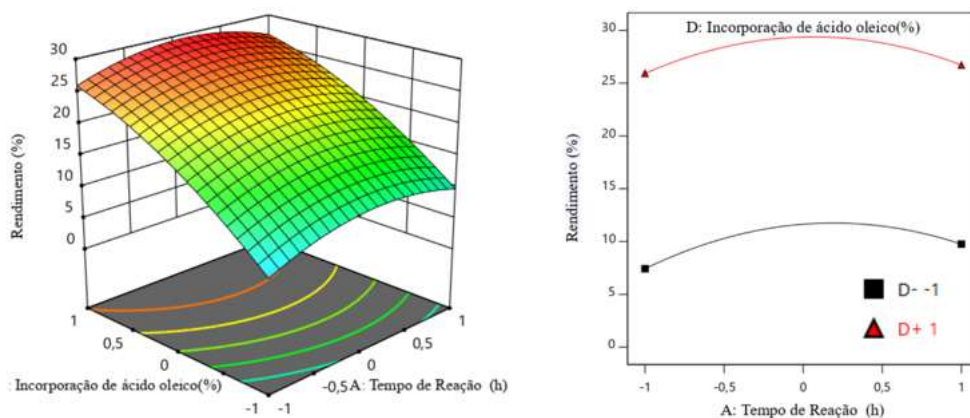


Figura 53. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pelo tempo de reação (A) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (B = 0; C = 0).

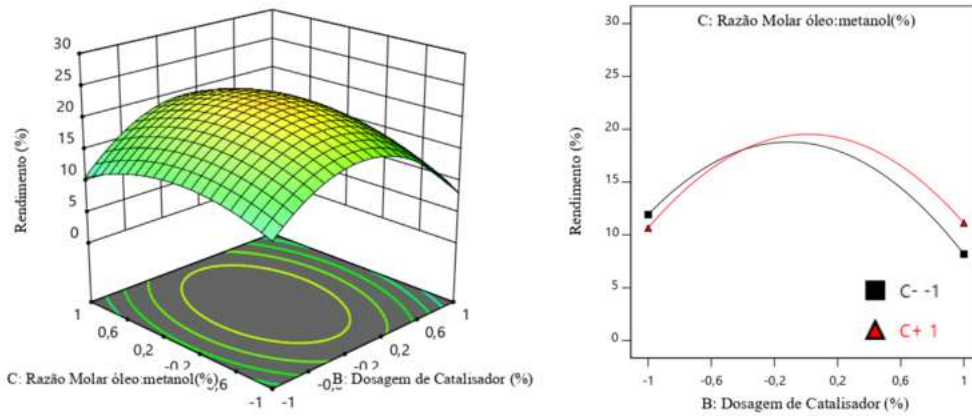


Figura 54. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pela dosagem de catalisador (B) e razão molar (C) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; D = 0).

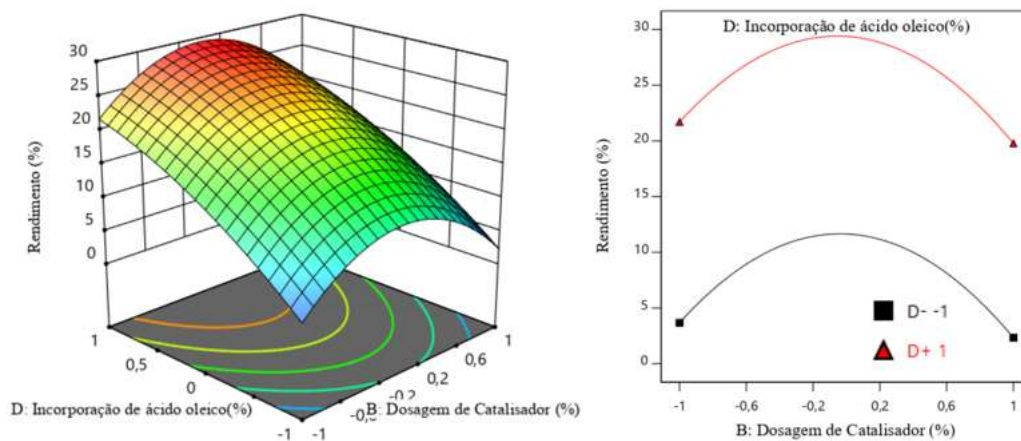


Figura 55. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado, pela dosagem de catalisador (B) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; C = 0).

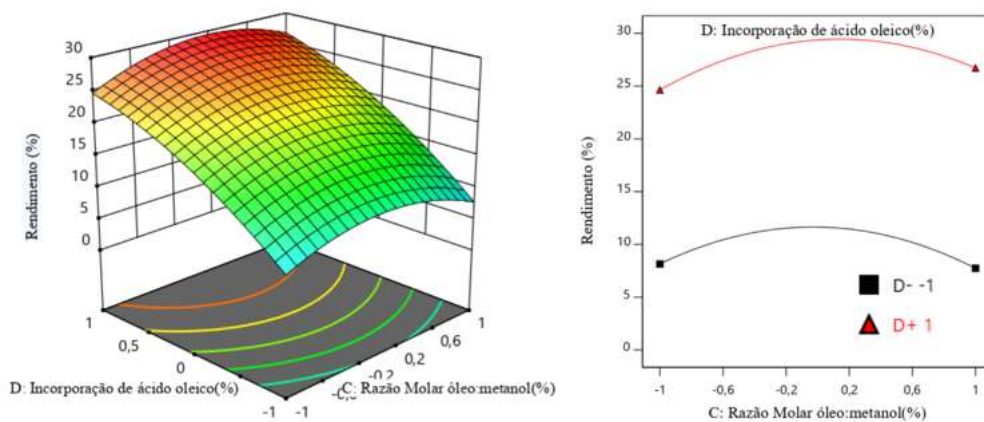


Figura 56. Superfície de resposta para o rendimento, sendo influenciado pela razão molar (C) e incorporação de ácido oleico (D) e o gráfico de interação dessas variáveis (A = 0; B = 0).

#### 5.2.3.4. Modelo matemático e condições ótimas para o rendimento (R3)

A Tabela 28 mostra os coeficientes e os códigos dos fatores. Os resultados obtidos para o rendimento são semelhantes aos da resposta do conteúdo de FAME. A equação de regressão do modelo é apresentada na equação 9.

Tabela 28. Coeficientes obtidos para o modelo de rendimento.

Código do fator	Coefficientes
Independente	22,81
A	0,7828
B	-0,8159
C	0,4168
D	8,87
A <sup>2</sup>	-3,05
B <sup>2</sup>	-8,64
C <sup>2</sup>	-3,7
D <sup>2</sup>	-2,3
AB	1,67
AC	-5,3
AD	-0,3864
BC	1,06
BD	-0,1467
CD	0,6241

$$Y = 22,81 + 0,7828A - 0,8159B + 0,4168C + 8,87D - 3,05A^2 - 8,64B^2 - 3,7C^2 - 2,3D^2 + 1,67AB - 5,3AC - 0,3864AD + 1,06BC - 0,1467BD + 0,6241CD \quad (9)$$

Como já explicado nas duas respostas anteriores o ponto ótimo de cada resposta foi desenvolvido através de uma regressão feita no software Excel, com ajuda da ferramenta solver. A equação 9 foi utilizado para obter os melhores parâmetros dessa resposta. A resposta obteve-se parâmetros similares da resposta conteúdo de FAME, como mostra a Tabela 29.

Tabela 29. Condições ótimas para a resposta, rendimento.

Código do Fator	Fator	Nível	Valor Real
A	Tempo de reação (h)	0	4
B	Dosagem de catalizador (%m/m)	0	10
C	Razão molar óleo/metanol (mol/mol)	0	1:11
D	Incorporação de ácido oleico (%m/m)	1	60

Durante a recuperação do LI foi possível verificar o valor previsto do rendimento, estimado pela equação de regressão (Eq. 9). O valor previsto encontrado foi de 29,5%, já o valor verificado experimentalmente foi de 27,99% no primeiro ensaio com uma diferença de 2,49%, como mostra o a Figura 57.

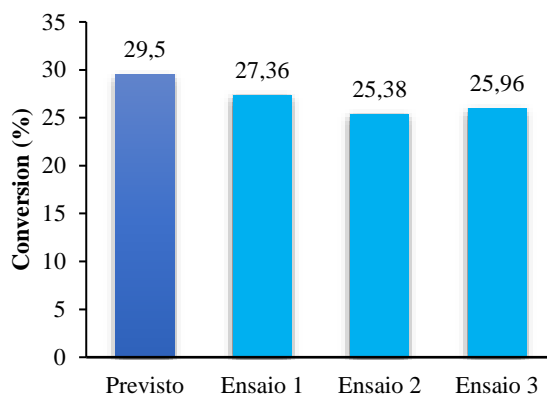


Figura 57. Resultado previsto e dados de confirmação do rendimento feito experimentalmente.

### 5.3. Recuperação e reutilização do líquido iônico

#### 5.3.1. Líquido Iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>]

Foram realizados testes de recuperação do líquido iônico utilizando um óleo simulado como matéria-prima, nas seguintes condições otimizadas: tempo de reação de 4 horas, razão molar óleo/metanol de 1:12, dosagem de catalisador de 10% m/m, incorporação de ácido oleico de 60% e temperatura de reação de 65 °C. O líquido iônico era recuperado e reutilizado na reação consecutiva, sendo que no primeiro ciclo é utilizado o LI comercial, e nos demais ciclos, o LI recuperado da reação anterior. As reações de recuperações foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no ponto 4.3.1. Após este procedimento a fase aquosa contendo o LI e vestígios de matéria-prima é submetida a um processo de lavagem com água destilada na proporção de 1:3 amostra/solvente e colocado em um decantador para a separação das fases, como descrito no ponto 4.3.6. De seguida é feito a secagem na estufa durante 24 horas e a amostra é reutilizada. No final das reutilizações o LI é analisado pelo FTIR para determinar a correlação com o LI comercial e avaliação da eficácia do processo de recuperação.

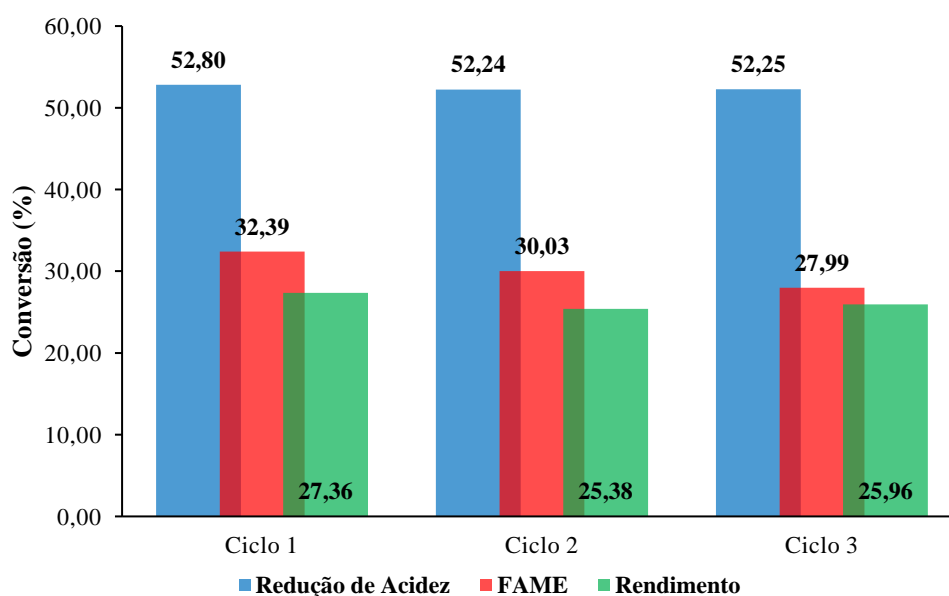
A primeira reação foi efetuada com introdução de 5 g de [BMIM][HSO<sub>4</sub>] comercial, como catalisador. Foram realizadas três reações, sendo duas com LI recuperado, como pode ser visto na tabela 30. O catalisador não perdeu a sua capacidade catalítica ao fim desses três ensaios, o que indica a possibilidade de reutilizá-lo mais vezes.

**Tabela 30. Resultados dos ensaios de recuperação do LI.**

Reação	Massa inicial LI (g)	Massa recuperada LI (g)	Recuperação em massa LI (%)
1	5,0000	3,4151	68,3
2	3,2000	2,0806	65,0
3	2,0806	1,7050	81,9

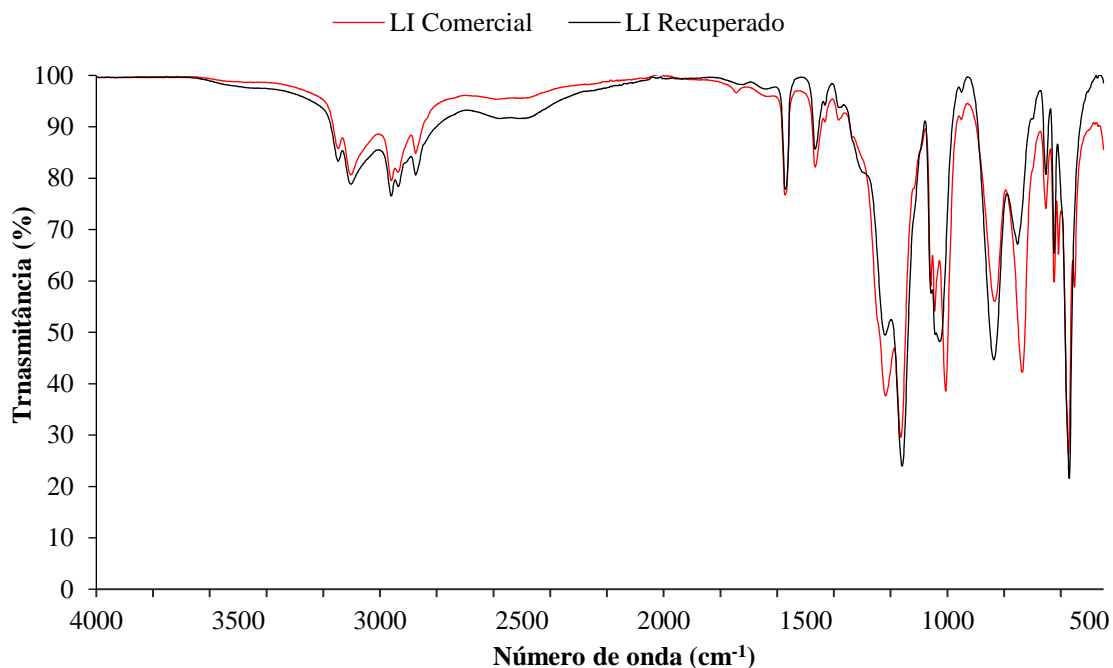
É importante salientar-se que para cada ensaio realizado, os quatro parâmetros acima mencionados se mantiveram com os mesmos valores, mas a quantidade de óleo simulado se alterava devido a perdas de massa do LI durante a recuperação. Sendo assim, novos cálculos eram feitos no final de cada ciclo. Observa-se que a massa de LI diminui gradualmente ensaio após ensaio. Como pode ser visto também as percentagens de recuperação de cada ensaio com base na massa recuperada diminui ligeiramente nas primeiras duas reações, isto devido as perdas de massa, enquanto na terceira reação a recuperação já foi de 81,9%. Com estes resultados obtidos é possível realçar que o LI iônico BMIMHSO<sub>4</sub> pode sim ser recuperado e reutilizado várias vezes sem perder muito a sua atividade catalítica.

Na Figura 58 é apresentada um gráfico de resultados obtidos em termos de conversão da redução de acidez, conteúdo de FAME e rendimento com base na massa de FAME, ao longo dos ciclos. Neste estudo foi feito 3 reações, sendo duas recuperações e duas reutilizações. Com um tempo de reação de 4 h, dosagem de catalisador de 10% m/m, razão molar óleo/metanol de 1:12 e incorporação de ácido oleico de 60% m/m, obteve-se uma redução de acidez de 52% nos três ciclos, enquanto o conteúdo de FAME houve uma diminuição de 32,29% para 27,99%. Já o rendimento diminuiu de 27,36% para 25,96%.



**Figura 58. Variação da conversão durante a recuperação e reutilização do LI.**

Para verificar se o LI recuperado no final das três reações ainda correspondia à sua estrutura inicial foram realizadas análises por FTIR, do LI comercial utilizado na primeira reação e também do LI recuperado da última reação. A comparação entre ambas é apresentada na Figura 59. Verifica-se que a correspondência entre os espectros é de 99,7%, ou seja, a estrutura LI comercial e do recuperado são praticamente iguais.



**Figura 59. Comparação dos espectros de FTIR do líquido iônico comercial versus o recuperado.**

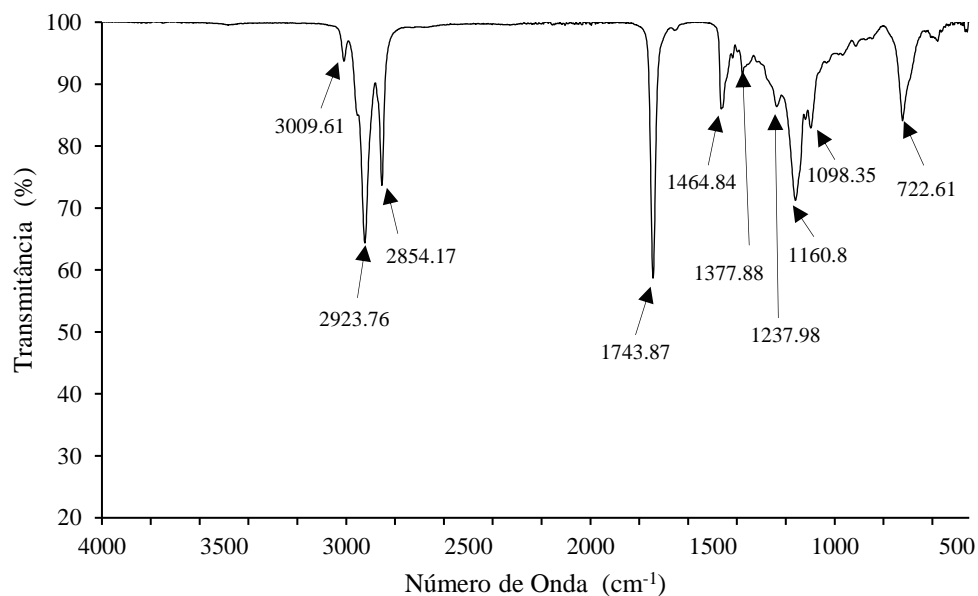
De acordo com o trabalho realizado pela colega Ana Baú em 2019, após cinco ciclos o líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>] recuperado foi submetido a uma análise FTIR para a determinação da sua pureza. A correlação obtida foi de 96,8% , mostrando que não houve muitas mudanças dos espectros em comparação com LI comercial.

#### **5.4. Análise por FT-IR**

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para verificar a eficiência do catalisador (LI) e identificar a natureza das matérias-primas, óleo alimentar usado e ácido oleico e também do biodiesel produzido, verificando se houve a conversão de ácidos gordos livres em ésteres. Na Figura 60 está representado o espectro de FT-IR do OAU, utilizado como matéria-prima durante as experiências realizadas.

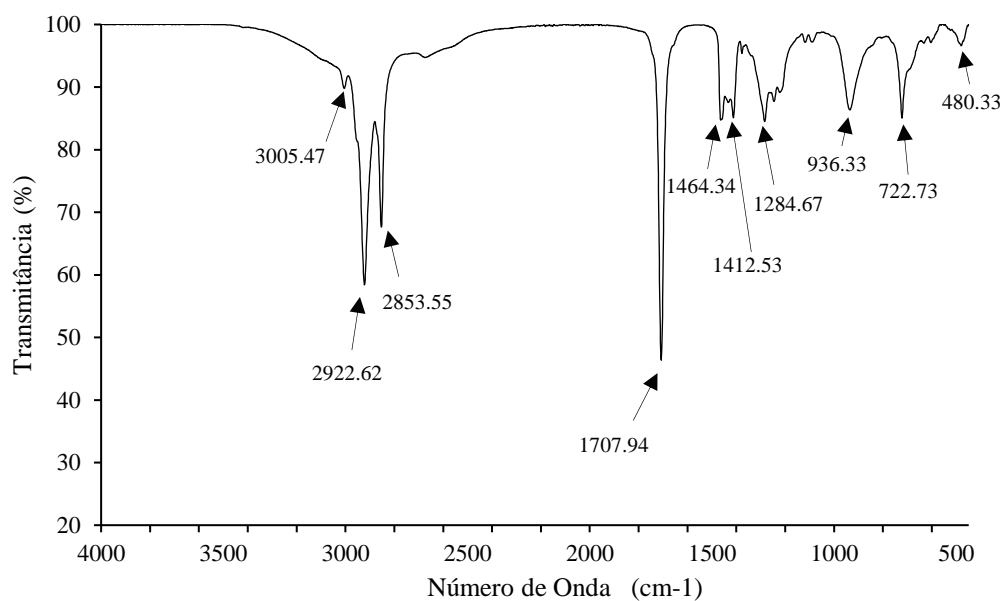
O óleo é composto principalmente por triglicerídeos, que são ésteres. No espectro, as bandas 2923,76 e 2854,17 cm<sup>-1</sup> correspondem ao alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, das

ligações C-H alifáticas com hibridização  $sp^3$ . O estiramento C=O, característico também de ésteres, aparece na faixa de  $1743,87\text{ cm}^{-1}$ . A banda  $1464,84\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ , e a banda  $1377,88\text{ cm}^{-1}$  ao dobramento da ligação  $\text{CH}_3$ . O estreitamento C-O aparece como duas ou mais bandas, sendo uma das mais fortes e mais larga, na faixa de  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nessa amostra, a ligação aparece em  $1160,8$  e  $1098,35\text{ cm}^{-1}$



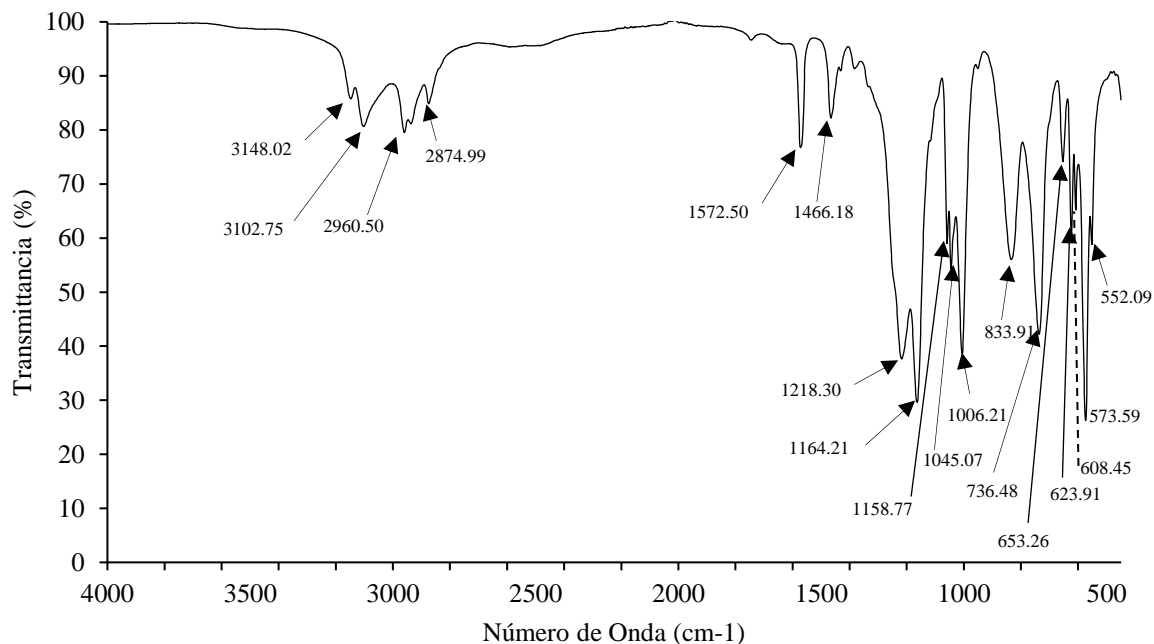
**Figura 60. Espectro de FT-IR do óleo alimentar usado.**

Na Figura 61 é apresentado o FT-IR do ácido oleico, também utilizado como matéria-prima. 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 hidrogénio. No espectro dessa amostra é possível visualizar essa banda centrada em  $3009,61\text{ cm}^{-1}$ . As bandas  $2,923,76$  e  $2854,17\text{ cm}^{-1}$  sobrepõem a ligação O-H e estão associadas ao alongamento assimétrico e simétrico, respetivamente, das ligações C-H alifáticas com hibridização  $sp^3$ . O estiramento C=O também é característico de ácidos carboxílicos e ocorre por volta de  $1730$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , mas nessa amostra aparece em  $1707,94\text{ cm}^{-1}$ , sendo a banda mais forte e afiada presente no espectro. A banda  $1464,34\text{ cm}^{-1}$  ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ , e a banda  $1412,53\text{ cm}^{-1}$  ao dobramento da ligação C-O-H. A banda  $1284,67\text{ cm}^{-1}$ , pertence ao estiramento C-O e é característico do AO. A banda  $936,33\text{ cm}^{-1}$  é resultante de uma deformação angular fora do plano da ligação O-H. O pico que aparece em  $723,73\text{ cm}^{-1}$ , pertence ao movimento associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$ .



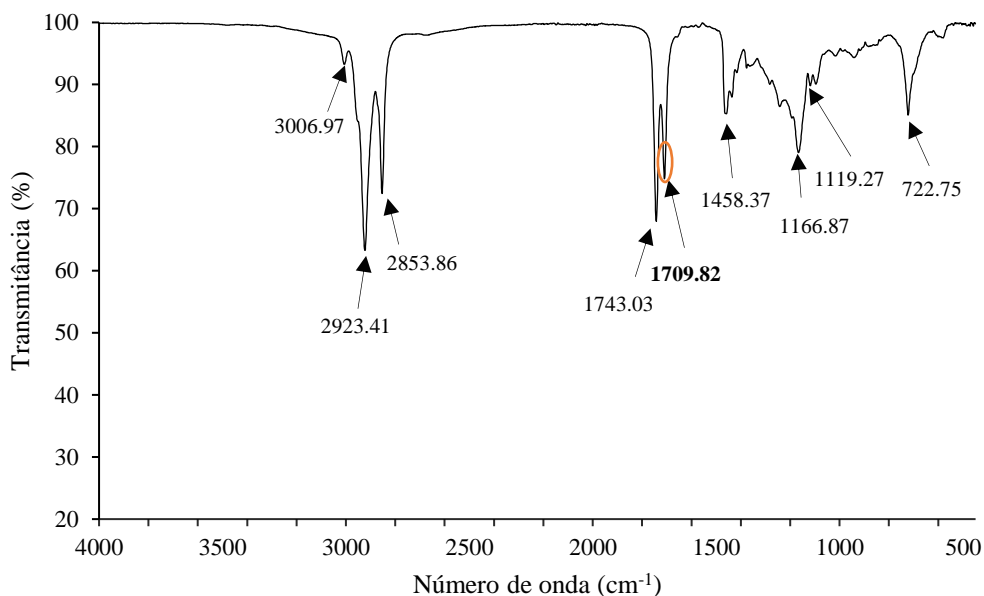
**Figura 61. Espectro de FT-IR do ácido oleico.**

A Figura 62 apresenta o espectro de FTIR do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato, [BMIM][HSO<sub>4</sub>] antes de ser utilizado no processo de recuperação.

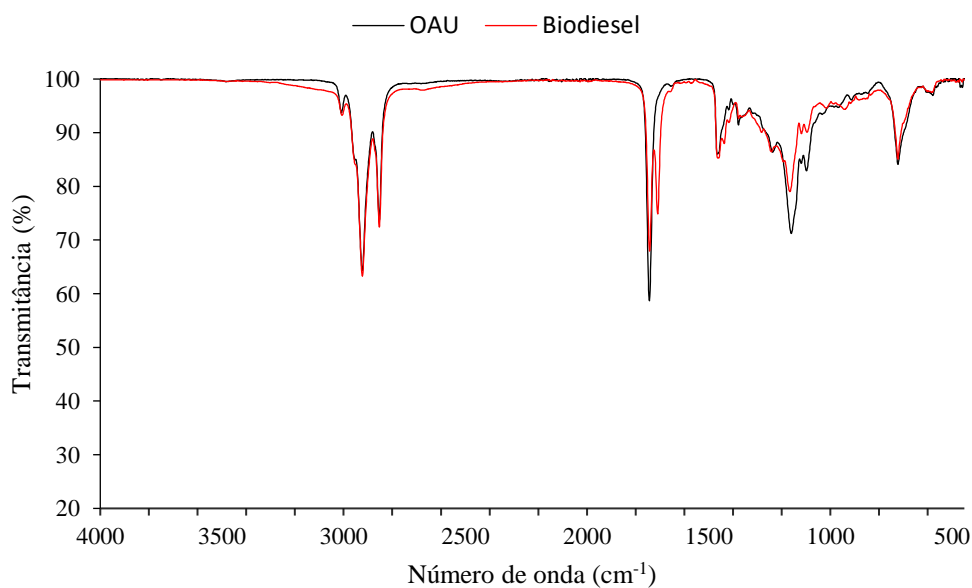


**Figura 62. Espectro de FT-IR do líquido iônico [BMIM][HSO<sub>4</sub>].**

Na Figura 63 e 64 é apresentada o espectro FTIR da amostra final do biodiesel produzido durante o processo de recuperação do LI, em que os parâmetros utilizados na reação já foram mencionados no ponto 5.3.1. O espectro do biodiesel e o espectro do óleo alimentar usado são praticamente iguais, exceto da banda  $1709,82\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação C=O. Isto devido a natureza semelhante dos ésteres presentes no biodiesel e os triglicerídeos presentes no óleo alimentar usado, tornando difícil a verificação se houve produção de biodiesel. A correlação entre os dois espectros foi de 99,4%, logo não existe muitas diferenças entre ambas.



**Figura 63. Espectro de FT-IR do biodiesel produzido na última reação de recuperação do LI.**



**Figura 64. Comparação dos espectros de FTIR do líquido iónico comercial versus o recuperado.**

## 6. Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi a produção de biodiesel valorizando o uso de óleo alimentar usado misturado com ácido oleico (óleo simulados) através da reação de esterificação, catalisado pelo líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato, [BMIM][HSO<sub>4</sub>].

O líquido iónico mostrou-se como um potencial catalisador no método de esterificação, para a redução da acidez das matérias-primas muito ácidas.

O planeamento experimental permitiu analisar como cada fator estudado neste trabalho: tempo de reação, dosagem de catalisador, razão molar óleo/metanol e incorporação de ácido oleico, influência tanto a conversão com base na redução de acidez, como o conteúdo de FAME e também o rendimento com base na massa de FAME dos ensaios realizados, quando o [BMIM][HSO<sub>4</sub>] é utilizado como catalisador. Para ambas as respostas o parâmetro mais significativo e relevante foi a incorporação de ácidos oleico, seguida da razão molar óleo/metanol e dosagem de catalisador. Foram definidas as condições ótimas que apresentam melhores valores de conversão em termos de redução de acidez, conteúdo de FAME presente nas amostras e também o rendimento mássico de FAME. As condições ideais para a conversão de redução de acidez encontradas foram: tempo de reação de 2 horas, dosagem de catalisador de 15% m/m, razão molar óleo/metanol de 1:15 e incorporação de ácido oleico de 60% m/m, alcançando um valor de 58,1%. A percentagem de 33,7%, foi encontrada na resposta conteúdo de FAME nas seguintes condições otimizadas: tempo de reação de 4 h, dosagem de catalisador de 10% m/m, razão molar óleo/metanol de 1:12 e incorporação de ácido oleico de 60%. Já para a resposta rendimento foi encontrado o valor de 29,5%, nas mesmas condições ótimas da resposta conteúdo de FAME.

O método utilizado para a recuperação e reutilização do LI mostrou que é possível a reutilização do catalisador mais de três ciclos consecutivos. Neste estudo foi feito 3 reações, sendo duas recuperações e duas reutilizações. Com um tempo de reação de 4 h, dosagem de catalisador de 10% m/m, razão molar óleo/metanol de 1:12 e incorporação de ácido oleico de 60% m/m, obteve-se uma redução de acidez de 52% nos três ciclos, enquanto o conteúdo de FAME houve uma diminuição de 32,29% para 27,99%. Já o rendimento diminuiu de 27,36% para 25,96%.

Conclui-se que o catalisador [BMIM][HSO<sub>4</sub>], não promove a reação de transesterificação, mas apresenta excelentes resultados como catalisador para a reação de esterificação. A sua utilização no processo de tratamento preliminar para os óleos de elevada acidez. O tratamento preliminar pode aumentar o custo de produção, mas a recuperação do LI é uma alternativa significativa para reduzir os custos do processo.

## 6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Para a melhoria e valorização da capacidade do catalisador 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato, [BMIM][HSO<sub>4</sub>], na produção de biodiesel, alguns estudos são necessários. As sugestões para trabalhos futuros são:

- A melhoria na recuperação do LI, utilizando outros métodos, como a extração líquido-líquido;
- Teste do líquido iônico como etapa de tratamento de óleos de baixa qualidade, por esterificação prévia dos AGL, seguida de reação de transesterificação com catalisador alcalino, como o KOH ou O NaOH;
- Utilizar um método de produção capaz de suportar temperaturas mais altas, para tentar promover a reação de transesterificação e obter melhores resultados.

## Bibliografia

- Aleman-Ramirez, J., Moreira, J., Torres-Arellano, S., Longoria, A., Okoye, P. U., & Sebastian, P. (2021). Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production. *Fuel*, 284, 118983. doi:10.1016/j.fuel.2020.118983
- Ambat, I., Srivastava, V., & Sillanpaa, M. (2018). Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 356-369. doi:10.1016/j.rser.2018.03.069
- ANP. (2020). *Produção de Biodiesel*.
- Bedir, O., & Dogan, T. H. (2021). Use of sugar industry waste catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 286, 119576. doi:10.1016/j.fuel.2020.119476
- Cordero-Ravelo, V., & Schallenberg-Rodriguez, J. (2018). Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality assessment. *Journal of Environmental Management*, 228, 117-129. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.106
- Dai, Y.-M., Lin, J.-H., Huang, S.-T., Lee, W.-L. W., Hsieh, C.-H., Chen, F.-H., & Chen, C.-C. (2020). Natural soil and lithium carbonate as economical solid-base catalysts for biodiesel production. *Energy Reports*, 6, 2743-2750. doi:10.1016/j.egyr.2020.09.041
- Ding, H., Ye, W., Wang, Y., Wang, X., Li, L., & Liu, D. (2018). Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. *Energy*, 957-967. doi:10.1016/j.energy.2017.12.072
- EIA. (2020). *Global Energy Review - The impacts of the Covid-19 crisis on global energy demand and CO2 emissions*. Obtido de <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>
- EIA. (2020). *PETRÓLEO E OUTROS LÍQUIDOS - Relatório Mensal de Produção de Biodiesel*. Obtido de <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/>
- Elsheikh, Y. A., Elfghi, F., Nasir, Q., & Muhammad, N. (2020). Effect of pyrazolium ionic liquid halide content on in-situ transesterification of Castor Bean (*Ricinus Communis L.*). *Process Safety and Environmental Protection*, 140, 273-282. doi:10.1016/j.psep.2020.05.014
- ENSE. (14 de 10 de 2020). *Contribuição do Biocombustível Nacional para o Cumprimento das Metas de Incorporação*. Obtido de Entidade Nacional para o Setor Energético E.P.E: <https://www.ense-epe.pt/news/contribuicao-do-biocombustivel-nacional-para-o-cumprimento-das-metas-de-incorporacao/>
- EUROPEAN, S. (2003). *Automotive fuels - Fatty acid methy esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods*. Obtido de <http://agrifuelsqcs-i.com/attachments/1598/en14214.pdf>

- Ezzati, R., Ranjbar, S., & Soltanabadi, A. (2021). Kinetics models of transesterification reaction for biodiesel production: A theoretical analysis. *Renewable Energy*, *168*, 280-296. doi:10.1016/j.renene.2020.12.055
- Fan, M., Liu, H., & Zhang, P. (2018). Ionic liquid on the acidic organic-inorganic hybrid mesoporous material with good acid-water resistance for biodiesel production. *Fuel*, *215*, 541-550. doi:10.1016/j.fuel.2017.11.085
- Fonseca, J. M., Teleken, J. G., Almeida, V. d., & Silva, C. d. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, *184*, 205-218. doi:10.1016/j.enconman.2019.01.061
- Helmi, M., Tahvildari, K., Hemmati, A., azar, P. A., & Safekordi, A. (2020). Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM). *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2020.119528
- Jaliliantabar, F., Ghobadian, B., Carlucci, A. P., Najafi, G., Ficarella, A., Strafella, L., . . . Domenico, d. S. (2018). Comparative evaluation of physical and chemical properties, emission and combustion characteristics of brassica, cardoon and coffee based biodiesels as fuel in a compression-ignition engine. *Fuel*, *222*, 156-174. doi:10.1016/j.fuel.2018.02.145
- Javed, F., Ullah, F., Zakaria, M. R., & MD Akil, H. (2018). An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): A review. *Journal of Molecular Liquids*, *271*, 403-420. doi:10.1016/j.molliq.2018.09.005
- Jume, B. H., Gabris, M. A., Nodeh, H. R., Rezania, S., & Cho, J. (2020). Biodiesel production from waste cooking oil using a novel heterogeneous catalyst based on graphene oxide doped metal oxide nanoparticles. *Renewable Energy*, *162*, 2182-2189. doi:10.1016/j.renene.2020.10.046
- Khodadadi, M. R., Malpartida, I., Tsang, C.-W., Lin, C. S., & Len, C. (2020). Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. *Molecular Catalysis*, *494*, 111128. doi:10.1016/j.mcat.2020.111128
- Li, M., Chen, J., Huang, Y., Li, M., Lin, X., & Qiu, T. (2020). Reusable and efficient heterogeneous catalysts for biodiesel production from free fatty acids and oils: Self-solidifying hybrid ionic liquids. *Energy*, *211*, 118631. doi:10.1016/j.energy.2020.118631
- Liu, C.-Z., Wang, F., Stiles, A. R., & Guo, C. (2012). Ionic liquids for biofuel production: Opportunities and challenges. *Applied Energy*, *92*, 406-414. doi:10.1016/j.apenergy.2011.11.031
- Liu, X., Zhu, F., Zhang, R., Zhao, L., & Qi, J. (2021). Recent progress on biodiesel production from municipal sewage sludge. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *135*, 110260. doi:10.1016/j.rser.2020.110260
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, *70*, 1-15. doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5

- Ma, X., Liu, F., Helian, Y., Li, C., Wu, Z., Li, H., . . . Zhou, S. (2021). Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 229, 113760. doi:10.1016/j.enconman.2020.113760
- Magina, S., Barros-Timmons, A., Ventura, S. P., & Evtuguin, D. V. (2021). Evaluating the hazardous impact of ionic liquids – challenges and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 29, 125215. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125215
- Mai, N. L., Ahn, K., & Koo, Y.-M. (2014). Methods for recovery of ionic liquids—A review. *Process Biochemistry*, 49, 872-881. doi:10.1016/j.procbio.2014.01.016
- Masri, A. N., Mutalib, M. A., Yahya, W. Z., Aminuddin, N. F., & Leveque, J. M. (2020). Rapid esterification of fatty acid using dicationic acidic ionic liquid catalyst via ultrasonic-assisted method. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 60, 104732. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104732
- Mofijur, M., Siddiki, S. Y., Shuvho, M. B., Fattah, I. M., Ong, H. C., Chowdhury, M. A., & Mahlia, T. M. (2020). Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. *Chemosphere*, 128642. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128642
- Mondal, S., Mandal, T., Sharma, M., Kumar, R., Arora, A. K., Bansal, V., . . . Kapur, G. S. (2017). Phosphonium-phosphates/thiophosphates: Ionic liquids or liquid ion pairs? NMR spectroscopic classification. *Tetrahedron Letters*, 58, 2640-2644. doi:10.1016/j.tetlet.2017.05.031
- Ong, H. C., Tiong, Y. W., Goh, B. H., Gan, Y. Y., Mofijur, M., Fattah, I. M., . . . Mahlia, T. M. (2020). Recent advances in biodiesel production from agricultural products and microalgae using ionic liquids: Opportunities and challenges. *Energy Conversion and Management*. doi:10.1016/j.enconman.2020.113647
- Pereira, E., Meirelles, A. J., & Maximo, G. J. (2020). Predictive models for physical properties of fats, oils, and biodiesel fuels. *Fluid Phase Equilibria*, 508, 112440. doi:10.1016/j.fluid.2019.112440
- Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 37, 123-150. doi:10.1039/b006677j
- Qu, T., Niu, S., Zhang, X., Han, K., & Lu, C. (2021). Preparation of calcium modified Zn-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalyst for biodiesel production through transesterification of palm oil with methanol optimized by response surface methodology. *Fuel*, 118986.
- Roman, F. F., Ribeiro, A. E., Queiroz, A., Lenzi, G. G., Chaves, E. S., & Brito, P. (2019). Optimization and kinetic study of biodiesel production through esterification of oleic acid applying ionic liquids as catalysts. *Fuel*, 238, 1231-1239. doi:10.1016/j.fuel.2018.11.087
- Sabzevar, A. M., Ghahramaninezhad, M., & Shahrak, M. N. (2020). Enhanced biodiesel production from oleic acid using TiO<sub>2</sub>-decorated magnetic ZIF-8 nanocomposite catalyst and its utilization for used frying oil conversion to valuable product. *Fuel*. doi:10.1016/j.fuel.2020.119586

- Sadjadi, S. (2020). Magnetic (poly) ionic liquids: A promising platform for green chemistry. *Journal of Molecular Liquids*, 114994. doi:10.1016/j.molliq.2020.114994
- ScienceDirect. (2020). *Science Direct*. Obtido de Journals & Books: <https://www.sciencedirect.com/>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Inda, C. S., Sharma, S., Sharma, P. K., & Jhalani, A. (2021). A comprehensive review of physicochemical properties, production process, performance and emissions characteristics of 2nd generation biodiesel feedstock: *Jatropha curcas*. *Fuel*, 285, 119110. doi:10.1016/j.fuel.2020.119110
- Sun, J., Yang, J., Li, S., & Xu, X. (2016). Basic ionic liquid immobilized oxides as heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. *Catalysis Communications*, 83, 35-38. doi:10.1016/j.catcom.2016.05.002
- Sun, Y., Cook, P., Reddy, H. K., Muppaneni, T., Wang, J., Zeng, Z., & Deng, S. (2017). 1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate catalyzed in-situ transesterification of Nanochloropsis to fatty acid methyl esters. *Energy Conversion and Management*, 132, 213-220. doi:10.1016/j.enconman.2016.10.071
- Troter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2016). Application of ionic liquids and deep eutectic solvents in biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 473-500. doi:10.1016/j.rser.2016.04.011
- UFOP. (2019/2020). *UFOP Report on Global Market Supply*. Alemanha. Obtido de [https://www.ufop.de/files/7215/7953/0161/WEB\\_UFOP\\_Global\\_Supply\\_Report\\_A5\\_EN\\_19\\_20.pdf](https://www.ufop.de/files/7215/7953/0161/WEB_UFOP_Global_Supply_Report_A5_EN_19_20.pdf)
- UFOP. (2020). *BIODIESEL & CO. - REPORT ON PROGRESS AND FUTURE PROSPECTS – EXCERPT FROM THE UFOP ANNUAL REPORT*. Obtido de [https://www.ufop.de/files/6216/0692/3274/RL\\_UFOP\\_1751\\_GB\\_2020\\_Auszug\\_en\\_021220.pdf](https://www.ufop.de/files/6216/0692/3274/RL_UFOP_1751_GB_2020_Auszug_en_021220.pdf)
- Ullah, Z., Bustam, M. A., & Man, Z. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. *Renewable Energy*, 77, 521-526. doi:10.1016/j.renene.2014.12.040
- Ullah, Z., Bustam, M. A., Man, Z., Khan, A. S., Muhammad, N., & Sarwono, A. (2017). Preparation and kinetics study of biodiesel production from waste cooking oil using new functionalized ionic liquids as catalysts. *Renewable Energy*, 114, 755-765. doi:10.1016/j.renene.2017.07.085
- Wahidin, S., Idris, A., Yusof, N. M., Kamis, N. H., & Shalehe, S. R. (2018). Optimization of the ionic liquid-microwave assisted one-step biodiesel production process from wet microalgal biomass. *Energy Conversion and Management*, 171, 1397-1404. doi:10.1016/j.enconman.2018.06.083
- Xie, W., & Wan, F. (2018). Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HKUST-1 composites used for biodiesel production. *Fuel*, 220, 248-256. doi:10.1016/j.fuel.2018.02.014

- Xie, W., & Wang, H. (2020). Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. *Renewable Energy*, *145*, 1709-1719. doi:10.1016/j.renene.2019.07.092
- Yaakob, O., Mohammad, M., Alherbawi, M., & Alam, Z. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *18*, 184-193. doi:10.1016/j.rser.2012.10.016
- Yan, J., Zhao, Y., Li, K., Zhang, H., Fan, L., & Lu, Z. (2020). Efficient production of biodiesel from ionic liquid catalyzed esterification using ultrasonic-microwave combined intensification. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, *149*, 107870. doi:10.1016/j.cep.2020.107870
- Yavir, K., Konieczna, K., Marcinkowski, L., & Kloskowski, A. (2020). Ionic liquids in the microextraction techniques: The influence of ILs structure and properties. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *130*, 115994. doi:10.1016/j.trac.2020.115994
- Zhou, J., Sui, H., Jia, Z., Yang, Z., He, L., & Liab, X. (2018). Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review. *Royal Society of Chemistry*, *8*, 32832–32864. doi:10.1039/c8ra06384b
- Zuniga, A. D., Paula, M. M., Coimbra, J. S., Silva, D. X., & Telis-Romero, J. (2011). *Propriedades fisico-quimicas do biodiesel*. Curitiba. Obtido de <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/122545/ISSN1983-9847-2011-21-55-72.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

## Apêndice

### A- XXVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química



Braga, 14-16 julho 2021

### Abstract Certificate

This is to certify that

**FRETSON MICAELA ALMEIDA**

presented the Comunicação em Paineis entitled

*Biodiesel production from residual edible oils catalyzed by ionic liquid hydrogen sulfate 1-butyl-3-methylimidazolium, [BMIM][HSO<sub>4</sub>]*

at the XXVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química  
- in Universidade do Minho, Braga, from 14 a 16 julho 2021.

The Organizing Committee

---

# XXVII ENCONTRO NACIONAL

Sociedade Portuguesa de Química

---

Braga, 14-16 julho 2021

## Participation Certificate

This is to certify that

**FRETSON MICAELA ALMEIDA**

attended the XXVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química which was held in Universidade do Minho, Braga, from 14 a 16 julho 2021

The Organizing Committee

