

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
BIOENERGIA – NIVEL DE MESTRADO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO  
LÍQUIDOS IÔNICOS**

ENDERSON VALADARES DOS ANJOS

**TOLEDO – PR – BRASIL**  
**Setembro de 2018**

**ENDERSON VALADARES DOS ANJOS**

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO  
LÍQUIDOS IÔNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração em **Biocombustíveis**

Orientador: Prof. Dr. Edson Antônio da Silva

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Setembro de 2018**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Dos Anjos, Enderson Valadares  
Produção de ésteres metílicos de óleo de soja utilizando líquidos iônicos / Enderson Valadares Dos Anjos; orientador(a), Edson Antônio Da Silva, 2018.  
87 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2018.

1. Biodiesel. 2. Líquidos iônicos. 3. Transesterificação.  
I. Da Silva, Edson Antônio. II. Título.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sebastiana Valadares e  
Reinaldo Cavalcante

Aos meus avôs Eunice Brito e José Valadares

Aos meus tios Amélia Vaz e Rui Cavalcante

## AGRADECIMENTOS

A Deus, o Grande Arquiteto do Universo, nosso Senhor e Pai Celestial pela vida e por tudo de bom que proporciona em minha vida, e a Jesus seu filho amado e nosso salvador.

Aos meus pais, Sebastiana Valadares e Reinaldo Cavalcante, que sempre confiaram em mim e me ergueram em todos os momentos de queda, e demais familiares.

Aos meus professores, que foram meus tutores durante os anos de universidade, em especial meu orientador Professor Edson Antônio da Silva pela orientação, paciência, persistência e apoio neste trabalho.

Aos meus amigos e colegas da turma de mestrado, inclusive das outras instituições, do grupo de pesquisa pela ajuda e orientação nos experimentos e nas tarefas do curso.

Aos meus irmãos pela acolhida e aprendizado durante os anos

A todos que, de forma direta ou indireta, ajudaram na realização deste trabalho.

## EPÍGRAFE

*“Pensar é o trabalho mais difícil que existe. Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele” (Henry Ford)*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
2.1	Geral	4
2.2	Específicos	4
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
3.1	Matriz energética mundial	5
3.2	Matriz energética nacional	7
3.3	Combustíveis e biocombustíveis	10
3.4	Combustíveis e biocombustíveis no Brasil	11
3.5	Biodiesel	13
3.5.1	Produção do biodiesel	22
3.5.2	Purificação do biodiesel	25
3.6	Catálise do Biodiesel	26
3.6.1	Catálise homogênea	27
3.6.2	Catálise heterogênea	30
3.6.2.1	Catálise enzimática	32
3.6.2.2	Catalisadores heterogêneos não enzimáticos	33
3.7	Produção não catalítica de biodiesel	33
3.8	Líquidos Iônicos	34
3.8.1	Utilização de líquidos iônicos na produção de biodiesel	36
3.9	Considerações finais	39
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
4.1	Recebimento e preparação da matéria-prima	41
4.2	Síntese dos líquidos iônicos	42
4.3	Testes preliminares para seleção dos líquidos iônicos mais indicados como catalisadores e produção dos ésteres metílicos	44
4.4	Análise do efeito das variáveis temperatura, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador no rendimento da reação de transesterificação.	46
4.5	Avaliação da cinética da reação de transesterificação.	46
4.6	Análise dos ésteres por cromatografia gasosa	47

4.7 Avaliação do reuso dos líquidos iônicos .....	48
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1 Cromatografia gasosa .....	50
5.2 Seleção dos líquidos iônicos mais indicados para catálise homogênea	52
5.3 Avaliação da influência da temperatura na conversão .....	53
5.4 Avaliação da influência da razão molar óleo:álcool na conversão .....	55
5.5 Avaliação da influência da quantidade de catalisador na conversão .....	56
5.6 Cinética de reação .....	57
5.7 Avaliação da capacidade de reuso dos líquidos iônicos .....	60
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>
<b>APÊNDICE I – Produção e consumo nacional de biodiesel em 2015 .....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXO I – Cromatogramas .....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO II – Resultados estatísticos da avaliação dos parâmetros operacionais</b>	<b>72</b>



## Lista de Figuras

Figura 2.1. Oferta mundial de energia por fonte em 2013.....	5
Figura 2.2. Oferta de energia no mundo por região em 2013.....	6
Figura 2.3. Produção mundial de energia elétrica por fonte.....	6
Figura 2.4. Histórico da oferta interna nacional de energia desde 1970. ....	7
Figura 2.5. Oferta interna nacional de energia por fonte em 2015. ....	8
Figura 2.6. Oferta interna nacional de energia elétrica por fonte em 2015.....	8
Figura 2.7. Histórico de capacidade nacional instalada de geração elétrica. ....	9
Figura 2.8. Consumo mundial dos combustíveis fósseis por setor.....	10
Figura 2.9. Reação de transesterificação de biodiesel via metanólica. ....	13
Figura 2.10. Hidrólise de triglicerídeo formando diglicerídeo e ácido graxo livre..	16
Figura 2.11. Reação de saponificação usando KOH como catalisador.....	17
Figura 2.12. Estruturas típicas de mono, di e triglicerídeos.....	17
Figura 2.13. Processo de produção de biodiesel por transesterificação. ....	23
Figura 2.14. Fluxograma simplificado de hidroesterificação.....	24
Figura 2.15. Mecanismo de reação em um catalisador básico homogêneo.....	29
Figura 2.16. Mecanismo de reação de transesterificação com catalisador homogêneo ácido.....	30
Figura 2.17. Principais cátions usados na produção de líquidos iônicos.....	35
Figura 2.18. Principais ânions usados na síntese de líquidos iônicos.....	36
Figura 3.1. Fluxograma contendo as etapas metodológicas realizadas.....	41
Figura 4.1. Cromatograma de um dos testes de produção dos ésteres metílicos	50
Figura 4.2. Cinética de reação do LI $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ . Condições: $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m). ....	58
Figura 4.3. Cinética de reação do LI $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ . Condições: $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m). ....	58
Figura 4.4. Cinética de reação do LI $\text{CH}_3\text{OH}$ . Condições: $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m). ....	59
Figura A.1. Cromatograma do branco (diluente/n-heptano). ....	70
Figura A.2. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de heptadecanoato de metila ( $\text{C}_{17}:0$ ) para identificação do pico do analito.....	70

Figura A.3. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de oleato de metila (C18:1) para identificação do pico do analito. ....	70
Figura A.4. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de linoleato de metila (C18:2) para identificação do pico do analito. ....	71
Figura A.5. Cromatograma contendo todos os ésteres para avaliação da separação entre os picos no sistema cromatográfico. ....	71

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Vantagens e desvantagens do uso do metanol e do etanol na produção do biodiesel. ....	16
Tabela 2.2. Estrutura química dos principais ácidos graxos.....	18
Tabela 2.3. Principais matérias-primas convencionais e não convencionais usadas na produção do biodiesel. ....	18
Tabela 2.4. Propriedades de diferentes matérias-primas de produção de biodiesel. ....	19
Tabela 2.5. Propriedades físico-químicas do biodiesel produzido de diferentes matérias-primas.....	20
Tabela 2.6. Especificações do biodiesel conforme o Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 da Resolução ANP nº 45 de 2014. ....	21
Tabela 2.7. Principais vantagens e desvantagens dos tipos de catálise. ....	26
Tabela 2.8. Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos ácidos e básicos.....	28
Tabela 2.9. Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos.....	31
Tabela 2.10. Comparação entre os métodos de produção do biodiesel. ....	34
Tabela 2.11. Comparação de trabalhos usando LI como catalisador na produção de biodiesel. ....	38
Tabela 3.1. Condições de temperatura do forno cromatográfico.....	47
Tabela 3.2. Condições operacionais cromatográficas.....	48
Tabela 4.1. Tempo de retenção e retenção relativo de cada éster. ....	51
Tabela 4.2. Resultados de área de cada éster em um dos testes de produção do biodiesel. ....	51
Tabela 4.3. Comparação das composições dos ésteres metílicos de óleo de soja. ....	51
Tabela 4.4. Resultados do teste inicial de produção de biodiesel com os líquidos iônicos obtidos.....	52
Tabela 4.5. Influência da temperatura de reação na formação dos ésteres metílicos. ....	53
Tabela 4.6. Influência da razão óleo:álcool na formação dos ésteres metílicos...	55

Tabela 4.7. Influência da quantidade de catalisador na formação dos ésteres metílicos.....	56
Tabela 4.8. Resultados da taxa de rendimento dos líquidos iônicos na reação a cada ciclo de reuso. ....	60
Tabela A.1. Dados relativos à produção e consumo de biodiesel no Brasil em 2015. 69	
Tabela A.2. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico $[Et_3NH]Cl-AlCl_3$ . ....	72
Tabela A.3. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico $[Et_3NH]Cl-AlCl_3$ . ....	72
Tabela A.4. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico $[NMP][CH_3SO_3]$ . ....	72
Tabela A.5. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico $[NMP][CH_3SO_3]$ .....	72
Tabela A.6. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico $ChOH$ . ....	72
Tabela A.7. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico $ChOH$ . ....	73
Tabela A.8. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico $[Et_3NH]Cl-AlCl_3$ . ....	73
Tabela A.9. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico $[Et_3NH]Cl-AlCl_3$ . ....	73
Tabela A.10. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico $[NMP][CH_3SO_3]$ . ....	73
Tabela A.11. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico $[NMP][CH_3SO_3]$ . ....	73

Tabela A.12. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico ChOH...	73
Tabela A.13. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico ChOH. ....	74
Tabela A.14. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub> . ....	74
Tabela A.15. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico [Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub> . ....	74
Tabela A.16. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]. ....	74
Tabela A.17. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico [NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]. ....	74
Tabela A.18. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico ChOH. .	74
Tabela A.19. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico ChOH. ....	75

## Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclaturas

AGL: Ácidos Graxos Livres

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

BEN: Balanço Energético Nacional

CEN: Comité Europeu de Normalização

FAA: Ácido graxo livre

IEA: Agência Internacional de Energia

ISO: Organização Internacional para Padronização

LI: Líquido Iônico

OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

[Et<sub>3</sub>NH]HSO<sub>4</sub>: hidrogenosulfato de trietilamina

[Et<sub>3</sub>NH]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: hidrogenofosfato de trietilamina

[Et<sub>3</sub>NNa]BF<sub>4</sub>: tetrafluorborato de sódio trietilamina

[Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>: cloreto de alumínio trietilamina

[BMIM]BF<sub>4</sub>: tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio

[NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]: metilsulfonato de n-metil-2-pirrolidona

ChOH: hidróxido de colina

## PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS

ANJOS, Enderson Valadares dos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Setembro - 2018. Produção de ésteres metílicos de óleo de soja utilizando líquidos iônicos. Orientador: Dr. Edson Antônio da Silva.

### RESUMO

Líquidos iônicos têm sido estudados para uso como catalisadores alternativos na produção de biodiesel. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir ésteres metílicos de elevado teor a partir de óleo soja como matéria prima, usando líquidos iônicos como catalisadores. Os líquidos iônicos hidrogenosulfato de trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ ), hidrogenofosfato de trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{H}_2\text{PO}_4$ ), tetrafluorborato de sódio trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NNa}]\text{BF}_4$ ), cloreto de alumínio trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ), tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ ), metilsulfonato de n-metil-2-pirrolidona ( $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ) e hidróxido de colina ( $\text{ChOH}$ ) foram sintetizados, de acordo com metodologias adaptadas de trabalhos encontrados na literatura. Foram realizados testes de transesterificação nas seguintes condições: 70 °C de temperatura, 1:12 de razão molar óleo álcool e 10% (m/m) de catalisador. Os líquidos iônicos com maiores rendimentos na reação foram usados para novos testes avaliando os efeitos dos seguintes parâmetros: temperatura, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador. Por fim, a cinética de reação foi determinada na condição que apresentou o maior rendimento. Os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$  obtiveram os maiores rendimentos na reação, obtendo-se os seguintes valores de conversão: 94%, 93% e 94%, respectivamente. As melhores condições operacionais ocorreram na temperatura de 70 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12 e com 10% (m/m) de catalisador. O tempo de equilíbrio dos líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$  foram próximos de 8 h, 6 h e 3 h, respectivamente. Os catalisadores  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$  foram capazes de serem reutilizados até 5, 4 e 2 vezes, respectivamente. O líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  foi considerado o mais indicado para uso como

catalisador na transesterificação do biodiesel, devido suas condições operacionais mais brandas, cinética intermediária e alta possibilidade de reuso.

Palavras-Chave: Transesterificação. Catalisador. Metanol.



## PRODUCTION OF METHYL ESTERES OF SOYBEAN OIL USING IONIC LIQUIDS

ANJOS, Enderson Valadares dos, Western Paraná State University – UNIOESTE, September - 2018. Production of methyl esters of soybean oil using ionic liquids. Supervisor: Dr. Edson Antônio da Silva.

### ABSTRACT

Ionic liquids have been studied to use as alternative catalysts in biodiesel production. Thus, the aim this work was produce methyl esters with high yields from soybean oil like precursor, using ionic liquids like catalysts. The ionic liquids triethylammonium hydrogen sulfate ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ ), triethylammonium dihydrogen phosphate ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{H}_2\text{PO}_4$ ), triethylammonium sodium tetrafluoroborate  $[\text{Et}_3\text{NNa}]\text{BF}_4$ , triethylammonium aluminium chloride ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl-AlCl}_3$ ), 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ( $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ ), n-methyl-2-pyrrolidone methyl sulfonate ( $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ) e choline hydroxide (ChOH) was synthesized according the adapted methodology of articles founded in literature. Transesterification tests were evaluated in following conditions: 70 °C of temperature, 1:12 molar ratio of oil:alcohol and 10% (w/w) of catalyst. The ionic liquids with the higher yields in reaction were done for new tests evaluating the effects of the following parameters: temperature, molar ratio of oil:alcohol and amount of catalyst. Finally, the reaction kinetic was determined in condition that have the higher yields. The ionic liquids  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl-AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  and ChOH obtained the higher yields in reaction obtaining the following conversion values: 94%, 93% and 94%, respectively. The better operational conditions happened in temperature of 70 °C, 1:12 molar ratio of oil:alcohol and 10% (w/w) of catalyst. The equilibrium time of ionic  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl-AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  and ChOH was next to 8 h, 6 h and 3 h, respectively. The catalysts  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl-AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e ChOH were able to be reused for 5, 4 and 2 times, respectively. The ionic liquid  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  was considered the more indicated to use as catalyst in biodiesel transesterification due its operation conditions as mild, intermediary kinetic and high reuse possibility.

Key words: Transesterification. Catalyst. Methanol.

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o uso intensivo de combustíveis fósseis como petróleo e derivados (gasolina, diesel, querosene e outros), carvão mineral e gás natural, como matéria-prima para geração de energia, têm causado preocupação mundial devido à diminuição das reservas existentes em médio e em longo prazo.

Além disso, esses combustíveis fósseis são altamente prejudiciais ao meio ambiente, considerados como fonte “suja” de energia, podendo contaminar a água e o solo. Entretanto, o principal problema associado aos combustíveis fósseis é o aumento da emissão dos gases do efeito estufa no planeta durante sua combustão, acelerando e aumentando o fenômeno e gerando o aquecimento global.

Diante disso, alguns países como Alemanha, Suécia, Espanha, Estados Unidos, Japão e outros têm buscado o desenvolvimento e uso de novas fontes de energia como complemento ou até mesmo substituição para suas matrizes energéticas atuais. As energias renováveis, dentre elas: solar, eólica, hidráulica, de biocombustíveis, maremotriz, geotérmica e outras tem merecido grande atenção dos Governos. Dependendo da reserva, disponibilidade e características do local, cada país pode ter um potencial para o uso de algum tipo de energia renovável.

No caso do Brasil, devido à grande extensão territorial, solo fértil, larga faixa litorânea, forte incidência solar, iluminação do sol em quase todo o território nacional e grandes bacias hidrográficas, o país possui um elevado potencial de energia considerada “limpa”.

De acordo com o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2016, ano base 2015, a oferta interna de energia elétrica por fonte no país foi constituída de aproximadamente 75,5 % de energia renovável e 24,5% de não renovável. Destacam-se as energias renováveis hidráulica, da biomassa e eólica.

Nos últimos anos, o Brasil e Estados Unidos são os principais produtores de energia proveniente da biomassa. Essa energia pode ser usada na forma de

lenha ou principalmente para produção de biocombustíveis como biodiesel, etanol, bioquerosene, biogasolina e outros.

O biodiesel é um dos principais biocombustíveis utilizados no mundo. Normalmente, ele é obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta em excesso (normalmente metanol), na presença de um catalisador, obtendo-se uma conversão de óleo em ésteres metílicos de ácidos graxos igual ou maior que 96%. Esses triglicerídeos estão comumente contidos em óleos vegetais, gordura animal, microalgas e no óleo residual de cozinha.

Em comparação aos combustíveis convencionais, o biodiesel possui vantagens como ausência de compostos sulfonados e aromáticos, alto número de cetonas, teores médios de oxigênio, redução ou eliminação da emissão de hidrocarbonetos comuns e policíclicos aromáticos, redução de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), particulados e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). É considerado atóxico e biodegradável, tem alta lubricidade, alto ponto de fulgor e menor risco de explosão, tornando o transporte mais fácil e seguro (KIAKALAEH *et al.*, 2013; KUSS *et al.*, 2015; AZEEM *et al.*, 2016;).

Contudo, a principal desvantagem do biodiesel está no preço elevado de produção, associado principalmente ao custo da matéria-prima (70 a 95% do custo total de produção), sendo a maioria proveniente de óleos vegetais e gordura animal (MUHAMMAD *et al.*, 2015).

Na última década, o óleo de soja se destaca como a principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil, sendo um subproduto do processo de obtenção do farelo de soja. Outros óleos não comestíveis e essenciais como o óleo de canola e mamona também são alternativas de fonte na produção de biodiesel.

Outro problema do atual processo de obtenção do biodiesel está no uso dos catalisadores homogêneos, normalmente básicos como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) ou ácidos como ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), substâncias que geram emulsificação, tornam a reação lenta, causam saponificação; dificultam a separação do glicerol, geram águas residuais, podem contaminar o biodiesel com enxofre e causam corrosão.

Em alternativa, os líquidos iônicos (LI) têm se mostrado mais eficientes, ecologicamente corretos e vantajosos em relação aos catalisadores e solventes orgânicos convencionais, atuando na catálise homogênea, heterogênea ou enzimática, como suporte catalítico e na extração de lipídios, durante a síntese do biodiesel.

Os líquidos iônicos apresentam volatilidade baixa (baixa pressão de vapor), baixa viscosidade, alta condutividade, excelente resistência química e térmica, forte capacidade de dissolução e boa recuperabilidade. Também conseguem dissolver seletivamente materiais orgânicos, inorgânicos e organometálicos, devido a sua alta polaridade. Possuem a capacidade de mudança de arranjo na estrutura molecular, possibilitando diferentes combinações de cátions e ânions para diversas aplicações.

Além disso, em comparação aos catalisadores convencionais, os líquidos iônicos são menos corrosivos, recicláveis, úteis para processos contínuos, menos poluentes, tornam o ambiente melhor para a separação e purificação do biodiesel e do glicerol, ajudam na recuperação purificação do álcool e aumentam a seletividade nas reações.

Assim, nota-se um potencial uso dos líquidos iônicos como uso alternativo de catalisador e solvente na produção de ésteres metílicos com elevados teores.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

O objetivo deste trabalho foi produzir ésteres metílicos de ácidos graxos a partir de óleo de soja utilizando líquidos iônicos como catalisador.

### **2.2 Específicos**

Os objetivos específicos para este trabalho são:

- realizar a síntese de líquidos iônicos baseadas em metodologias existentes na literatura;
- produzir elevados teores de ésteres metílicos (acima de 93%) por via metanólica;
- Avaliar a influência das seguintes variáveis: temperatura, razão molar óleo:álcool e óleo:catalisador na reação de transesterificação metílica do óleo de soja;
- Avaliar a cinética de reação dos ésteres metílicos obtidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Matriz energética mundial

Desde a antiguidade até o início da Revolução Industrial no século XVIII, a principal fonte de energia era originada da força humana/animal e da lenha. Devido à criação da máquina a vapor, a principal fonte de energia foi substituída pelo carvão mineral, iniciando a predominância dos combustíveis fósseis.

Posteriormente, com a descoberta do uso do petróleo, a criação de motores de combustão interna e o desenvolvimento dos processos eletromagnéticos no século XIX, o petróleo passou a ocupar um lugar de destaque na matriz energética mundial, junto com o carvão mineral. Ao final do século XIX e principalmente durante o século XX, novas fontes de energia foram descobertas e ainda hoje estão sendo desenvolvidas, sendo consideradas alternativas ou complementares, como a hidráulica, solar, eólica e de biomassa.

Atualmente, os combustíveis fósseis (petróleo, carvão mineral e gás natural) são as principais fontes de energia no mundo, somando juntas 81,4% do total. Aproximadamente 86,2% da energia mundial são originadas de fontes não renováveis, enquanto 13,8% provêm de fontes renováveis (IEA, 2015). Na Figura 3.1 é apresentada a oferta mundial de energia por fonte no ano de 2013.

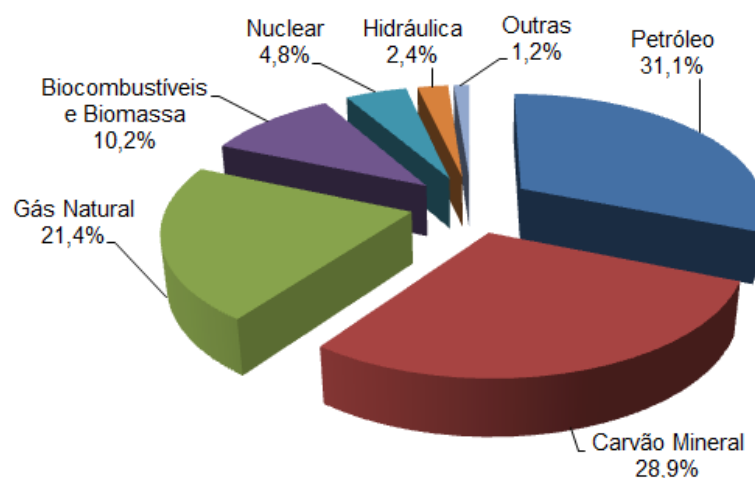


Figura 3.1. Oferta mundial de energia por fonte em 2013.  
Fonte: adaptado de IEA (2015).

Países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (entre eles Estados Unidos da América – EUA, Alemanha, Reino Unido, Japão, Itália e outros) e China correspondem a mais da metade da oferta mundial de energia com 61,5% (IEA, 2015). Na Figura 3.2 é mostrada a divisão da oferta de energia mundial por região em 2013.

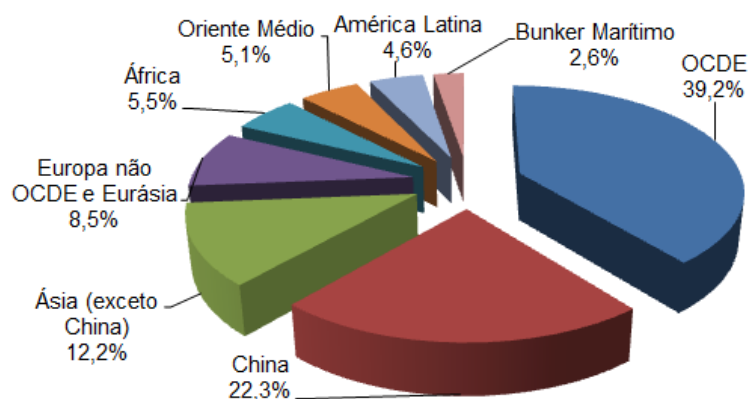


Figura 3.2. Oferta de energia no mundo por região em 2013.  
Fonte: adaptado de IEA (2015).

A produção mundial de energia elétrica por fonte é constituída principalmente de carvão mineral e gás natural, com aproximadamente 63%. As energias hidráulica e nuclear também contribuem significativamente na geração elétrica. Estes resultados são em decorrência de países como China, EUA e Rússia, principais produtores de carvão mineral e gás natural (IEA, 2015). Na Figura 3.3 é apresentada a produção mundial de energia elétrica por fonte.

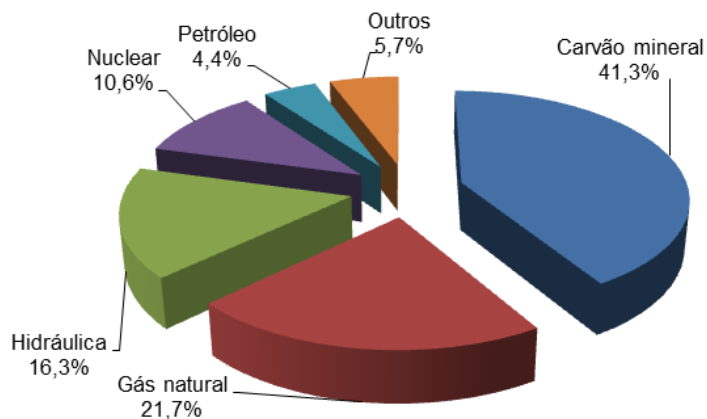


Figura 3.3. Produção mundial de energia elétrica por fonte.  
Fonte: adaptado de IEA (2015).



### 3.2 Matriz energética nacional

A matriz energética nacional foi inicialmente constituída da energia do trabalho humano (escravo) e animal, além do uso da lenha. Desde essa época, já se sabia do potencial hidráulico brasileiro, começando pelo uso da roda d'água. Essas formas de energia continuaram a serem usadas até o final do Brasil Império. Nesse período, a energia elétrica foi instalada no país, a primeira termelétrica brasileira foi inaugurada, em Campos dos Goytacazes – RJ em 1883, e a primeira hidrelétrica começou a funcionar, a Usina Hidrelétrica de Marmelo na cidade de Juiz de Fora – MG em 1889.

Já no Brasil República, no século XX, houve a grande expansão do sistema elétrico brasileiro. Além disso, também ocorreu a construção de novas usinas termelétricas e hidrelétricas, com destaque para a inauguração da Usina Hidrelétrica Binacional de Itaipu, localizada em Foz do Iguaçu – PR, na divisa entre Brasil e Paraguai, em 1982. Até hoje a Hidrelétrica de Itaipu é a principal fornecedora de energia elétrica nacional. Na Figura 3.4 é apresentada a evolução da oferta interna de energia.

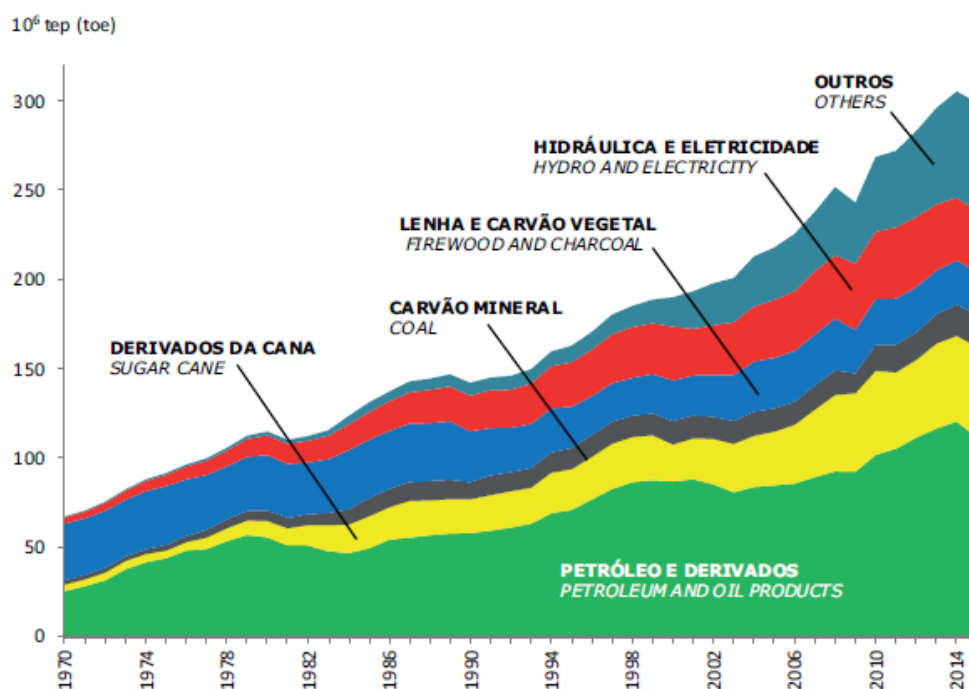


Figura 3.4. Histórico da oferta interna nacional de energia desde 1970.

Fonte: adaptado de BEN (2016).

Assim, observa-se um crescimento significativo na oferta interna de energia no Brasil, com destaque para o aumento na energia proveniente de derivados da cana e hidráulica e eletricidade, além do petróleo e seus derivados.

Apesar de ser uma referência mundial na produção e uso de energia renovável, o Brasil possui, assim como os demais países, predominância de energia interna não renovável com 58,8% e 41,2% de renovável (BEN, 2016). Na Figura 3.5 é ilustrada a divisão da oferta interna de energia por fonte em 2015.

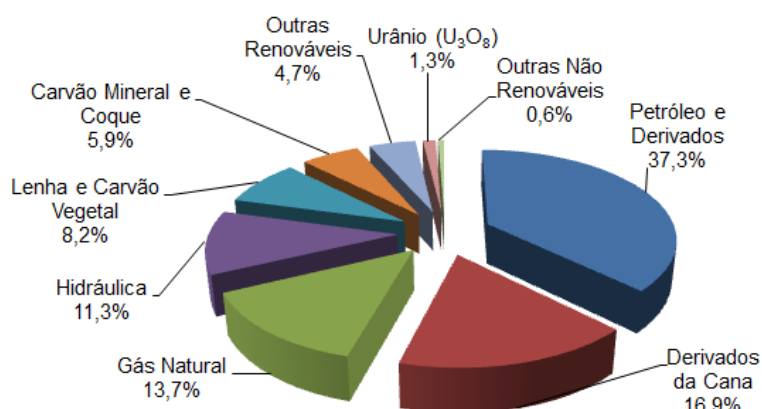


Figura 3.5. Oferta interna nacional de energia por fonte em 2015.  
Fonte: adaptado de BEN (2016).

A predominância atual na matriz energética brasileira é de combustíveis fósseis, seguido de energia proveniente de derivados da cana, hidráulica e lenha e carvão vegetal. Diferentemente da figura anterior, a oferta interna de energia elétrica por fonte em 2015 no Brasil foi próxima de 75,51% de energia renovável e 24,6% de não renovável (BEN, 2016), conforme observado na Figura 3.6.

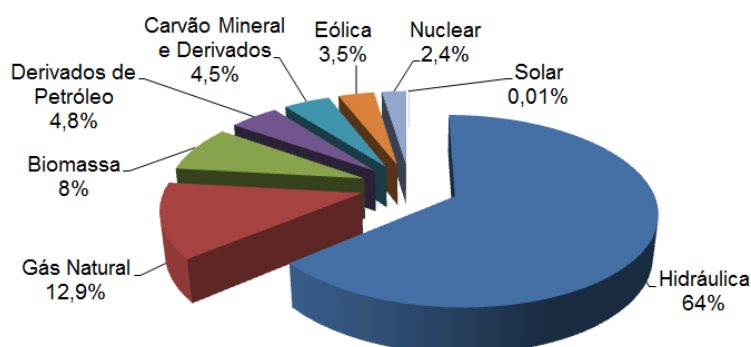


Figura 3.6. Oferta interna nacional de energia elétrica por fonte em 2015.  
Fonte: adaptado de BEN (2016).

Nota-se que mais da metade da energia elétrica no país é proveniente da energia hidráulica, especialmente da Hidrelétrica de Itaipu. Na Figura 3.7 é ilustrado o histórico da capacidade instalada de geração de energia elétrica.

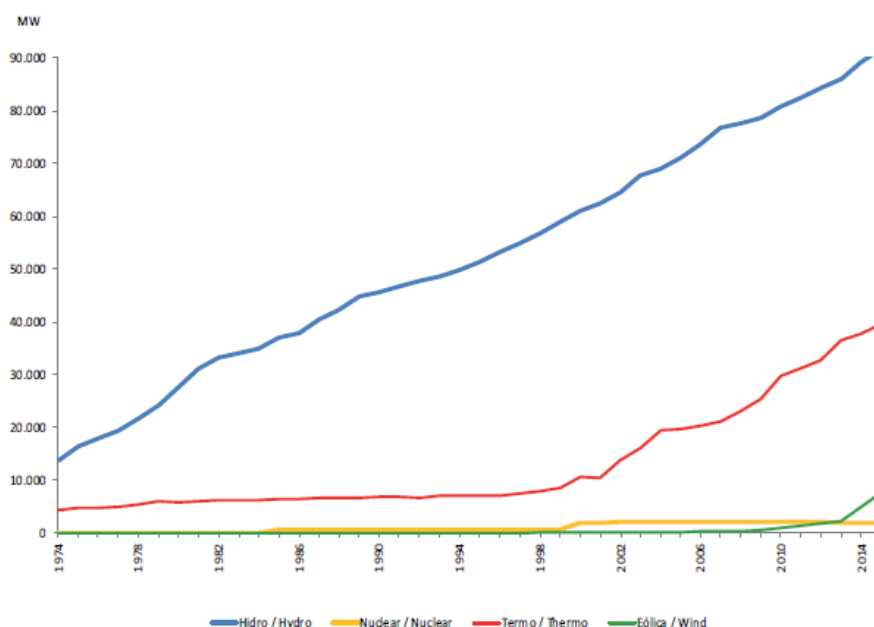


Figura 3.7. Histórico de capacidade nacional instalada de geração elétrica.  
Fonte: adaptado de BEN (2016).

É possível observar que desde 1974 há um crescimento linear na capacidade instalada de geração elétrica no país por energia hidráulica. Este comportamento pode ser explicado pela construção de novas hidrelétricas como a de Itaipu – PR e, mais recentemente, de Belo Monte – PA.

Observa-se também um aumento da capacidade instalada da energia térmica, proveniente das termelétricas, a partir de 2000. Este crescimento ocorreu devido à criação de novas termelétricas, liberação de funcionamento de algumas usinas emitida pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e maior facilidade de obtenção do gás natural para combustível.

Nota-se nos últimos anos um aumento na capacidade instalada de energia eólica. Tal fato aconteceu devido aos incentivos fiscais governamentais na construção de parques eólicos, especialmente no litoral nordestino, em estados como Ceará e Rio Grande do Norte, fazendo com que a energia eólica passasse a ter uma representação significativa na matriz energética.

Devido sua posição geográfica e suas características de clima, solo, relevo, hidrografia e outros, o Brasil possui um elevado potencial energético renovável, principalmente em relação às energias hidráulica, eólica, solar e de biomassa.

### 3.3 Combustíveis e biocombustíveis

Combustíveis são matérias primas ou substâncias naturais ou sintetizadas capazes de gerar energia, normalmente por meio de sua combustão (com exceção da energia nuclear (fissão e fusão) e do hidrogênio). Eles podem ser encontrados na forma sólida (lenha e carvão mineral, por exemplo), líquida (petróleo, biodiesel, etanol e outros) e gasosa (gás natural, biogás e etc.). Na maioria dos casos, ocorre a queima do combustível transformando sua energia química em térmica e liberando energia na forma de calor.

Atualmente os principais combustíveis usados no mundo são de origens fósseis. Eles podem ser encontrados nos três estados físicos, sendo eles o carvão mineral, petróleo e gás natural. O petróleo e seus derivados são normalmente destinados para uso no transporte. O carvão mineral é usado em indústrias e em outros setores. O gás natural é utilizado principalmente no setor industrial. Na Figura 3.8 é apresentado o consumo mundial dos combustíveis fósseis por setor.

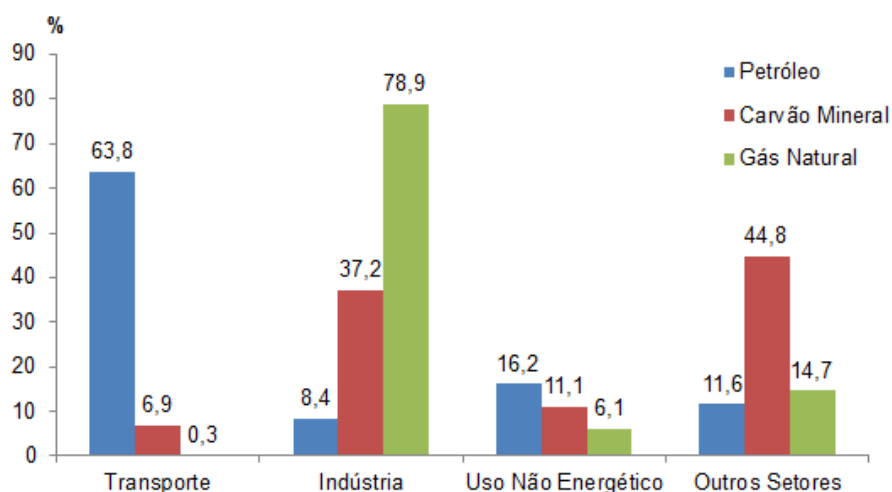


Figura 3.8. Consumo mundial dos combustíveis fósseis por setor.

Fonte: adaptado de IEA (2015).

Atualmente, a matriz energética mundial é fortemente dependente do petróleo. Além de ser uma fonte de energia não renovável, seu alto consumo tem diminuindo a quantidade disponível nas reservas existentes, fazendo com que o preço do combustível aumente. Além disso, este e os demais combustíveis fósseis são os principais responsáveis pelo o aumento do efeito estufa no planeta, pelo crescimento das emissões dos gases de efeito estufa como CO, CO<sub>2</sub>, metano (CH<sub>4</sub>) e outros (KUSS *et al.*, 2015). Por essas razões, o uso de biocombustíveis tem se tornado cada vez mais frequente.

Segundo o Art. 4º da Lei 11.097 de 2005, biocombustível é o combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2016). Apesar da lenha também ser considerado um biocombustível, pois é proveniente de fonte renovável, apenas na metade do século XX foi dada a importância ao estudo e desenvolvimento dos biocombustíveis.

Atualmente, países como Brasil e EUA se destacam como os maiores produtores de biocombustíveis no mundo, especialmente etanol e biodiesel. China, Índia e Alemanha também despontam como futuro grandes produtores devidos suas pesquisas na área e incentivos governamentais.

### **3.4 Combustíveis e biocombustíveis no Brasil**

No Brasil, os combustíveis fósseis também são as principais fontes de energia. Eles são usados principalmente no setor de transporte (derivados do petróleo como gasolina, diesel, querosene e outros) ou para geração de energia térmica (carvão mineral e gás natural) e elétrica.

O petróleo pode ter origem terrestre (*onshore*) e marítima (*offshore*). O Brasil é um dos principais exploradores de petróleo marítimo no mundo. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) 2016, ano base 2015, a produção nacional de petróleo cresceu 8% de 2014 para 2015, alcançando a média de 2,44 milhões de barris diários, dos quais 93,4% são de origem marítima. O estado do Rio de

Janeiro é o maior produtor nacional de petróleo explorado no mar, com 67% do montante atual. O estado do Rio Grande do Norte é o principal explorador de petróleo *onshore*, com 31% da exploração total (BEN, 2016).

Em 2015, a produção média diária nacional de gás natural foi 96,2 milhões de  $\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e o volume importado foi de 50,4 milhões de  $\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$ . O consumo do gás para geração térmica foi 79,5 TWh, enquanto o consumo médio para geração de energia elétrica foi 50,4 milhões  $\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$ . O consumo de gás natural foi destinado principalmente para a geração de energia elétrica (43,0%), indústria (26,4%), setor energético (15,5%) e outros (15,1%) (BEN, 2016).

Apesar da dependência energética dos combustíveis fósseis, o Brasil se destaca como um grande produtor de biocombustíveis como etanol e biodiesel.

Atualmente, depois dos EUA, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol mundial. O EUA produz o álcool etílico através do milho, enquanto o Brasil produz usando a cana-de-açúcar. A produção nacional de cana-de-açúcar em 2015 atingiu 660,5 milhões de toneladas, com aumento de 4,5% em relação a 2014. A fabricação de etanol alcançou 30.249 mil  $\text{m}^3$ , crescendo 6,0%. Aproximadamente 18.684,6 mil  $\text{m}^3$  (61,8%) de álcool etílico produzido foram do tipo hidratado, um aumento de 14,7%, e 11.564,6 mil  $\text{m}^3$  de etanol anidro, uma redução de 5,4% em comparação ao ano anterior (BEN, 2016).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2018), a produção brasileira de biodiesel em 2015 foi de 24.710.500 barris equivalente de petróleo (bep). De acordo com o BEN (2016), ano base 2015, o montante de B100 produzido no país foi de 3.937.269  $\text{m}^3$  contra 3.419.838  $\text{m}^3$  em 2014, observando-se um aumento de 15,1% de biodiesel disponibilizado no mercado interno. A principal matéria-prima usada na produção foi o óleo de soja (70%), seguido do sebo bovino (16%) e outros (14%). No Anexo I são encontradas as informações de produção, consumo e outros dados relativos ao biodiesel nacional no ano de 2015.

### 3.5 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos (metílicos) de ácido graxos (*fatty acid methyl ester* – FAME). Ele é produzido pela transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres, contidos em óleos vegetais e gordura animal, sob ação de um catalisador (ácido, básico e/ou enzimático), em reação com um álcool de cadeia curta em excesso, normalmente metanol ou etanol (ZHANG *et al.*, 2009; HAYYAN *et al.*, 2010). Na Figura 3.9 é apresentada a reação estrutural molecular da produção do biodiesel através da transesterificação usando metanol como álcool.

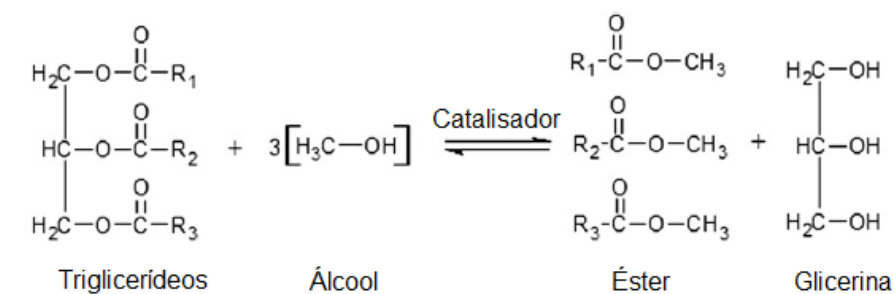


Figura 3.9. Reação de transesterificação de biodiesel via metanólica.

Fonte: adaptado de FAUZI & AMIN (2012).

O primeiro processo datado oficialmente de transesterificação de um óleo vegetal é de 1853 realizado por Patrick Duffy. Posteriormente, Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) conseguiu realizar o funcionamento de um motor abastecido com óleo de amendoim em 1893. Em 1937, Chavanne obteve a patente de transformação de óleos vegetais usando etanol formando ésteres de ácidos graxos e glicerol. Em 1979, o brasileiro Expedito Parente inventou e submeteu o primeiro processo industrial de produção de biodiesel (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013). Atualmente, Estados Unidos e Brasil se destacam como os principais produtores mundiais.

O biodiesel apresenta vantagens de uso e relação ao diesel fóssil como ser renovável e biodegradável, ter menor emissão dos gases do efeito estufa como CO<sub>2</sub>, possuir baixa ou ausência de enxofre e compostos aromáticos, número de cetano e elevado ponto de fulgor, próximo ao diesel (SHAHBAZ *et al.*, 2011). As

características do biodiesel variam principalmente em relação a matéria-prima que lhe deu origem. A densidade do biodiesel B100 (biodiesel puro) é aproximadamente  $880 \text{ kg m}^{-3}$ . Seu poder calorífico superior (PCS) é próximo de  $9.345 \text{ kcal kg}^{-1}$  e o poder calorífico inferior (PCI) é  $9.000 \text{ kcal kg}^{-1}$  (BEN, 2016).

Em um contexto de produção, segundo a Resolução ANP N° 45 de 2014, o biodiesel é combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, formado a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que esteja na especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução (ANP, 2014).

Já em um contexto de aplicação, de acordo com a Lei N° 11.097 de 2005, considera-se biodiesel o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

No Brasil, o biodiesel ganhou maior importância devido à criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), em 2004. Ele é um programa interministerial do Governo Federal que tem como objetivo implementar de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, através da geração de emprego e renda (MME, 2016).

Entre as diretrizes do PNPB está:

- Implantar um programa sustentável, promovendo inclusão social;
- Garantir preços competitivos, qualidade e suprimento;
- Produzir o biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e em diversas regiões.

A partir da resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 42 de 2004, que estabeleceu a possibilidade de adição de biodiesel ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, e Lei N° 11.097 de 2005, que instituiu a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, a produção de biodiesel está intimamente ligada ao consumo do diesel por lei. Assim, é obrigatória a adição percentual de biodiesel no diesel combustível.



O diesel é classificado em óleo diesel A, B e BX. Considera-se óleo diesel A o combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzidos através de processos de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel. O óleo diesel B é o óleo diesel A que contém biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente. O óleo diesel BX é o óleo diesel A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%), quando autorizado o uso específico ou experimental conforme regulamentação da ANP (ANP, 2014).

Inicialmente, a quantidade obrigatória de biodiesel adicionado ao óleo diesel comercial foi estabelecida em 2% de volume (B2). Em 2008, a adição obrigatória passou a ser obrigatória em todo território nacional. Em 2010, o percentual aumentou para 5% (B5). Em 2014, o percentual aumentou para 7% (B7). Em 2017, o percentual obrigatório de biodiesel no diesel comercial aumentou para 8% (B8). Atualmente, o percentual obrigatório é de 10% (B10) (ANP, 2004; ANP, 2008; ANP, 2010; ANP, 2014; ANP, 2017).

O órgão responsável pela regulamentação do biodiesel no Brasil é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), vinculada ao Ministério de Minas e Energia (MME).

O biodiesel pode ser produzido por 4 rotas: mistura e uso direto de óleos crus, microemulsões, craqueamento térmico, esterificação e transesterificação. Há ainda o processo de produção por fluido supercrítico. A reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool na presença de um catalisador é o principal método de produção atual do biodiesel (SHAHBAZ *et al.*, 2011). Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool é adicionado para que ocorra o deslocamento (favorecimento) do equilíbrio para um dos lados da reação.

Apesar da capacidade de usar álcoois como propanol e butanol, as reações de transesterificação são normalmente realizadas com metanol ou etanol. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo, boas propriedades físico-químicas, alto rendimento e proporciona baixa viscosidade ao biodiesel gerado (SHAHBAZ *et al.*, 2011). Além disso, o metanol é mais polar e possui a cadeia molecular mais curta entre os demais álcoois (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*,

2013). Na são apresentadas algumas vantagens e desvantagens do uso do metanol e do etanol na produção do biodiesel.

Tabela 3.1. Vantagens e desvantagens do uso do metanol e do etanol na produção do biodiesel.

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor consumo de reagente (45% menor);</li> <li>• Maior reatividade;</li> <li>• Em mesmas condições operacionais e taxa de conversão, possui menor tempo de reação (menos da metade do tempo);</li> <li>• Menor consumo elétrico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É de origem fóssil;</li> <li>• É mais volátil e possui maior risco de incêndios;</li> <li>• É tóxico;</li> <li>• Seu uso e transporte são controlados pela Polícia Federal, pois é usado também para fabricação de drogas.</li> </ul>
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É de origem vegetal e 100% renovável;</li> <li>• A produção alcooleira no Brasil já está estabelecida;</li> <li>• O biodiesel originado tem maior índice de cetano e lubricidade;</li> <li>• Tem menor risco de incêndios;</li> <li>• Não é tóxico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dependendo do preço da matéria-prima que origina o álcool, os custos de produção do biodiesel podem ser muito maiores;</li> <li>• Apresenta dificuldade de separação devido sua afinidade com a glicerina e formação de mistura azeotropa com a água.</li> <li>• No Brasil duela com a produção de açúcar.</li> </ul>

Fonte: KUSS *et al.* (2015); POLEDNA (2016).

As principais variáveis que influenciam a transesterificação são: temperatura e tempo de reação, tipos e quantidades de ácidos graxos contidos no óleo, teor de água contido no óleo, tipo e quantidade de catalisador, razão molar de álcool no óleo, tipo e corrente química de álcool e intensidade da mistura (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013). Uma grande quantidade de calor e água favorece a hidrólise dos triglicerídeos, formando diglicerídeos e ácidos graxos livres (AGL) no óleo, prejudicando a reação de transesterificação (ATADASHI *et al.*, 2011). Na é mostrada a reação de hidrólise de um triglicerídeo.

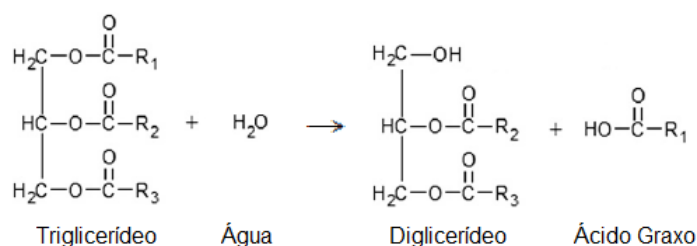


Figura 3.10. Hidrólise de triglicerídeo formando diglicerídeos e ácido graxo livre.

Fonte: adaptado de ATADASHI *et al.* (2011).

Um elevado teor de água também favorece a reação de saponificação, principalmente reação com catalisadores homogêneos básicos, que reduz o rendimento do biodiesel, dificulta a separação do glicerol do biodiesel, aumenta a viscosidade e permite a formação de emulsões (ATADASHI *et al.*, 2011; TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013). Na Figura 2.11 é apresentada a reação de saponificação usando o ácido oleico com KOH como catalisador.

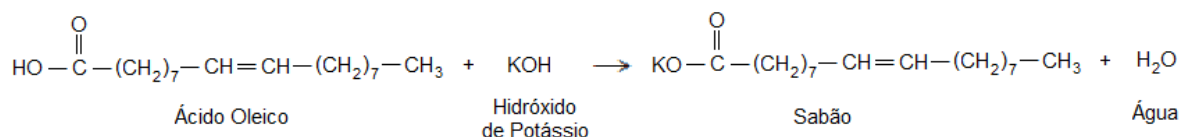


Figura 3.11. Reação de saponificação usando KOH como catalisador.  
 Fonte: adaptado de ATADASHI *et al.* (2011).

Os óleos vegetais e as gorduras animais são as principais fontes de matéria-prima na produção do biodiesel. Eles são constituídos de ésteres de glicerol e ácidos graxos (saturados e insaturados), chamados de glicerídeos ou triglicerídeos (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013). Na Figura 3.12, é mostrada as estruturas moleculares típicas de mono, di e triglicerídeo.

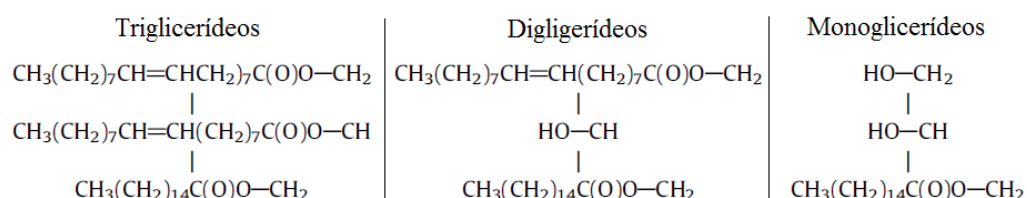


Figura 3.12. Estruturas típicas de mono, di e triglicerídeos.  
 Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

Os principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais são o esteárico, oleico, linolênico e palmítico (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013). Esses ácidos graxos possuem cadeias carbônicas longas constituídas por hidrocarbonetos como estrutura fundamental, com ligações simples e duplas. Na Tabela 3.2 são apresentadas as estruturas químicas de alguns dos principais ácidos graxos.

Tabela 3.2. Estrutura química dos principais ácidos graxos.

Ácido graxo	Estrutura	Sigla	Ester metílico
Palmítico	$R-(CH_2)_{14}-CH_3$	C16:0	Palmitato de metila
Esteárico	$R-(CH_2)_{16}-CH_3$	C18:0	Estearato de metila
Oleico	$R-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$	C18:1	Oleato de metila
Linoleico	$R-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$	C18:2	Linoleato de metila
Linolênico	$R-(CH_2)_7-(CH=CH-CH_2)_3-CH_3$	C18:3	Linolenato de metila

Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

Os principais óleos vegetais usados na produção do biodiesel são de palma, soja, canola, girassol, amendoim, algodão e outros. As gorduras animais utilizadas são a manteiga, banha, gordura de peixes, o sebo e etc. Também podem ser usados extratos de algas e microalgas e óleo residual de cozinha (MUHAMMAD *et al.*, 2015). Na Tabela 3.3 são apresentadas algumas matérias-primas convencionais e não convencionais na produção de biodiesel.

Tabela 3.3. Principais matérias-primas convencionais e não convencionais usadas na produção do biodiesel.

	Convencionais	Não convencionais
Soja	Mahua	Banha
Colza	Tilápia do Nilo	Sebo
Canola	Palma	Gordura de ave
Babassu	Ave	Óleo de peixe
Mostarda-da-abissínia	Semente de tabaco	Bactéria
Coco	Farelo de arroz	Algas e microalgas
Amendoim	Gergelim	Fungos
Cardo	Girassol	Látex
Algodão	Cevada	Quiabo
Abóbora	Milho	Pinhão manso
Jjoba	Óleo de cozinha usado	
Carmelina	Linhaça	
Oliva	Mostarda	

Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

Cada matéria-prima apresenta características próprias, de acordo com sua composição química. Na Tabela 3.4 são apresentadas algumas propriedades das principais matérias-primas usadas para produção do biodiesel.

Tabela 3.4. Propriedades de diferentes matérias-primas de produção de biodiesel.

Óleo	Espécie	AG	V	D	PF	PC	IA
Comestível	Soja	C16:0, C18:1, C18:2	32,9	0,91	254	39,6	0,2
	Colza	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	35,1	0,91	246	39,7	2,92
	Girassol	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	32,6	0,92	274	39,6	-
	Palma	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	39,6	0,92	267	-	0,1
	Amendoim	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C20:0, C22:0	22,72	0,90	271	39,8	3
	Milho	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	34,9	0,91	277	39,5	-
	Carmelina	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1, C20:3	-	0,91	-	42,2	0,76
	Canola	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	38,2	-	-	-	0,4
	Algodão	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	18,2	0,91	234	39,5	-
Não comestível	Abóbora	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	35,6	0,92	>230	39	0,55
	Pinhão manso	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2	29,4	0,92	225	38,5	28
	Sebo	C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2	-	0,92	-	40,05	-
	Tilápia-do-nylo	C16:0, C18:1, C20:5, C22:6	32,1	0,91	-	-	2,81
	Aves	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	-	0,90	-	39,4	-
Outros	Óleo residual de fritura	Depende	44,7	0,90	-	-	2,5
	Diesel	-	3,06	0,855	76	43,8	-

AG: composição de ácidos graxos (%); V: viscosidade (a 40°C), D: densidade (g cm<sup>-3</sup>); PF: Ponto de fulgor (°C); PC: poder calorífico (MJ kg<sup>-1</sup>); IA: índice de acidez (mg KOH g<sup>-1</sup>).

Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

O biodiesel apresenta propriedades físico-químicas próximas ao diesel, podendo ser usado diretamente em motores a diesel, sem que este precise de muitas modificações, ou misturados ao diesel. Já os óleos vegetais demonstram problemas quando adicionados diretamente em motores de ignição por compressão, pois tem alta viscosidade (11 a 17 vezes maior que o diesel) e a baixa volatilidade. Por não queimarem completamente, os óleos vegetais formam depósitos de carbono nos injetores de combustíveis de motores a diesel (ATADASHI *et al.*, 2011). A transesterificação consegue reduzir a viscosidade dos triglicerídeos e melhorar a qualidade do óleo (SHAHBAZ *et al.*, 2011).

Cada biodiesel produzido apresenta características da matéria-prima que lhe deu origem. Na Tabela 3.5 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do biodiesel produzido a partir dos principais óleos utilizados.

Tabela 3.5. Propriedades físico-químicas do biodiesel produzido de diferentes matérias-primas.

Fonte	V	PF	D	PCS	II	IA	NS
Soja	4,08	441	0,885	41,28	138,7	0,15	201
Colza	4,3-5,83	453	0,88-0,888	41,55	-	0,25-0,45	-
Girassol	4,9	439	0,88	41,33	142,7	0,24	200
Palma	4,42	434	0,86-0,9	41,24	60,07	0,08	207
Amendoim	4,42	443	0,883	41,32	67,45	-	200
Milho	3,39	427	0,88-0,89	41,14	120,3	-	202
Carmelina	6,12-7	-	0,882-0,888	-	152-157	0,08-0,52	-
Canola	3,53	-	0,88-0,9	-	103,8	-	182
Algodão	4,07	455	0,875	41,18	104,7	0,16	204
Abóbora	4,41	-	0,8837	-	115	0,48	202
Pinhão-manso	4,78	-	0,8636	-	108,4	0,496	202
Sebo	-	-	0,856	-	126	0,65	244,5
Tilápia-do-Nilo	-	-	-	-	88,1	1,4	-
Ave	-	-	0,867	-	130	0,25	251,23
Óleo residual de fritura	4-5,18	148	0,878-0,887	39,26-39,48	-	0,15	-

V: Viscosidade (a 40 °C); PF: Ponto Fulgor (°C); D: Densidade (g cm<sup>-3</sup>); PCS: Poder calorífico superior (MJ kg<sup>-1</sup>); II: Índice de iodo; IA: Índice de acidez (mg KOH g<sup>-1</sup>); SN: Número de saponificação.

Fonte: TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.* (2013).

Apesar das vantagens relacionadas ao uso, o biodiesel tem um preço elevado de produção, associado ao custo da matéria-prima, de 70 a 95% do custo total (MUHAMMAD *et al.*, 2015). Existem também despesas em relação a substâncias químicas utilizadas (catalisadores e reagentes) e aos processos (separação e purificação, por exemplo).

A presença de água é um dos grandes problemas durante a produção do biodiesel. Além disso, contaminantes como enxofre, glicerol e álcool residual também afetam a qualidade do produto. Logo, o biodiesel comercial produzido deve obedecer a alguns parâmetros de especificações contidos na legislação vigente. No Brasil, estas normas estão disponibilizadas através das resoluções da ANP. Na Tabela 3.6 são apresentados alguns desses parâmetros e os seus

respectivos métodos para análises, conforme o Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 da Resolução ANP nº 45 de 2014.

Tabela 3.6. Especificações do biodiesel conforme o Regulamento Técnico ANP nº 3/2014 da Resolução ANP nº 45 de 2014.

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT/NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica a 20°C	kg m <sup>-3</sup>	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	24	15995	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	10	15867	5453	EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio+Potássio, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio+Magnésio, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg kg <sup>-1</sup>	10	15553	4951	EN 14107 EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C		14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH g <sup>-1</sup>	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584	EN 14105
			15908		EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
			15908		
Monoglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Diglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Triglicerol, máx.	% massa	0,20	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Metano e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo	g 100 g <sup>-1</sup>	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxida. a 110°C, mín.	H	6	-	-	EN 14112
					EN 15751

Fonte: ANP (2014).

### 3.5.1 Produção do biodiesel

Em escala industrial e comercial, o biodiesel é produzido comumente pela rota da reação de transesterificação por catálise homogênea. A produção do biodiesel consiste em algumas etapas como preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação da camada de éster bruto da camada de glicerol, desidratação e recuperação do álcool, purificação do biodiesel e recuperação do glicerol (SALEH *et al.*, 2010; KUSS *et al.*, 2015).

A etapa de preparação da amostra tem como objetivo diminuir a acidez e umidade presentes na matéria-prima, por meio do processo de neutralização seguido da desumidificação e secagem (KUSS *et al.*, 2015).

Após a preparação da amostra é realizada a etapa de transesterificação. Nela acontece a reação entre a matéria-prima (óleo) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), normalmente em um aquecimento entre 40 a 80 °C (KUSS *et al.*, 2015).

Depois da transesterificação, duas fases são formadas e separadas por separações gravimétricas como decantação ou centrifugação. A fase pesada (mais densa) corresponde à glicerina enquanto a fase leve (menos densa) representa os ésteres produzidos. O excesso de álcool contido na glicerina e no biodiesel pode ser recuperado por destilação (ATADASHI *et al.*, 2011).

A glicerina é purificada por destilação a vácuo para remover impurezas oriundas da reação e da matéria-prima, resultando em um produto límpido e transparentes, conhecido como glicerina destilada. Inicialmente, nas primeiras produções de biodiesel, a glicerina obtida era descartada como rejeito. Contudo, devido ao seu valor financeiro, especialmente para a indústria farmacêutica, ela é purificada e separada para venda (KUSS *et al.*, 2015).

Ao final, o biodiesel é purificado por centrifugação e desumidificação, resultando no biocombustível final para comercialização e uso, desde que atenda as especificações das normas (KUSS *et al.*, 2015).



Na Figura 3.13 é apresentado um fluxograma de um processo de produção convencional de biodiesel através de transesterificação, usando um catalisador básico.

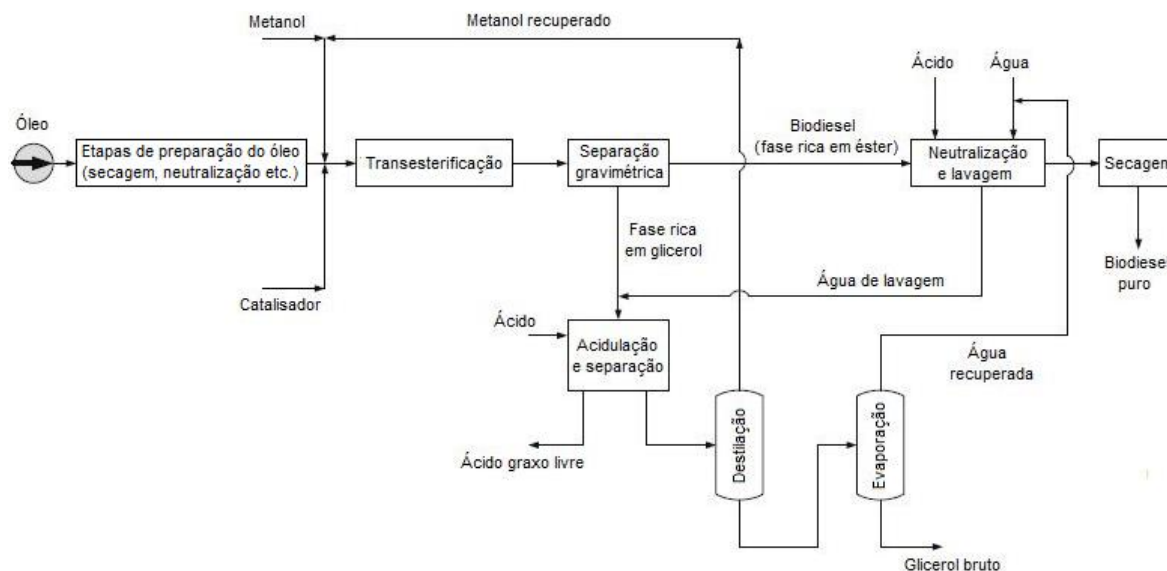


Figura 3.13. Processo de produção de biodiesel por transesterificação.  
Fonte: adaptado de SALEH *et al.* (2010).

Além do processo convencional de produção de biodiesel pela transesterificação por catálise homogênea básica, métodos menos utilizados como transesterificação enzimática, supercrítica, esterificação e hidroesterificação também podem ser empregados para a síntese de biodiesel (KUSS *et al.*, 2015).

A hidroesterificação é um processo integrado que combina as etapas de hidrólise seguida da esterificação. A hidroesterificação pode ocorrer pelos seguintes modos: hidroesterificação não catalítica (hidroesterificação sub/supercrítica e esterificação); hidroesterificação enzimática/química; e hidroesterificação enzimática. A hidroesterificação permite o uso de matérias primas de segunda geração que contêm elevadas percentagens de AGL e água, como gordura animal, óleos não essenciais e óleo residual de cozinha. Além disso, este processo consegue formar um glicerol mais puro, sem interação com o álcool (POURZOLFAGHAR *et al.*, 2016).

Na hidroesterificação, os triglicerídeos sofrem uma hidrólise gerando ácidos graxos e glicerol. Os ácidos graxos gerados passam por uma esterificação na

presença de álcool e um catalisador. A hidrólise em meio ácido ajuda na completa transformação dos triglicerídeos existentes em óleos de baixa acidez em ácidos graxos livres para formar o biodiesel. Além do biocombustível de interesse, a esterificação dos AGL também gera água e esta pode ser separada e reutilizada para a hidrólise (ARCEO, 2012; KUSS *et al.*, 2015).

Pesquisas têm reportado que a hidroesterificação que ocorre em duas etapas reacionais proporciona resultados melhores, pois precisa de temperatura menor de reação, menor quantidade de álcool e catalisador, atinge de uma elevada taxa de conversão (até 30% a mais), possui baixo custo com equipamentos, baixa geração de resíduo e melhor recuperação do catalisador (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013). Na Figura 2.14 é apresentado o fluxograma simplificado de um processo típico de hidroesterificação.

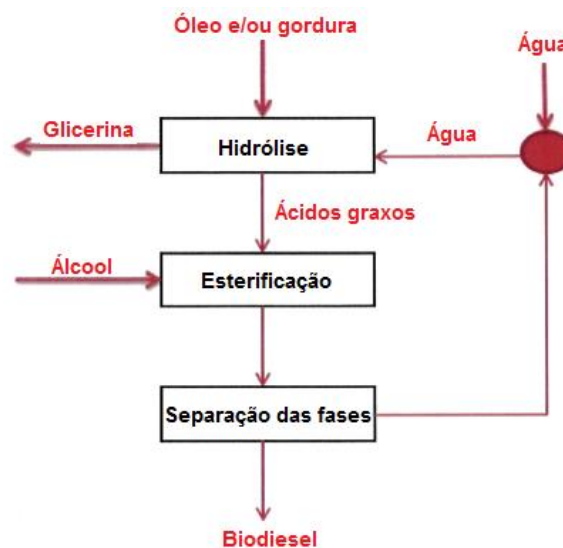


Figura 3.14. Fluxograma simplificado de hidroesterificação.  
Fonte: adaptado de KUSS *et al.* (2011).

A transesterificação supercrítica consiste na reação não catalítica de óleos vegetais com um álcool em condições supercríticas (extremas) de temperatura e pressão. Devido a não necessidade de uso de catalisadores, este processo possui vantagens como: eliminação da necessidade de separação do catalisador; ausência de geração de produtos de saponificação e, com isso, maior sustentabilidade ambiental do processo; e não necessidade de realizar o pré-

tratamento do óleo para eliminar (reduzir) a umidade e os AGL (ANDREO-MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

Além disso, o rendimento e a velocidade de reação do processo de transesterificação supercrítica são considerados elevados e as etapas de separação envolvem somente a separação entre o biodiesel e a glicerina, por separação gravimétrica (decantação), e a remoção do excesso de álcool, reduzindo assim o custo de produção do biocombustível. Entretanto, devido às condições elevadas de temperatura e pressão, os custos dos equipamentos ainda são elevados (ANDREO-MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

### **3.5.2 Purificação do biodiesel**

Após a transesterificação por catálise homogênea, o produto e glicerol devem ser refinados, separados e as impurezas removidas. São considerados impurezas glicerol livre, álcool não reagido, resíduo do catalisador, AGL, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos que não reagiram, água e, nos casos de uso de catalisadores básicos, sabão. Para 1 L de biodiesel produzido, aproximadamente 10 L de águas residuais são geradas (SALEH *et al.*, 2010).

Os principais métodos de purificação do biodiesel são a lavagem com água (úmida), lavagem a seco e extração por membranas. O álcool residual é neutralizado e/ou evaporado, enquanto as demais impurezas são removidas por lavagem com água. A neutralização é realizada para neutralizar o catalisador e romper a ligação do sabão. A destilação e a evaporação são feitas para remover o excesso do álcool e evitar sua perda nas águas residuais. A lavagem do biodiesel com água serve para dissolver as impurezas. Ela é realizada várias vezes até que a fase aquosa se torne clara (SHAHBAZ *et al.*, 2011).

A lavagem com água apresenta algumas desvantagens como geração de águas residuais, gasto com grande quantidade de água e perda de produto retido na fase aquosa. Também forma emulsões quando a matéria-prima é óleo residual de cozinha ou outras fontes que possuam alto teor de ácidos graxos livres, devido à formação de sabão (SHAHBAZ *et al.*, 2011).

A lavagem a seco consiste na substituição da água (usada na lavagem úmida) com um pó de silicato de magnésio ou uma resina de troca iônica para remover as impurezas, não gerando águas residuais ao fim do processo. Contudo, os custos do pó e das resinas são elevados e em alguns casos o biodiesel purificado não consegue atender as especificações. A extração por membrana tem como desvantagem o alto custo (SHAHBAZ *et al.*, 2011).

Devido à diferença entre as densidades do biodiesel ( $880 \text{ kg m}^{-3}$ ) e glicerol ( $1050 \text{ kg m}^{-3}$ ), esses podem ser separados por técnicas gravimétricas como decantação e centrifugação (FAUZI & AMIN, 2012).

### 3.6 Catálise do Biodiesel

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reação é aumentada pela presença de um catalisador, diminuindo o tempo de reação. O processo pode ser classificado em relação ao contato e existência de fases dos reagentes em homogêneo (reagentes nas mesmas fases) ou heterogêneo (reagentes em fases diferentes). Na Tabela 3.7 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens de cada uma delas.

Tabela 3.7. Principais vantagens e desvantagens dos tipos de catálise.

Catálise	Vantagens	Desvantagens
Homogênea	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equações simplificadas;</li> <li>• Alta atividade catalítica;</li> <li>• Alta relatividade.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dificuldade de separação e recuperação do catalisador.</li> </ul>
Heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil separação e recuperação do catalisador;</li> <li>• Permite o processo simultâneo de esterificação e transesterificação;</li> <li>• Menor consumo do catalisador;</li> <li>• Possibilidade de regeneração e reuso do catalisador;</li> <li>• Maior rendimento pela relação biodiesel/catalisador.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Equações complexas;</li> <li>• Formação de 3 fases (catalisador, óleo e álcool), causando problemas na transferência de massa;</li> <li>• Podem contaminar o produtor pela liberação de substâncias contidas nos sítios ativos;</li> <li>• Necessidade de solventes ou suporte catalítico;</li> <li>• Condições operacionais severas: elevada temperatura (<math>220\text{-}240 \text{ }^\circ\text{C}</math>) e pressão (<math>40\text{-}60 \text{ bar}</math>).</li> </ul>

Fonte: TALEBIAN-KIAKALAIIEH *et al.* (2013); OMAR & AMIN (2011); FAUZI & AMIN (2012).

Na catálise homogênea, são necessárias cerca de 88 toneladas de NaOH para produzir 8000 toneladas de biodiesel, enquanto na catálise heterogênea aproximadamente 5,7 toneladas de um catalisador sólido suportado por MgO pode gerar 100.000 toneladas de biodiesel (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013; OMAR & AMIN, 2011).

Atualmente na produção do biodiesel, o catalisador mais usado industrialmente é o NaOH, devido ao seu menor custo e alto rendimento (KUSS *et al.*, 2015). Contudo, o KOH também é muito empregado, pois torna a reação mais rápida, porém seu preço é significativamente superior quando comparado ao NaOH (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013).

### **3.6.1 Catálise homogênea**

A catálise homogênea usa um catalisador na mesma fase que os reagentes, normalmente na fase líquida. Os catalisadores básicos e homogêneos são preferencialmente os mais usados, devido à alta taxa de rendimento na reação e menor preço em comparação aos demais (FAUZI & AMIN, 2012). Além disso, a superfície de contato entre o catalisador, óleo (ou gordura) e o álcool é maior na catálise homogênea em comparação a heterogênea, pois todos os constituintes da mistura reação estão na mesma fase.

Os catalisadores homogêneos mais utilizados podem ser do tipo ácido ou básico. Os catalisadores ácidos mais comuns são:  $H_2SO_4$ , HCl e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), enquanto os básicos são NaOH, KOH, metóxido de sódio ( $CH_3ONa$ ) e metóxido de potássio ( $KOCH_3$ ) (ZHANG *et al.*, 2016). Na Tabela 3.8 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens em relação aos catalisadores homogêneos ácidos e básicos.

Tabela 3.8. Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores homogêneos ácidos e básicos.

Catalisadores	Vantagens	Desvantagens
Ácidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Podem ser usados em óleos com elevados teores de água e AGL (óleo residual de fritura, por exemplo);</li> <li>• Eliminam a etapa de pré-tratamento do óleo;</li> <li>• Podem ser usados em processos simultâneos de esterificação e transesterificação;</li> <li>• Desempenham o papel de solvente na esterificação-transesterificação;</li> <li>• Operam em condições de reações brandas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumentam a viscosidade;</li> <li>• Têm menor velocidade de reação e maior tempo de reação;</li> <li>• Possuem menor rendimento;</li> <li>• Apresentam maior custo;</li> <li>• Promovem corrosão no equipamento;</li> <li>• Dificultam a separação do glicerol.</li> </ul>
Básicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possuem maior rendimento (&gt;98%);</li> <li>• Apresentam menor custo e são mais disponíveis;</li> <li>• Têm maior velocidade de reação (4000 vezes maior que os ácidos) e menor tempo de reação;</li> <li>• Usados em temperatura de reação moderada (40 a 80°C) e pressão ambiente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formam de sabão;</li> <li>• Geram de emulsões e águas residuais;</li> <li>• São altamente sensíveis a água;</li> <li>• Absorvem umidade e formam água com o álcool;</li> <li>• Necessitam de uma etapa anterior de pré-tratamento do óleo;</li> <li>• Limitam-se a óleo com teor de AGL &lt; 0,5% e com índice de acidez (IA) &lt; 1 mg KOH g<sup>-1</sup>;</li> <li>• Não podem ser usados diretamente na esterificação.</li> </ul>

Fonte: ELSHEIKH (2013); KUSS *et al.* (2015); SHAHBAZ *et al.* (2011); TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013); MUHAMMAD *et al.* (2015); ATADASHI *et al.* (2011).

O mecanismo de atuação na catálise homogênea básica consiste em 4 principais etapas. Inicialmente ocorre a formação do íon alcóxido, que então atua como um nucleófilo. O catalisador é reformado no final da reação. Na Figura 3.15 é apresentado o mecanismo de reação de um catalisador alcalino homogêneo e, cada etapa na transesterificação.

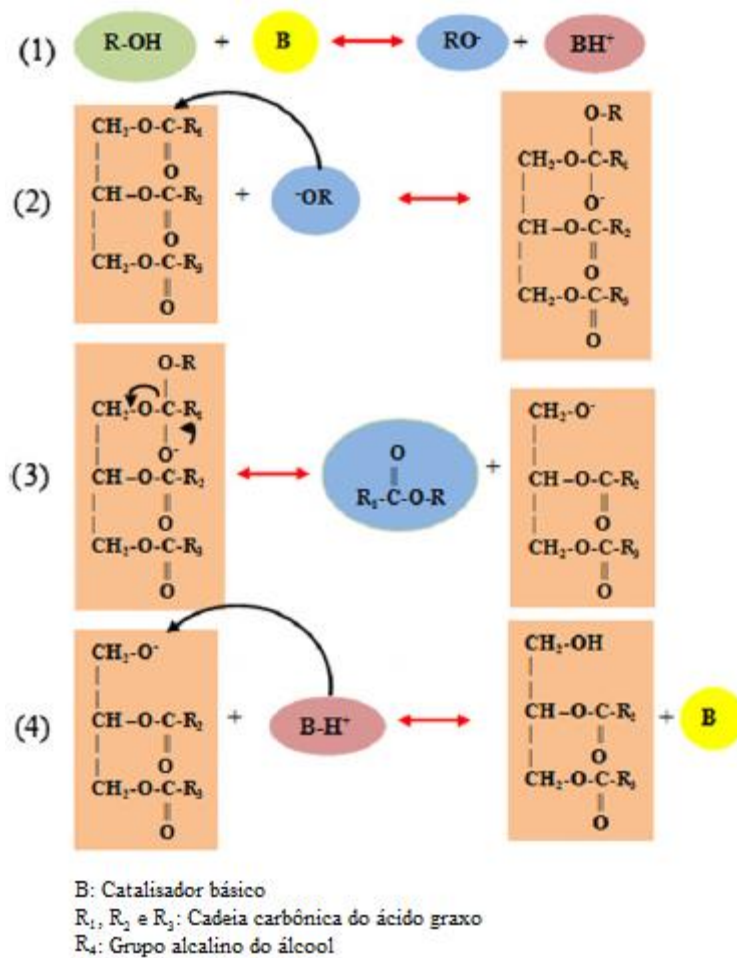


Figura 3.15. Mecanismo de reação em um catalisador básico homogêneo.  
 Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.* (2013).

A catálise ácida possui 3 etapas, apesar de apresentar uma rota indireta, e forma um eletrófilo. Inicialmente, ocorre a protonação do grupo carbonila, ficando o carbono instável com cinco ligações, seguido do ataque nucleofílico do álcool, produzindo um intermediário tetraédrico. Depois, acontece a migração de prótons e quebra desse intermediário, que omitirá o glicerol para criar um novo éster e reformar o catalisador (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013). Na Figura 3.16 é mostrado o mecanismo de reação de transesterificação usando um catalisador homogêneo ácido.

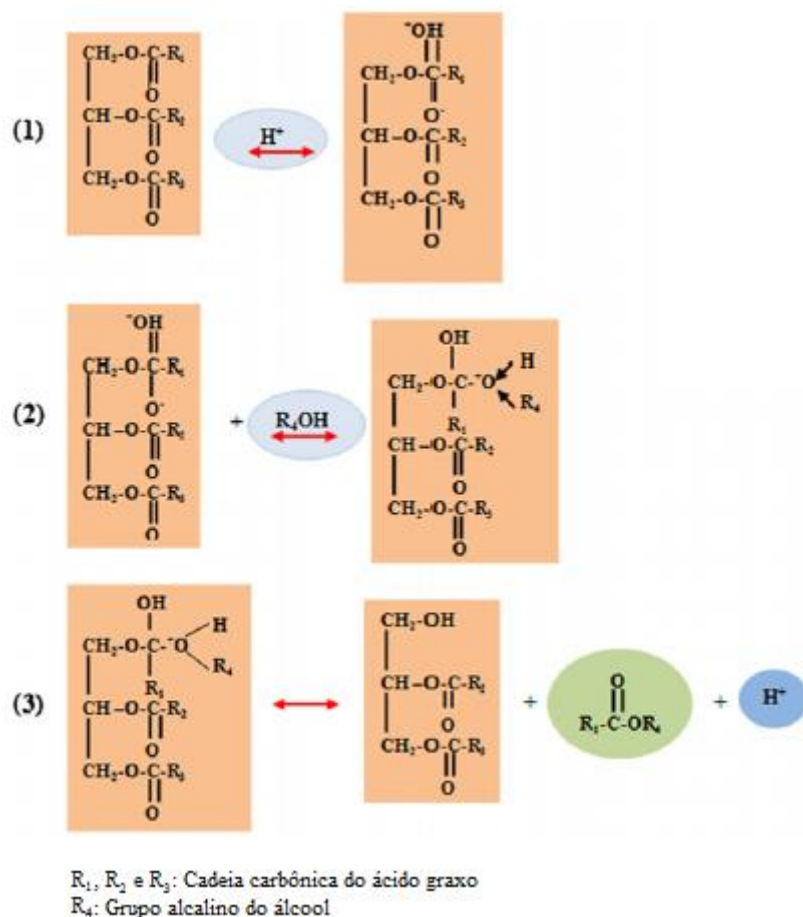


Figura 3.16. Mecanismo de reação de transesterificação com catalisador homogêneo ácido.  
 Fonte: adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

Ácidos homogêneos de Lewis como cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ) e cloreto de ferro ( $FeCl_3$ ) e excesso de metanol, em altas temperaturas, resultam em elevadas conversões de ésteres quando a matéria prima (óleo) é refinada (ATADASHI *et al.*, 2011).

### 3.6.2 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea consiste em uma reação que ocorre em duas fases diferentes, geralmente sólido-líquido. Normalmente, o catalisador utilizado é um sólido, enquanto que os demais reagentes são líquidos. Um catalisador sólido deve apresentar algumas características que potencializem sua atividade, dentre elas: um grande sistema interligado de poros, uma concentração média a alta de



sítios ácidos fortes, superfície hidrofóbica e a capacidade de regular a hidrofobicidade da superfície para prevenir o processo de desativação (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Os principais catalisadores heterogêneos são resinas de troca iônica, óxidos sulfatados, catalisadores básicos como óxidos de metal de transição e derivados, óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e derivados, óxidos de metais mistos, catalisadores a base de resíduos, a base de carbono, a base de grupos de boro e a base de enzimas (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Os catalisadores heterogêneos também apresentam catalisadores ácidos e básicos. Alguns catalisadores sólidos ácidos heterogêneos são compostos de óxidos de silício (SiO<sub>2</sub>), óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxidos de zinco (ZnO), óxidos de estanho (SnO<sub>2</sub>) e óxidos de zircônio (ZrO<sub>2</sub>). Os catalisadores heterogêneos sólidos básicos são compostos de principalmente de óxidos de cálcio (CaO) (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013). Na Tabela 3.9 são apresentadas as principais vantagens e desvantagens dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos.

Tabela 3.9. Principais vantagens e desvantagens dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos.

Catalisadores	Vantagens	Desvantagens
Ácidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• São insensíveis aos AGL;</li> <li>• São usados em reações simultâneas de esterificação e transesterificação;</li> <li>• Apresentam alto rendimento;</li> <li>• Possuem baixo consumo;</li> <li>• São ecologicamente corretos;</li> <li>• Eliminam ou diminuem a corrosão;</li> <li>• Não necessitam de lavagem do produto com água;</li> <li>• Não geram águas residuais;</li> <li>• Têm custo de equipamento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possuem elevados custos dos processos de síntese;</li> <li>• Têm menor velocidade de reação e maior tempo de reação;</li> <li>• Apresentam condições elevadas de temperatura e razão molar.</li> </ul>
Básicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apresentam menor custo;</li> <li>• Possuem alto rendimento;</li> <li>• Apresentam maior velocidade de reação e menor tempo de reação;</li> <li>• São usados em condições de reação mais branda (menor consumo energético).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limitam-se para o uso de óleo residual de fritura;</li> <li>• São sensíveis a óleos com elevados teores de água e AGL.</li> </ul>

Fonte: TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.* (2013).

### 3.6.2.1 Catálise enzimática

A catálise enzimática é uma catálise heterogênea utilizando enzimas como catalisador. Normalmente, são usadas lipases imobilizadas. O melhor método de imobilização é a adsorção física, apesar do método por aprisionamento ser mais estável, pois é atóxico, de baixo custo e capaz de reter a atividade e de regenerar a enzima. As principais vantagens são a não formação de subprodutos, fácil remoção e reutilização do catalisador sem etapa de separação, além de operar em baixa temperatura. Elas podem ser usadas muitas vezes sem perda de sua atividade. As desvantagens estão no elevado custo da enzima e elas tornam a reação mais lenta em comparação aos catalisadores básicos (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013; SHAHBAZ *et al.*, 2011).

As principais lipases usadas são a *Rhizopus oryzae*, *Candida rugosa*, *Aspergillus niger*, *Burkholderia*, *Cepacia*, *Rhizomucormiehei* e *Thermomyces lanuginosus*, sendo a *Pseudomonas cepacia* aquela que possui maior facilidade de uso e rendimento, sem ajuste de pH (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Fatores como número de ciclos, tipo de álcool, razão com o óleo, tipo de lipase, quantidade de água, temperatura e pH, influenciam de forma significativa no rendimento final do biodiesel. Uma grande quantidade de água diminui a atividade catalítica, mas uma quantidade mínima é necessária (entre 0,1% a 20%). Inicialmente, o aumento da temperatura eleva a taxa de reação. Porém, após certo tempo ou em temperaturas muito elevadas, a transferência de massa é limitada e a taxa de reação e eficiência do processo diminui (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

O substrato natural de lipases são triacilgliceróis. Contudo, a natureza globular da proteína faz com que a lipase se torne espontaneamente solúvel em soluções aquosas. O uso de metanol pode inibir às enzimas imobilizadas, diminuindo o rendimento da reação (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

O uso de lipases em reação pseudo-homogênea pode causar problemas tecnológicos como contaminação do produto com resíduos da atividade catalítica, e comercial como uso da enzima em reator de passagem única. Porém, com a imobilização, a lipase se torna uma fase independente, reduzindo os problemas. A

imobilização forma uma molécula de lipase protegida e aumenta a temperatura, desde que não desative a enzima, tornando a reação mais rápida (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

### **3.6.2.2 Catalisadores heterogêneos não enzimáticos**

Existem também catalisadores heterogêneos não enzimáticos como  $ZrO_2$ , compostos contendo sulfato ( $SO_4$ ) e zeólitas. Estes apresentam vantagens como baixa corrosão, são ambientalmente corretos e reduzem a saponificação mesmo em óleos de baixa qualidade, como é o caso do óleo residual de cozinha. Contudo, a reação necessita de temperatura acima de 200 °C, pressão de 50 bar, razão de álcool e óleo de 6:1 e 3% de catalisador em peso para atingir a eficiência máxima (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

## **3.7 Produção não catalítica de biodiesel**

O biodiesel também pode ser produzido sem a presença de catalisadores, usando o método supercrítico. Este procedimento não é viável em larga escala, pois necessita de alta temperatura e pressão para a produção. Normalmente, quanto maior a temperatura e/ou pressão, maior a eficiência do processo (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

As principais vantagens do método supercrítico são: ácidos graxos livres e glicerídeos reagem a taxas equivalentes, os problemas de difusão são eliminados pela fase homogênea, é tolerante a elevado teor de água na matéria-prima, não há etapa de eliminação do catalisador, a razão molar de metanol e óleo pode ocasionar maior conversão em menor tempo de reação. Entretanto, apresenta desvantagens como necessidade de alta temperatura (350 a 400 °C), pressão (25 a 40 MPa) e o metanol que não reage é evaporado e sua razão molar com o óleo é alta, tornando este método de obtenção ainda inviável economicamente (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013)./

O uso de co-solventes como CO<sub>2</sub> e n-hexano também são usados na produção do biodiesel. Devido à imiscibilidade da água e do óleo e à polaridade de cada substância, o solvente (hexano) é adicionado para melhorar a mistura. O CO<sub>2</sub> é um solvente adequado para moléculas orgânicas moderadas e pequenas, devido ao baixo custo e disponibilidade (TALEBIAN-KIAKALAIEH *et al.*, 2013).

Na Tabela 3.10 é apresentada uma comparação entre os métodos de produção catalíticos (convencionais) e não catalítico do biodiesel.

Tabela 3.10. Comparação entre os métodos de produção do biodiesel.

Fator	Método			
	Catálise hom. Básica	Catálise hom. Ácida	Catálise enzimática	Supercrítico
TR (°C)	• 60-70	• 55-80	• 30-40	• 239-385
ÁGL	• Produtos saponificados	• Ésteres	• Ésteres metílicos	• Ésteres
PDA	• Interferência com a reação	• Interferência com a reação	• Sem influência	• -
Rend	• Normal	• Normal	• Alto	• Bom
RDG	• Difícil	• Difícil	• Fácil	• -
PB	• Lavagem repetida	• Lavagem repetida	• Sem lavagem	• -
CPC	• Barato	• Barato	• Relativamente caro	• Médio

TR: Temperatura de reação; ÁGL: Ácidos graxos livres; PDA: Presença de água; Rend: Rendimento; RDG: Recuperação do glicerol; PB: Purificação do biodiesel; CPC: Custo de produção do catalisador.

Fonte: adaptado de ATADASHI *et al.* (2011).

### 3.8 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LI) são sais fundidos e estáveis na forma líquida, em temperaturas abaixo de 100 °C, não voláteis, composto de cátions e ânions, usados como solventes e/ou catalisadores em reações (GUO *et al.*, 2011). São considerados solventes e catalisadores “verdes” (ambientalmente correto) usados em processos de síntese, catálise, separação e procedimentos eletroquímicos, devido as suas propriedades físicas e químicas ajustáveis (ZHANG *et al.*, 2009).

Os LI's apresentam propriedades interessantes como baixa volatilidade (baixa pressão de vapor) e viscosidade, alta condutividade, excelente resistência química e térmica. Também possuem forte capacidade de dissolução, potencial

recuperabilidade e possibilidades de mudanças de design na estrutura molecular, possibilitando diferentes combinações de cátions e ânions (LIANG, 2013; OLKIEWICZ *et al.*, 2015). Os LI's conseguem dissolver seletivamente materiais orgânicos, inorgânicos e organometálicos, devido a sua alta polaridade, e ainda podem ser miscíveis ou não em água e solventes orgânicos, podendo ser usados para aplicações específicas (HAYYAN *et al.*, 2010).

Os LI's podem atuar como catalisadores e/ou solventes, tanto na catálise homogênea quanto heterogênea e enzimática. Também agem como suportes catalíticos e na extração de lipídios durante a síntese do biodiesel (CALDAS *et al.*, 2016; FAUZI & AMIN, 2012). Os LI's ácidos são os mais aplicados na síntese de biodiesel (ZHANG *et al.*, 2016).

Além disso, os líquidos iônicos apresentam vantagens como elevada atividade catalítica, excelente estabilidade (química e térmica), possibilidade de reuso ao fim da reação e são ambientalmente corretos quando comparados aos catalisadores convencionais (FAUZI & AMIN, 2012) Em comparação aos catalisadores e solventes convencionais, os LI's são menos corrosivos, recicláveis, úteis para processos contínuos, melhoram a separação e purificação do biodiesel e do glicerol, e apresentam maior seletividade e rendimento nas reações (MUHAMMAD *et al.*, 2015).

As diferentes combinações de cátions e ânions permitem a formação de inúmeros líquidos iônicos, cada um com propriedades físico-químicas diferentes e aplicações específicas. Na Figura 3.17 são apresentados alguns dos principais cátions usados para a síntese dos LI's.

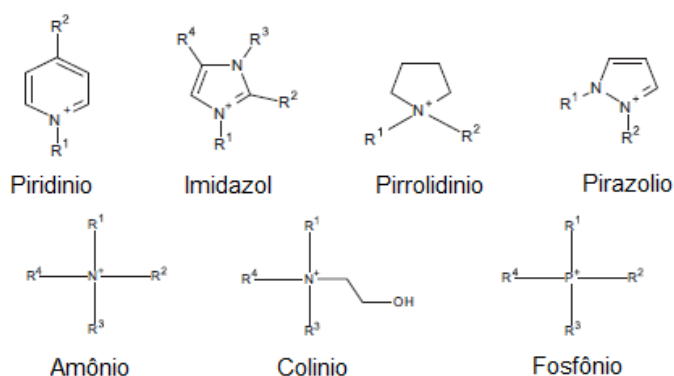


Figura 3.17. Principais cátions usados na produção de líquidos iônicos.  
Fonte: adaptado de FAUZI & AMIN (2012).

Na Figura 3.18 são apresentados alguns dos principais ânions utilizados na produção dos LI's.

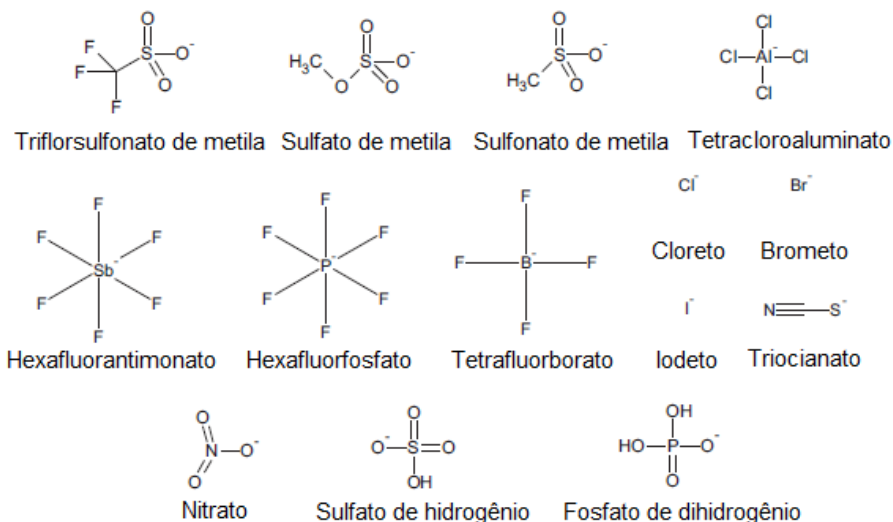


Figura 3.18. Principais ânions usados na síntese de líquidos iônicos.  
Fonte: adaptado de FAUZI & AMIN (2012).

Os principais métodos de caracterização dos LI's são a espectroscopia em infravermelho (*infrared spectroscopy* – IR), ressonância magnética nuclear (*nuclear magnetic resonance* – NMR), análise termogravimétrica (*thermogravimetry analysis* – TGA ou TG) e espectrometria de massa de ionização por eletropulverização (*electrospray ionization mass spectrometry* – ESI-MS).

### 3.8.1 Utilização de líquidos iônicos na produção de biodiesel

Nos últimos anos, devido suas propriedades catalíticas, solvatática e outras, os líquidos iônicos têm sido estudados como catalisadores, solventes em transesterificações catalisadas por enzimas, suporte catalíticos e outras funções relacionadas à produção de biodiesel. Entre essas aplicações, o uso de líquidos iônicos como catalisadores têm sido mostrados promissor. Atuando como catalisador, a catálise de produção de biodiesel é considerada homogênea, pois todos os componentes da mistura reacional estão na mesma fase (líquida).

Nestes casos, os líquidos iônicos são usados principalmente em reações de esterificação e/ou transesterificação.

Assim, recentemente, diversos estudos acadêmicos têm sido realizados avaliando a utilização dos líquidos iônicos como catalisadores homogêneos. Liang *et al.* (2010) estudaram o uso do líquido iônico dication bis-(3-methyl-1-imidazolium) como catalisador na transesterificação do óleo de algodão, obtendo uma conversão em biodiesel de aproximadamente 98,5%, nas seguintes condições ótimas: temperatura de 55 °C, razão de óleo:álcool de 1:12 e dosagem de catalisador (líquido iônico) de 0,4%, conseguindo reutilizar o líquido iônico até 7 vezes, obtendo-se um teor de 96,2% de ésteres metílicos (LIANG *et al.*, 2010).

Man *et al.* (2013) avaliaram o uso do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamina ( $\text{Et}_3\text{NH}\text{SO}_4$ ) na etapa prévia de esterificação do óleo de palma bruto, seguido da transesterificação dos ácidos graxo livres usando KOH, obtendo-se um teor de ésteres metílicos próximo de 82,1%, nas seguintes condições otimizadas: temperatura de 170 °C, razão de óleo:álcool de 1:15 e quantidade de catalisador de 5,2% (m/m) (MAN *et al.*, 2013).

Fan *et al.* (2013) estudaram a eficiência do líquido iônico hidróxido de colina (ChOH) na transesterificação do óleo de soja, utilizando metanol como álcool, atingindo um rendimento de 95,0%.

Ullah *et al.* (2015) avaliaram o uso do líquido iônico hidrogenossulfato de 1-butil-3metilimidazolio ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]) na etapa de esterificação de óleo residual de palma e posteriormente na transesterificação usando KOH, obtendo uma conversão de 95,65%.

Na Tabela 3.11 são apresentados alguns outros trabalhos usando líquidos iônicos como catalisador na produção do biodiesel, usando metanol como álcool.

Tabela 3.11. Comparação de trabalhos usando LI como catalisador na produção de biodiesel.

Catalisador	Fonte	TR	TDR	RAO	Rend	Referência
[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]-FeCl <sub>3</sub>	Óleo de pinhão manso	5	120	2:1	99,7	GUO <i>et al.</i> (2011)
1,1,3,3-trimetil-2-octil-guanidina hidróxido (IL3)	Óleo de soja	4	55	15:1	97,2	ZHANG <i>et al.</i> (2016)
[C <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> HMIM][H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Óleo de Tunge	6	150	17:1	97,7	ZHOU <i>et al.</i> (2011)
[BMIM][OH]	Trioleína	8	120	9:1	87,2	ZHOU <i>et al.</i> (2012)
ChCl.ZnCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Óleo de palma	4	65	15:1	92,0	ISAHAK <i>et al.</i> (2011)
[Et <sub>3</sub> NH][Cl]-AlCl <sub>3</sub>	Óleo de soja	9	70	12:1	98,5	LIANG <i>et al.</i> (2009)
[MINC <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H][SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ]	Lodo de esgoto	5	100	10:1	90,0	OLKIEWICZ <i>et al.</i> (2016)

TR: Tempo de reação (h); TDR: Temperatura de reação (°C); RAO: razão de álcool no óleo; Rend: Rendimento (%).



### 3.9 Considerações finais

A principal rota de produção mundial e nacional de biodiesel consiste da transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores convencionais homogêneos como NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e heterogêneos como óxido metálicos e enzimas.

Devido à necessidade jurídica, sócio-econômica e ambiental, a produção nacional de biodiesel tende a aumentar nos próximos anos. No âmbito jurídico é previsto por lei que o percentual obrigatório de biodiesel no diesel combustível seja aumentado com o passar dos anos, sendo atualmente 10% (B10), com previsão de aumento para 20% (B20) até 2030. No caráter sócio-econômico, o aumento da demanda energética (devido ao aumento populacional e industrial) proporcionará maior demanda de biocombustíveis (entre eles o biodiesel) e, conseqüentemente, maior demanda de matéria prima, principalmente óleos vegetais (especialmente óleo de soja) e gordura animal (principalmente sebo bovino), sendo necessário então mais e maiores áreas rurais para plantações de oleaginosas e criação de bovinos, gerando empregos e renda no campo, movimentando a economia nos setores primário e secundário. No âmbito ambiental, existe a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energias renováveis e mais limpas (como biocombustíveis, por exemplo), gerando acordos mundiais com objetivo de reduzir a emissão de gases do efeito estufa, sendo o biodiesel um dos principais biocombustíveis a serem utilizados.

No Brasil, mais de 80% do biodiesel nacional é produzido a partir do óleo de soja e sebo bovino, sendo em grande parte utilizando NaOH como catalisador. Contudo, catalisados convencionais homogêneos como NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e heterogêneos como enzima e óxido metálicos possuem um custo elevado de obtenção, geram elevados volumes de águas residuais, não conseguem ser reutilizados, necessitam de condições extremas (elevadas temperaturas e pressões) para obter altas taxas de conversão de biodiesel e conseqüentemente alta demanda energética, podem gerar subprodutos como sabão, causam problemas de corrosão e dificultam o processo de separação entre os componentes finais.

Desta forma, há a necessidade de estudo de novas tecnologias de obtenção de biodiesel e modificações nos processos existentes, sendo uma delas a substituição dos catalisadores convencionais utilizados atualmente. Assim, os líquidos iônicos possuem um potencial de uso no processo de produção de biodiesel, podendo atuar como catalisador em reações homogêneas e heterogêneas, solvente, suporte catalítico e na extração dos lipídios. Isto é possível devido suas habilidades únicas em comparação com os catalisadores homogêneos (como NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e heterogêneos (como enzimas), como possibilidade de rearranjo de cátions e ânions, possibilidade de reuso, elevada estabilidade (térmica e química), sem geração de águas residuais e menor (ou quase nula) agressividade ao meio ambiente, além de condições amenas de utilização para produção de biodiesel.

Na catálise homogênea, alguns relatos da literatura tem demonstrado que líquidos iônicos como hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]PF<sub>6</sub>), hidrogenosulfato de 1-metil-3-(3-sulfopropil)-imidazólio ([C<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>HMIM][HSO<sub>4</sub>]) e cloreto férrico metano sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]-FeCl<sub>3</sub>) apresentaram potencial uso como catalisadores, obtendo-se elevadas taxas de conversão de óleos vegetais em biodiesel. Contudo, líquidos iônicos como hidrogenosulfato de trietilamina ([Et<sub>3</sub>NH]HSO<sub>4</sub>), hidrogenofosfato de trietilamina ([Et<sub>3</sub>NH]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), tetrafluorborato de sódio 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIMNa][BF<sub>4</sub>]) e outros ainda não foram avaliados profundamente em catálises homogêneas na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel. Assim, verifica-se uma oportunidade de estudo destes e outros líquidos iônicos atuando como catalisadores homogêneos na obtenção de ésteres metílicos de elevados teores.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Recebimento e preparação da matéria-prima

Utilizou-se óleo de soja refinado comercial adquirido em estabelecimento comercial (supermercado) como matéria prima para produção dos ésteres metílicos. Os reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos e na produção do biodiesel foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich, com teor de pureza  $\geq 98\%$  grau HPLC.

Os experimentos foram realizados em triplicata, no laboratório de processos biotecnológicos e de separação, laboratório de controle de poluição e laboratório de central analítica, situados no prédio do Curso de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências Exatas e Engenharias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus de Toledo - PR.

Na Figura 4.1 é apresentado um fluxograma contendo as etapas metodológicas que foram realizadas.

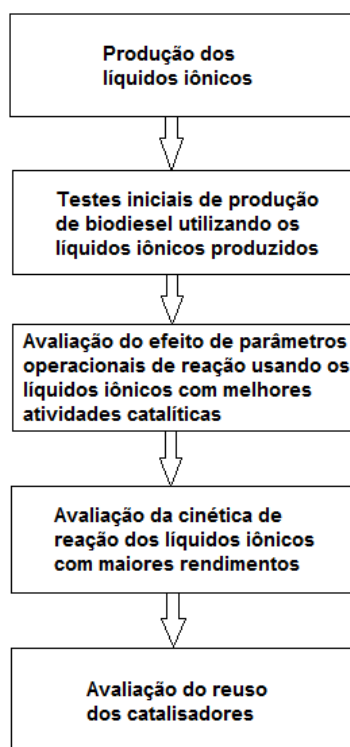


Figura 4.1. Fluxograma contendo as etapas metodológicas realizadas

## 4.2 Síntese dos líquidos iônicos

Foram sintetizados os líquidos iônicos hidrogenossulfato de trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ ), hidrogenofosfato de trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{H}_2\text{PO}_4$ ), tetrafluorborato de sódio e trietilamina  $[\text{Et}_3\text{NNa}]\text{BF}_4$ , cloreto de alumínio trietilamina  $(\text{Et}_3\text{NH})\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , tetrafluorborato de sódio 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{BMIMNa}]\text{BF}_4$ ), metil sulfonato de n-metil-2-pirrolidona ( $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ ) e hidróxido de colina ( $\text{ChOH}$ ) de acordo com metodologias adaptadas na literatura.

Os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$  e  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{H}_2\text{PO}_4$  foram sintetizados adaptando metodologias descritas por Wang *et al.* (2006). O líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NNa}]\text{BF}_4$  também foi sintetizado a partir de modificações do procedimento experimental apresentado por Wang *et al.* (2006), substituindo o ácido tetrafluorbórico ( $\text{HBF}_4$ ) pelo tetrafluorborato de sódio ( $\text{NaBF}_4$ ).

Para isso, 1 mol de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) foi adicionado lentamente e gota a gota em 1 mol de trietilamina ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) contido em um balão de fundo chato de 250 mL, acoplado em um sistema de refluxo, sob agitação constante e temperatura controlada a 60 °C. Após adição completa das substâncias, a mistura foi aquecida até 80 °C e mantida em agitação por 2 h. Após o período, o material foi seco a 105 °C por 24 h para remoção da umidade. Este mesmo procedimento descrito foi adaptado para formação dos líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$  usando 1 mol de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e  $[\text{Et}_3\text{NNa}]\text{BF}_4$  utilizando 1 mol de tetrafluorborato de sódio ( $\text{NaBF}_4$ ).

O líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  foi produzido a partir das substâncias  $\text{Et}_3\text{N}$ , ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), seguindo a metodologia descrita por Zhang *et al.* (2016), Joonaki *et al.* (2012) e Huang *et al.* (2004). Para isso, inicialmente foi produzido o composto cloreto de trietilamina ( $[\text{Et}_3\text{N}]\text{HCl}$ ), seguindo a metodologia apresentada por Liu *et al.* (2012).

Para isso, adicionou-se 1 mol de  $\text{Et}_3\text{N}$  em um balão de fundo chato de 500 mL. O balão foi acoplado em um sistema de refluxo, com agitação constante e controle de temperatura. Em seguida, foram adicionados 30 mL de etanol

absoluto no recipiente. A mistura foi aquecida até 60°C. Adicionou-se 1 mol de HCl concentrado 37% lentamente e gota a gota no balão com cuidado devido a formação de fumaça branca volátil e tóxica. Após a adição completa dos reagentes, a mistura foi aquecida até 80 °C e mantida e sob agitação por 6 h.

Após esse período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente (em média aproximadamente 20 °C) por 24 h para a formação de um sólido cristalino, referentes ao composto  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ . O material contido no balão foi então filtrado e recristalizado através da lavagem por três vezes com etanol absoluto. Finalmente, o sólido cristalino branco foi seco a temperatura ambiente em dessecador por 24 h, obtendo-se o  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  com elevada pureza.

Depois, realizou-se a síntese do líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , de acordo com metodologia adaptada descrita por Joonaki *et al.* (2012). O método consiste na adição lenta e gota a gota de 0,37 mol de  $\text{AlCl}_3$  em um balão de fundo chato de 250 mL contendo 0,22 mol de  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ , sob banho de gelo. Conforme o  $\text{AlCl}_3$  é adicionado, a mistura sólida se torna líquida, gerando calor (reação exotérmica) e gases.

Após o término da adição, o balão foi retirado do banho de gelo e a mistura foi agitada com auxílio de um agitador magnético a temperatura ambiente por 5 minutos e depois aquecida a 80 °C por 7 horas. Por fim, a mistura foi seca a 105 °C por 24 h para remoção do HCl residual. Ao fim, obteve-se o líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ . A coloração deste líquido iônico pode variar de amarela a preta.

O líquido iônico  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  foi produzido de acordo com adaptações realizadas da metodologia descrita por Dharaskar *et al.* (2016). Para isso, 0,8 mol de 1-bromobutano foram adicionados em 0,1 mol de 1-metilimidazol (MIM) contido em um balão de fundo redondo de 100 mL, acoplado em um sistema de refluxo. A mistura foi mantida sob agitação constante e temperatura controlada de 70 °C por 48 h.

Após este período, a mistura foi lavada com 30 mL de acetato de etila por três vezes e separada com auxílio de um funil de decantação, para remoção das substâncias que não reagiram. Após a purificação, a mistura foi seca a 105 °C por 24 h. Para a formação do líquido iônico  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ , foi adicionado 0,03 mol do produto formado brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{BMIM}]\text{Br}$ ) em 0,03 mol de

NaBF<sub>4</sub> contido em um balão de fundo redondo de 100 mL e com 20 mL de acetona. A mistura foi aquecida até 40 °C e mantida nesta temperatura e sob agitação constante por 10 h.

Após esse tempo, a mistura foi filtrada para remoção do NaBF<sub>4</sub> sólido residual. Em seguida, 30 mL de diclorometano foram adicionados para remoção do [BMIM]Br e NaBF<sub>4</sub> que não reagiram, formando um sólido precipitado branco, que foi separado e filtrado. O produto foi então seco a 105 °C por 2 h para remoção do diclorometano residual.

O líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] foi sintetizado conforme metodologia adotada por Zhang *et al.* (2009). Para isso, 30 mL de benzeno foi misturado com 9,9 g (0,1 mol) de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) em tubo de centrífuga de 50 mL. Em seguida, 9,6 g (0,1 mol) de ácido metanosulfônico foi adicionado lentamente gota a gota no tubo de centrífuga por 30 min contido em banho de gelo. A reação foi misturada por 4 h em temperatura ambiente. Depois, o benzeno foi removido em baixa pressão e a mistura reacional foi seca a 90 °C em baixa pressão por 1 h, resultando no líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] de aspecto viscoso e coloração amarela.

O líquido iônico ChOH foi produzido de acordo com metodologia proposta por Fan *et al.* (2013). Para isso, cloreto de colina (ChCl) foi misturado de forma equimolar com hidróxido de potássio (KOH) e dissolvido em etanol. Após a mistura, a reação foi mantida sob agitação constante a 60 °C por 24 h. Após este período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente. O cloreto de potássio formado na reação foi removido por filtração e o etanol foi evaporado, obtendo-se ao final o líquido iônico ChOH.

#### **4.3 Testes preliminares para seleção dos líquidos iônicos mais indicados como catalisadores e produção dos ésteres metílicos**

Para produção dos ésteres metílicos, inicialmente foi realizada a seleção dos líquidos iônicos mais indicados como catalisadores para produção dos ésteres metílicos. Para isso, testes iniciais foram realizados em condições

operacionais pré-estabelecidas, de acordo com trabalhos existentes na literatura como em Liang *et al.* (2009) e Fan *et al.* (2013).

As condições definidas dos testes preliminares foram temperatura de processo de 70 °C, razão molar óleo:metanol de 1:12, 10% de catalisador em massa e tempo de reação de 6 h. Os experimentos foram feitos em sistema de refluxo com temperatura e agitação controlada.

Em um balão de fundo redondo com 3 bocas, sendo uma acoplada a um sistema de refluxo, outra contendo um termômetro de mercúrio e outra para entrada e saída das substâncias, foram misturados o óleo de soja refinado comercial, o álcool (metanol) com pureza de 99,0% e o líquido iônico produzido. A mistura foi mantida sob aquecimento a 70 °C e agitação constante inicialmente por 6 h. O processo reacional foi monitorado pela retirada de alíquotas da mistura em intervalos de tempo pré-determinado por cromatografia gasosa.

Após o tempo pré-determinado de reação, a mistura reacional foi separada com auxílio de um funil de decantação pela formação de duas ou três fases, dependendo do catalisador que é utilizado, sendo a fase superior o éster metílico formado, a fase intermediária (ou inferior no caso de formação de duas fases) a glicerina, e a fase inferior o líquido iônico. Em alguns casos, devido a difícil visualização de separação entre as fases, a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 5 min para ajudar na separação das substâncias.

O álcool (metanol) foi separado da glicerina por destilação à vácuo em evaporador rotativo, sendo posteriormente reutilizado no processo reacional. O catalisador (líquido iônico) foi separado e reutilizado posteriormente para avaliação da capacidade de reuso.

Após separado, o éster metílico foi lavado com água purificada quente (70 °C), deixando em seguida em repouso para a separação das fases. A fase superior foi separada e misturada novamente com água purificada quente para remoção das impurezas, repetindo este procedimento de lavagem mais uma vez.

Ao fim, a mistura foi novamente separada, sendo a fase superior o éster e a fase inferior à água contendo as impurezas reacionais. O éster foi seco a 80 °C por 24 h para remoção da umidade em estufa. Ao fim, o produto final foi

armazenado em congelador para conservação das amostras. A concentração dos ésteres foi determinada por cromatografia gasosa.

#### **4.4 Análise do efeito das variáveis temperatura, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador no rendimento da reação de transesterificação.**

Após a realização dos testes preliminares de reação, avaliaram-se as porcentagens de conversão do óleo de soja em ésteres metílico para cada líquido iônico sintetizado. Foram selecionados os três catalisadores que apresentaram maiores rendimentos na reação de transesterificação nos testes preliminares e estes foram usados para os testes posteriores.

Foram avaliados os seguintes parâmetros operacionais de processo: temperatura (50, 60, 70 e 80 °C), razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) e quantidade de catalisador em massa (5%, 10% e 20% (m/m)). Os experimentos foram realizados variando-se um dos parâmetros operacionais (temperatura, por exemplo) e mantendo-se fixos os demais (como razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador), usando desta forma um planejamento univariável.

Os resultados obtidos da análise do efeito das variáveis de processo foram avaliados estatisticamente pelos softwares *Statistica 7.0*® e *Origin 7.0* ®. As concentrações dos ésteres formados foram determinadas por cromatografia gasosa.

#### **4.5 Avaliação da cinética da reação de transesterificação.**

A partir dos resultados obtidos da análise do efeito das variáveis de processo, foram definidas as condições experimentais ótimas de temperatura, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador para avaliar a cinética de reação.



Os experimentos cinéticos foram realizados nos seguintes tempos de reação até o equilíbrio: 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 h. Para isso, amostras foram coletadas do meio reacional em tempos pré-determinados. O óleo ou éster metílico formado foi separado da glicerina, do metanol e do líquido iônico por decantação e centrifugação. O éster ou óleo foi lavado com água quente (70 °C) e seco a 80 °C em estufa por 24 h. Depois, a amostra foi congelada para conservação.

As concentrações dos ésteres foram determinadas por cromatografia gasosa. Para isso, 0,3 g do éster formado (ou do óleo) foi diluído e misturado em 10 mL de n-heptano (pureza = 99,0%). Foram transferidos 0,1 mL da solução para um micro tubo de centrífuga Eppendorf e 0,1 mL de padrão de heptadecanoato de metila na concentração de 1.300 mg mL<sup>-1</sup> e 0,8 mL de n-heptano.

#### 4.6 Análise dos ésteres por cromatografia gasosa

A identificação e determinação dos ésteres formados em cada reação foram determinadas por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo gasoso marca Agilent modelo 7890B com detector de ionização por chama (FID), usando uma coluna capilar de sílica fundida marca Agilent modelo DB-WAXTER com fase estacionária de polietileno glicol com dimensões de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,50 µm de espessura de filme. Utilizou-se uma seringa marca Agilent com capacidade de 10 µL de injeção. Utilizou-se He como gás de arraste, H<sub>2</sub> e ar sintético como gases de queima e N<sub>2</sub> como gás de make-up. Os resultados foram avaliados com o auxílio do software *Empower 3.0*®.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições de temperatura do forno cromatográfico usadas.

Tabela 4.1. Condições de temperatura do forno cromatográfico.

Velocidade de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Tempo total (min)
0,00	130	2,00	2,00
20,00	220	0,00	6,50
0,50	223	0,00	12,50
7,00	250	3,64	20,00

Na Tabela 4.2 são apresentadas as condições operacionais cromatográficas utilizadas.

Tabela 4.2. Condições operacionais cromatográficas.

Parâmetros	
Volume de injeção (µL):	2,0
Coluna:	DB-WAXTER 30 m x 0,32 mm x 0,50 µm
Vazão de He (mL min <sup>-1</sup> ):	1,00
Modo de injeção:	Split
Razão de separação split:	1:50
Temperatura do injetor (°C):	250
Purga do septo (mL min <sup>-1</sup> ):	5,0
Temperatura do detector (°C):	250
Vazão de ar sintético (mL min <sup>-1</sup> ):	300,00
Vazão de H <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> ):	30,0
Vazão de N <sub>2</sub> (mL min <sup>-1</sup> ):	26,00
Frequência de aquisição (MHz):	20,00
Solvente de limpeza da seringa:	n-heptano

Foram utilizados padrões de referência de palmitato de metila, heptadecanoato de metila, estearato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila para identificação dos ésteres nos cromatogramas.

A conversão do óleo em ésteres foi determinada pela Equação 2.1.

$$\% \text{ conversão} = \left( \frac{\sum A - A_{pi}}{A_{pi}} \times \frac{C_{pi}}{C_a} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

Em que  $\sum A$  é a soma das áreas de todos os ésteres, incluindo do padrão interno,  $A_{pi}$  é a área do padrão interno,  $C_{pi}$  é a concentração do padrão interno (mg mL<sup>-1</sup>) e  $C_a$  é a concentração da amostra (mg mL<sup>-1</sup>).

#### 4.7 Avaliação do reuso dos líquidos iônicos

Após cada reação, os líquidos iônicos contidos na fase inferior da mistura reacional foram centrifugados, separados, lavados com acetato de etila para remoção dos ésteres orgânicos e congelados para conservação. Os líquidos

iônicos foram reutilizados em posteriores reações com objetivo de avaliar sua capacidade catalítica após cada reação e, com isso, sua possibilidade de reuso.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados em relação às atividades catalíticas e seleção dos líquidos iônicos que apresentaram maior potencial para uso na catálise da reação de transesterificação metílica, a avaliação dos parâmetros operacionais para os líquidos iônicos selecionados e a cinética de reação nas melhores condições obtidas.

### 5.1 Cromatografia gasosa

Na Figura 5.1 é apresentado um dos cromatogramas obtidos das análises dos ésteres metílicos formados (em escala ampliada para melhor visualização dos picos) com seus respectivos tempos de retenção. Os demais cromatogramas são apresentados no Anexo I.

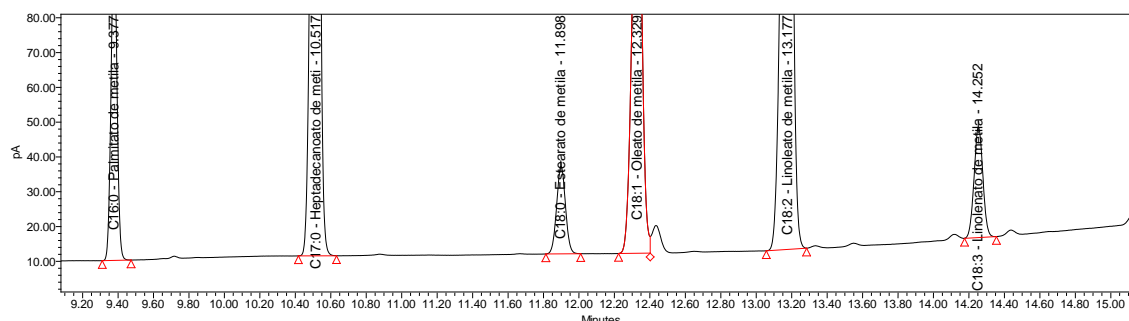


Figura 5.1. Cromatograma de um dos testes de produção dos ésteres metílicos

Observa-se no cromatograma acima a presença dos ésteres palmítico de metila (C16:0), heptadecanoato de metila (padrão interno) (C17:0), estearato de metila (C18:0), oleato de metila (C18:1), linoleato de metila (C18:2) e linolenato de metila (C18:3). Verifica-se também que o sistema cromatográfico proposto conseguiu separar, identificar e quantificar de forma satisfatória os picos dos analitos de interesses (ésteres). Na Tabela 5.1 são apresentados os tempos de retenção e retenção relativo de cada éster.

Tabela 5.1. Tempo de retenção e retenção relativo de cada éster.

Éster de ácidos graxos	Tempo de retenção (min)	Tempo de retenção relativo
Palmitato de metila (C16:0)	9,377	0,892
Heptadecanoato de metila (C17:0)	10,517	1,000
Estearato de metila (C18:0)	11,898	1,131
Oleato de metila (C18:1)	12,329	1,172
Linoleato de metila (C18:2)	13,177	1,253
Linolenato de metila (C18:3)	14,252	1,355

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados de área obtidos e composição para cada éster de um dos testes de produção do biodiesel.

Tabela 5.2. Resultados de área de cada éster em um dos testes de produção do biodiesel.

Éster de ácidos graxos	Área ( $\mu$ V.Sec)	Composição (%)
Palmitato de metila (C16:0)	216,564472	11,21
Heptadecanoato de metila (C17:0)	973,505972	-
Estearato de metila (C18:0)	87,742327	4,52
Oleato de metila (C18:1)	500,339403	25,91
Linoleato de metila (C18:2)	1015,245807	52,65
Linolenato de metila (C18:3)	110,035401	5,72

Conforme observado na tabela acima, os ésteres metílicos obtidos são compostos em sua maioria pelo éster linoleato de metila (C18:2), correspondendo a uma composição de aproximadamente 52,65% dos ésteres metílicos, enquanto o éster linolenato de metila (C18:3) foi o componente que apresentou a menor composição.

Os resultados apresentados na tabela acima estão em acordo com outros trabalhos existentes na literatura que também utilizaram o óleo de soja como matéria prima. Na Tabela 5.3 é apresentada uma comparação dos resultados de composição de ésteres metílicos obtidos neste trabalho com outros estudos existentes na literatura, na qual é possível verificar a proximidade dos resultados.

Tabela 5.3. Comparação das composições dos ésteres metílicos de óleo de soja.

Éster de ácidos graxos	Composição (%)			
	Este Trabalho	Froehner <i>et al.</i> (2007)	Marques <i>et al.</i> (2010)	Doná (2012)
Palmitato de metila (C16:0)	11,21	12,36	14,3	10,80
Estearato de metila (C18:0)	4,52	3,70	7,3	3,80
Oleato de metila (C18:1)	25,91	27,00	25,8	27,70
Linoleato de metila (C18:2)	52,65	50,25	42,6	50,80
Linolenato de metila (C18:3)	5,72	10,61	4,8	4,40

Nota-se que o valor de composição do éster palmitato de metila (C16:0) (11,21%) foi próximo ao obtido nos estudos de Froehner *et al.* (2007), Marques *et al.* (2010) e Doná (2012). Para o éster estearato de metila (C18:0) (4,52%), o valor obtido foi próximo aos demais trabalhos, sendo diferente apenas para aquele determinado por Marques *et al.* (2010) cujo valor foi maior que os demais. Em relação ao éster oleato de metila (C18:1) (25,91%), o resultado de composição foi próximo aos resultados encontrados em todos os trabalhos comparados acima. O teor do éster linoleato de metila (C18:2) (52,65%) foi próximo aos teores resultantes nos estudos acima, exceto para Marques *et al.* (2010) cujo valor foi menor em relação aos demais. Para o éster linolenato de metila (C18:3) (5,72%), a composição foi próxima dos resultados obtidos nos trabalhos comparados, exceto para Froehner *et al.* (2007) cujo valor foi maior que os demais.

Para o presente trabalho, foi considerada uma massa molecular do óleo de soja de  $874,8 \text{ g mol}^{-1}$  (FROEHNER *et al.*, 2007). O índice de acidez obtido do óleo de soja refinado foi de  $0,51 \text{ mg KOH g}^{-1}$ .

## 5.2 Seleção dos líquidos iônicos mais indicados para catálise homogênea

A partir dos líquidos iônicos produzidos, realizou-se o teste inicial de produção do biodiesel para seleção dos melhores catalisadores. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados do teste inicial de produção de biodiesel com os líquidos iônicos obtidos.

Líquido iônico	Conversão (%)
[Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub>	85,2
[Et <sub>3</sub> NH]Cl-FeCl <sub>3</sub>	75,4
[Et <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	15,0
[Et <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ]	34,6
[Et <sub>3</sub> NH][BF <sub>4</sub> ]	16,8
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	10,2
[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]-AlCl <sub>3</sub>	82,3
[BMIM][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]-FeCl <sub>3</sub>	79,5
[NMPH]CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	86,9
ChOH	81,8

Condições: T = 70 °C, razão molar óleo:álcool = 1:12, dose de catalisador: 10% (m/m), t = 6 h

Observa-se que os líquidos iônicos com melhores taxas de conversão em biodiesel foram o  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$ , com rendimentos de 85,2%, 86,9% e 81,8%, respectivamente.

Assim, optou-se pela escolha dos líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMPH}]\text{CH}_3\text{SO}_3$  e  $\text{ChOH}$  para a realização dos demais testes.

Liang *et al.* (2009) conseguiram obter um rendimento de aproximadamente 83% no estudo cinético para o líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , nas seguintes condições operacionais: 5 g de óleo de soja, 2,33 g de metanol, 5 mmol de catalisador, temperatura de 70°C e 6 h de tempo de reação. Zhang *et al.* (2009) obtiveram uma conversão próxima de 94% para o líquido iônico  $[\text{NMPH}]\text{CH}_3\text{SO}_3$  nas seguintes condições operacionais: razão óleo:etanol:catalisador de 1:2:0,213 a 70°C por 6 h.

### 5.3 Avaliação da influência da temperatura na conversão

Avaliou-se a influência da temperatura na taxa de conversão dos ésteres metílicos. Foram avaliadas as temperaturas de 50, 60 70 e 80 °C. Os resultados são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Influência da temperatura de reação na formação dos ésteres metílicos.

T (°C)	% Conversão		
	$[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$	$[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	$\text{ChOH}$
50	80,02 ± 1,69	88,13 ± 1,55	90,62 ± 1,09
60	82,39 ± 0,92	90,74 ± 0,31	92,31 ± 1,35
70	85,26 ± 2,23	92,92 ± 1,52	93,27 ± 0,83
80	83,07 ± 1,43	93,56 ± 0,45	91,17 ± 2,21

Condições operacionais: razão óleo:álcool = 1:12, dose de catalisador: 10% (m/m), t = 6 h

Verifica-se no geral que as melhores porcentagens de conversão foram obtidas na temperatura de 70 °C, enquanto as menores taxas resultantes de rendimento ocorreram em 50 °C. Realizou-se um teste estatístico de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com auxílio do software *Statistica 7.0®*, com objetivo de avaliar a significância das diferentes temperaturas no rendimento da reação e verificar se as médias dos resultados são estatisticamente iguais. Para

isso, considerou-se a hipótese nula ( $H_0$ ) de que as médias são iguais ( $\mu_1 = \mu_2$ ) e a hipótese alternativa ( $H_1$ ) de que as médias são diferentes ( $\mu_1 \neq \mu_2$ ), em um intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5% ( $\alpha = 0,05$ ). Os resultados da análise estatística são apresentados no Apêndice II deste trabalho (Tabela A.2 a Tabela A.7).

Observa-se pela ANOVA que para os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  e  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  a temperatura do processo apresentou efeito estatisticamente significativo no rendimento da reação, de modo que a média de um ou mais níveis de temperatura são diferentes, pois o p-valor (0,027 e 0,001, respectivamente) foi menor que  $\alpha$  (0,05). Para o líquido iônico  $\text{ChOH}$ , a variação da temperatura não foi significativa na conversão dos ésteres metílicos, de modo que a média em todos os níveis são estatisticamente iguais, pois o p-valor obtido (0,199) foi maior que  $\alpha$ .

Para ratificar os resultados obtidos da ANOVA foi realizado o teste de Tukey de comparação de médias entre diferentes grupos (níveis). Para o líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , verifica-se que as médias dos resultados de % de rendimento das reações em função da temperatura são iguais (p-valor  $> \alpha$ ), exceto entre os níveis 50-70°C (p-valor  $< \alpha$ ). Para o líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , as médias de % de conversão são estatisticamente iguais (p-valor  $> \alpha$ ), exceto entre os níveis 50-70 °C e 50-80 °C (p-valor  $< \alpha$ ). Para o catalisador  $\text{ChOH}$ , as médias de % de conversão são iguais (p-valor  $> \alpha$ ) para todas as temperaturas.

Assim, optou-se em usar a temperatura de reação em 70 °C para os demais testes.

Zhang *et al.* (2009) também avaliaram o efeito da temperatura para o líquido iônico  $[\text{NMPH}]\text{CH}_3\text{SO}_3$ , verificando-se um aumento na conversão com o aumento da temperatura, obtendo os maiores rendimentos de reação nas temperaturas de 70 e 80 °C. Neste trabalho, também se observou que o aumento da temperatura elevou o rendimento da reação, obtendo-se a maior conversão a 80 °C. Contudo, através da análise estatística, observou-se que os resultados de conversão obtidos nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C foram iguais.

Fan *et al.* (2013) também estudaram o efeito da temperatura para o líquido iônico  $\text{ChOH}$ , porém nas seguintes condições operacionais: razão óleo:metanol



de 1:9, quantidade de catalisador de 4% e tempo de reação de 2,5 h. Os autores observaram um aumento significativo no rendimento da reação a partir da elevação da temperatura, com decréscimo da conversão a partir de 65 °C. Neste trabalho, também foi possível verificar o aumento da conversão com o aumento da temperatura. Contudo, diferentemente dos resultados obtidos por Fan *et al.* (2013), o rendimento da reação continuou a aumentar até 70 °C, diminuindo na temperatura de 80 °C.

#### 5.4 Avaliação da influência da razão molar óleo:álcool na conversão

Avaliou-se a influência da razão molar óleo:álcool na conversão dos ésteres metílicos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Influência da razão óleo:álcool na formação dos ésteres metílicos.

Razão molar óleo:álcool	% Conversão		
	[Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub>	[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	ChOH
1:6	79,06 ± 1,28	85,70 ± 2,11	81,60 ± 1,79
1:9	82,05 ± 2,54	91,33 ± 1,32	90,92 ± 1,59
1:12	85,26 ± 2,23	92,92 ± 1,52	93,27 ± 0,83
1:15	86,05 ± 1,68	93,00 ± 1,42	93,97 ± 0,42

Condições: razão T = 70 °C, dose de catalisador: 10% (m/m), t = 6 h

Nota-se que as maiores taxas de conversão foram obtidas com a maior razão molar óleo:álcool (1:15), enquanto os menores rendimentos foram atingidos na menor razão molar óleo:álcool (1:6).

De maneira similar a avaliação da temperatura, análises estatísticas de ANOVA e teste de Tukey também foram realizadas a fim de verificar se as diferenças na razão molar óleo:álcool foram significativas na taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel. Os resultados também são apresentados no Anexo II (Tabela A.8 a Tabela A.13). Conforme observado, para todos os líquidos iônicos avaliados, a diferença na razão molar óleo:álcool influencia diretamente e de forma estatística nos resultados de rendimento da reação, pois os resultados de p-valor (0,009 para [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>, 0,002 para [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] e < 0,001 para

ChOH) foram menores que  $\alpha$  (0,05), de modo que a média de um ou mais níveis são diferentes.

Para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>, o teste de Tukey permite verificar que as médias dos resultados de % de conversão são diferentes apenas entre os níveis de razão molar 1:6-1:12 e 1:6-1:15 (p-valor <  $\alpha$ ), sendo iguais entre os demais níveis (p-valor >  $\alpha$ ). Para os catalisadores [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] e ChOH, as médias são estatisticamente iguais entre os níveis 1:9-1:12, 1:9-1:12 e 1:12-1:15 (p-valor >  $\alpha$ ) e diferentes entre as razões molares de 1:6-1:9, 1:6-1:12 e 1:6-1:15 (p-valor <  $\alpha$ ).

Fan *et al.* (2013) também avaliaram a influência da razão molar óleo:metanol no rendimento da reação. Os autores alcançaram conversão próxima a 95% a partir da razão óleo:álcool de 1:9. Neste estudo, as taxas de conversões também ficaram próximas a partir da razão molar óleo:metanol de 1:9.

Desta forma, optou-se em usar uma razão molar de óleo:álcool em 1:12 para os próximos testes.

## 5.5 Avaliação da influência da quantidade de catalisador na conversão

Avaliou-se a influência da quantidade de catalisador na conversão dos ésteres metílicos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Influência da quantidade de catalisador na formação dos ésteres metílicos.

Quantidade de catalisador (m/m)	% Conversão		
	[Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub>	[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	ChOH
5%	82,42 ± 1,42	82,88 ± 0,94	92,19 ± 0,96
10%	85,26 ± 2,23	92,92 ± 1,52	93,27 ± 0,83
20%	84,00 ± 1,65	93,62 ± 1,13	93,52 ± 0,29

Condições: razão óleo:álcool = 1:12, T = 70 °C, t = 6 h

Verifica-se que as maiores porcentagens de conversão dos ésteres metílicos foram obtidas com 10% (m/m) de catalisador, enquanto as menores taxas de conversão foram obtidas com 5% (m/m) de catalisador. Também foi realizada uma análise estatística de ANOVA e teste de Tukey na influência da

quantidade de catalisador utilizada na reação. Os resultados são apresentados no Anexo II (Tabela A.14 a Tabela A.19).

Para os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  e  $\text{ChOH}$ , os resultados da ANOVA mostram que a quantidade de catalisador não é significativa na conversão da reação, com p-valor (0,233 e 0,149, respectivamente)  $< \alpha$  (0,05), uma vez que este valor indica que as médias entre os diferentes níveis de quantidade de catalisador são iguais. Para o líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , a ANOVA sugere a quantidade de catalisador influencia significativamente no rendimento, pois o p-valor ( $< 0,001$ ) foi menor que  $\alpha$ , indicando que a média de um ou mais níveis são diferentes.

Através do teste de Tukey pode-se ratificar que as médias dos níveis de % de catalisador para os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  e  $\text{ChOH}$  são iguais (p-valor  $> \alpha$ ). Para o líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , o teste de Tukey indica que as médias entre os níveis 5%-10% e 5%-20% são diferentes, sendo o p-valor (0,770)  $< \alpha$ , enquanto as médias entre os níveis 10%-20% são estatisticamente iguais.

Assim, optou-se em usar uma quantidade de 10% (m/m) de catalisador para os demais testes.

## 5.6 Cinética de reação

Após estimar os melhores parâmetros operacionais de reação (temperatura, razão molar óleo:álcool, quantidade de catalisador) a fim de obter as melhores taxas de conversão dos ésteres metílicos, foram determinadas as curvas cinéticas de reação. As curvas cinéticas de reação para cada líquido iônico usado nas melhores condições operacionais obtidas são apresentadas nas Figuras 4.2 a 4.4.

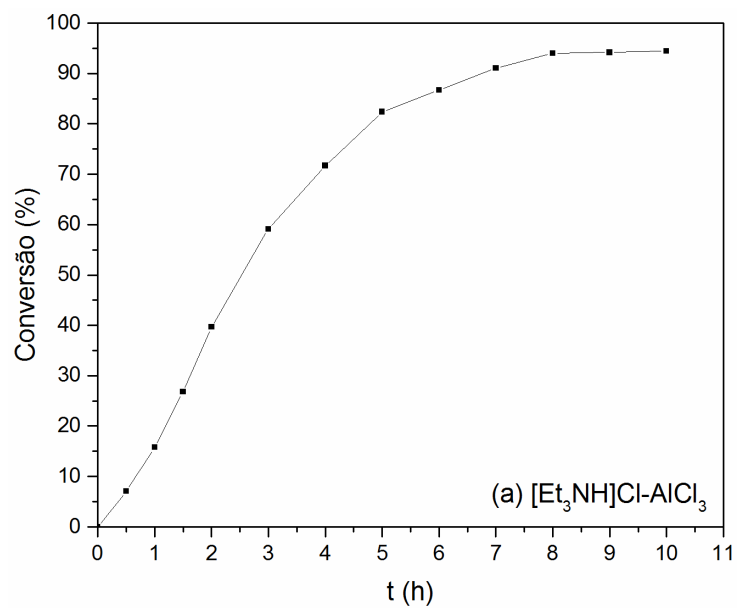


Figura 5.2. Cinética de reação do LI  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ . Condições:  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m).

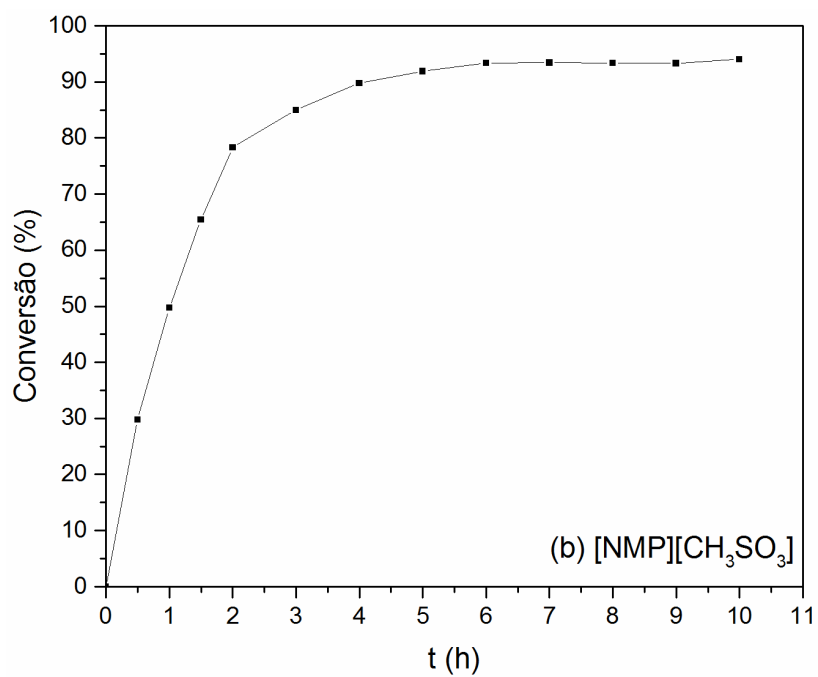


Figura 5.3. Cinética de reação do LI  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ . Condições:  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ , óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m).

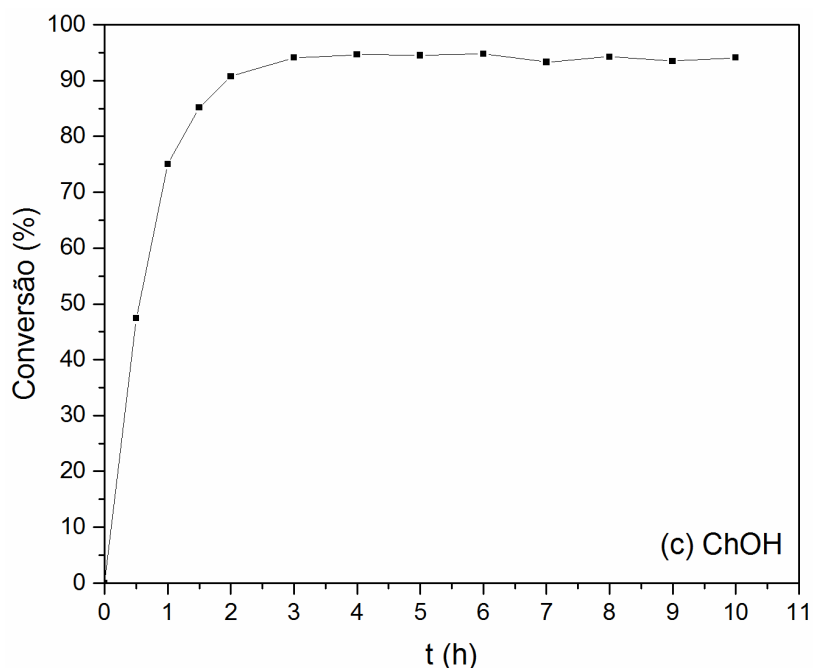


Figura 5.4. Cinética de reação do LI ChOH. Condições: T = 70 °C, óleo:álcool = 1:12, % catalisador = 10 (m/m).

Nota-se que para o líquido iônico  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , o tempo de equilíbrio da reação ocorre em aproximadamente 8 h, alcançando uma taxa de conversão próxima de 94%, sendo que a partir deste momento há pouca variação na taxa de conversão da reação. Para o líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ , o tempo de equilíbrio da reação acontece a partir de 6 h, atingindo uma taxa de conversão de aproximadamente 93%. No caso do líquido iônico ChOH, o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio acontece próximo de 3 h, obtendo-se uma taxa de conversão de ésteres metílico de 94%.

Nos três casos, inicialmente há uma elevada taxa (velocidade) de reação (cinética), obtendo-se um alto rendimento nas horas iniciais. Após algum tempo, a velocidade de reação começa a diminuir e a taxa de conversão começa a se estabilizar. Por último, a velocidade de reação chega próxima a zero e então a taxa de conversão se mantém constante.

Para o  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ , a velocidade de reação é elevada em até 5 h, obtendo-se um rendimento próximo de 80%. A partir deste tempo, a velocidade de conversão é diminuída até próxima de zero a partir de 8 h, aonde o rendimento da reação se mantém constante.

No caso do [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], a velocidade de reação é elevada em até 2 h, resultando em uma taxa de conversão próxima 80%. A partir deste tempo, a taxa de reação é diminuída até aproximadamente zero a partir de 6, mantendo-se constante a partir deste momento. Para o ChOH, a taxa cinética é alta até 1 h, obtendo-se uma conversão próxima de 75%. A partir de 1 h, a velocidade de reação é diminuída até próxima de zero a partir de 3 h, aonde a conversão se mantém constante.

### 5.7 Avaliação da capacidade de reuso dos líquidos iônicos

Foi avaliada a capacidade de reuso dos líquidos iônicos selecionados com as melhores taxas de rendimento, após cada reação. Os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 5.8. Resultados da taxa de rendimento dos líquidos iônicos na reação a cada ciclo de reuso.

Ciclos de reuso	Rendimento (%)		
	[Et <sub>3</sub> NH]Cl-AlCl <sub>3</sub>	[NMP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	ChOH
1	94,1 ± 0,5	93,2 ± 0,2	94,4 ± 0,1
2	93,7 ± 0,4	92,8 ± 0,1	94,0 ± 0,5
3	93,4 ± 0,1	92,6 ± 0,6	91,1 ± 1,1
4	93,1 ± 1,1	92,3 ± 0,4	90,4 ± 0,1
5	87,4 ± 0,7	91,1 ± 1,0	88,5 ± 0,8

Observa-se pela tabela acima que para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub> a atividade catalítica é reduzida significativamente a partir do quinto uso (87,4%), ou seja, o catalisador pode ser utilizado até quatro vezes (93,1%) sem perder sua eficiência significativa na reação. Para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] a eficiência catalítica se mantém próxima até o quinto uso do catalisador (91,1%). O líquido iônico ChOH apresentou atividade catalítica satisfatória até o segundo ciclo de uso (94,0%), sendo que a partir da terceira utilização (91,1%) a eficiência do catalisador é reduzida significativamente. Assim, considerando apenas a capacidade de reutilização, o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] seria o mais ideal a ser utilizado em comparação aos demais.

## 6 CONCLUSÃO

No presente trabalho investigou-se a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos pela transesterificação do óleo de soja avaliando o efeito de líquidos iônicos na taxa de conversão da reação, avaliando a influência das variáveis do processo. As reações foram realizadas em sistema fechado com refluxo e em batelada, variando o tipo de líquido iônico, temperatura de reação, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador.

Pode-se concluir através do estudo da influência da temperatura de reação, razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador na reação de transesterificação que:

- os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$  foram aqueles testados que obtiveram maiores taxas de conversão;
- a temperatura e a razão molar óleo:álcool foram os parâmetros de processo que mais influenciam na taxa de conversão, sendo que, no geral, o aumento da temperatura e da razão molar óleo:álcool proporcionam a elevação da taxa de conversão. A quantidade de catalisador não influenciou estatisticamente a taxa de rendimento da reação;
- as condições operacionais mais sugestivas de reação são: temperatura de reação de 70 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12 e quantidade de catalisador de 10% (m/m);
- o tempo de equilíbrio de reação dos líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$  foram: 8, 6 e 3 h;
- os catalisadores selecionados apresentaram capacidades de reuso após cada reação, podendo ser reutilizados 4, 5 e 2 vezes para os líquidos iônicos  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ,  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  e  $\text{ChOH}$ ,

Comparando todos os resultados obtidos dos líquidos iônicos selecionados, nota-se que, no geral, o líquido iônico  $[\text{NMP}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$  é o mais indicado para ser usado como catalisador, pois o mesmo apresentou uma elevada taxa de conversão, um tempo de equilíbrio de reação intermediário e uma possibilidade significativa de reuso, podendo ser utilizado até 4 vezes sem que haja perda significativa da atividade catalítica.

## 7 REFERÊNCIAS

ARCEO, Ángel Almarales. **Produção de biodiesel mediante de hidroesterificação da biomassa de microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata***. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. 195 p. Tese (Doutorado).

ANDREO-MARTÍNEZ, P.; GARCÍA-MARTÍNEZ, N.; DURÁN-DEL-AMOR, M. del M.; QUESADA-MEDINA, J. **Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel**. *Energy Conversion and Management*, v. 173, p. 187-196, 2018.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 42 de 24 de novembro de 2004. Estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel na proporção 2% em volume**. Brasília, 2004

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 2 de 29 de janeiro de 2008. Sujeita à autorização prévia da ANP a utilização de biodiesel, B100, e de suas misturas com óleo diesel, em teores diversos do autorizado pela legislação vigente, destinados ao uso específico**. Brasília, 2008

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 4 de 02 de fevereiro de 2010**. Brasília, 2010

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°45 de 25 de agosto de 2014: Dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes**



**econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.**  
Brasília, 2014

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. **Biodiesel separation and purification: A review.** *Renewable Energy*, v. 36, p. 437-443, 2011.

AZEEM, M. W.; HANIF, M. A.; AL-SABAHI, J. N.; KHAN, A. A.; NAZ, S.; IJAZ, A. **Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil.** *Renewable energy*, v. 86, p. 124-132, 2016.

BRASIL. **Lei Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005: Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.**

MME, Ministério de Minas e Energia. **Biodiesel: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.** Disponível em: <  
[http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos\\_diretrizes.html](http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/objetivos_diretrizes.html)>. Acesso em 15 ago 2016.

CALDAS, B. S.; NUNES, C. S.; SOUZA, P. R.; ROSA, F. A.; VISENTAINER, J. V.; SANTOS JÚNIOR, O. de O.; MUNIZ, E. C. **Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO<sub>4</sub>] as catalyst.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.181, p. 289-297, 2016.

DONÁ, Giovanna. **Produção de ésteres metílicos com acetato de metila supercrítico em reator tubular.** Curitiba: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2012. 112 p. Dissertação (Mestrado).

DHARASKAR, S. A.; WASEWAR, K. L.; VARMA, M. N.; SHENDE, D. Z.; YOO, C. **Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. 578-587, 2016.

ELSHEIKH, Y. A. **Preparation of Citrullus colocynthis biodiesel via dual-step catalyzed process using functionalized imidazolium and pyrazolium ionic liquids for esterification step.** *Industrial Crops and Products*, v. 49, p. 822-829, 2013.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **Balço Energético Nacional 2016: ano base 2015.** Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro: EPE, 2016.

FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S. **An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5770-5786, 2012.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA, L. F. Júnior. **Transesterificação de óleo vegetais: caracterização por cromatografia delgada e densidade.** *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.

GUO, F.; FANG, Z.; TIAN, X.; LONG, Y.; JIANG, L. **One-step production of biodiesel from *Jatropha* oil with high-acid value in ionic liquids.** *Bioresource Technology*, v. 102, p. 6469-6472, 2011.

HAYYAN, M.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **A novel technique for separating glycerine from palm oil-based biodiesel using ionic liquids.** *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 116-120, 2010.

HUANG, C.-P.; LIU, Z.-C.; XU, C.-M.; CHEN, B.-H.; LIU, Y.-F. **Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene.** *Applied Catalysis A: General*, v. 277, p. 41-43, 2004.

IEA, International Energy Agency. **Key World Energy Statistics.** 2015.

ISAHAK, W. N. R. W.; ISMAIL, M.; MOHD JAHIM, J.; SALIMON, J.; YARMO, A. **Transesterification of palm oil by using ionic liquids as a new potential catalyst.** *Trends in Applied Sciences Research*, v. 6, p. 1055-1062, 2011.

JOONAKI, E.; GHANAATIAN, SH.; ZARGAR, GH. **A new approach to simultaneously enhancing heavy oil recovery and hindering asphaltene precipitation.** *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, v. 1, p. 37-42, 2012.

KUSS, V. V.; KUSS, A. V.; ROSA, R. G. da; ARANDA, D. A. G.; CRUZ, Y. R. **Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

LAI, J.; HU, Z.; WANG, P.; YANG, Z. **Enzymatic production of microalgal biodiesel in ionic liquid [BMIm][PF<sub>6</sub>].** *Fuel*, v. 95, p. 329-333, 2012.

LIANG, J.; REN, X.; WANG, J.; JINAG, M.; LI, Z. **Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts.** *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 38, p. 275-280; 2010.

LIANG, Xuezheng. **Novel acidic ionic polymer for biodiesel synthesis from.** *Applied Catalysis A: General*, v. 455, p. 206-210, 2013.

LIANG, X.; GONG, G.; WU, H.; YANG, J. **Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst.** *Fuel*, v. 88, n. 9, p. 613-616, apr. 2009.

LIN, Y.; YANG, P.; CHEN, S.; LIN, J. **Improving biodiesel yields from waste cooking oil using ionic liquids as catalysts with a microwave heating system.** *Fuel Processing Technology*, v. 115, p. 57-62, 2013.

MAN, Z.; ELSHEIKH, Y. A.; BUSTAM, M. A.; YUSUP, S.; MUTALIB, M. I. A.; MUHAMMAD, N. **A Brønsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil.** *Industrial Crops and Products*, v. 41, p. 144-149, 2013.

MUHAMMAD, N.; ELSHEIKH, Y. A.; MUTALIB, M. I. A.; BAZMI, A. A.; KHAN, R. A.; KHAN, H.; RAFIQ, S.; MAN, Z.; KHAN, I. **An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 1-10, 2015.

OLKIEWICZ, M.; PLECHKOVA, N. V.; FABREGAT, A.; STUBER, F.; FORTUNY, A.; FRONT, J.; BENGGOA, C. **Efficient extraction of lipids from primary sewage sludge using ionic liquids for biodiesel production.** *Separation and Purification Technology*, v. 153, p. 118-125, 2015.

OMAR, W. N. N. W.; AMIN, N. A. S. **Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst.** *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 2397-2405, 2011.

POLEDNA, S. R. C. Ministério de Ciência e Tecnologia: Sistema Brasileiro de Respostas Técnicas. Disponível em:

<[www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt682.pdf?PHPSESSID=510fb887e16ef434559def2be5793862](http://www.sbrt.ibict.br/upload/sbrt682.pdf?PHPSESSID=510fb887e16ef434559def2be5793862)>. Acesso em 13 ago. 2016.

POURZOLFAGHAR, H.; ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. **A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 61, p. 245-257, 2016.

RÍOS, A. P. de los; FERNÁNDEZ, F. J. H.; GÓMEZ, D.; RUBIO, M.; VÍLLORA, G. **Biocatalytic transesterification of sunflower and waste cooking oils in ionic liquid media.** *Process Biochemistry*, v. 46, p. 1475-1480, 2011.

SALEH, J.; TREMBLAY, A.; DUBÉ, M. A. **Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology.** *Fuel*, v. 89, p. 2260-2266, 2010.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **Eutetic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst.** *Separation and Purification Technology*, v. 81, p. 216-222, 2011.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. **A review on novel processes of biodiesel from waste cooking oil.** *Applied Energy*, v. 104, p. 683-710, 2013.

ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MAN, Z. **Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst.** *Renewable Energy*, v. 77, p. 521-526, 2015.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. de S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel**

**metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno.** *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 978-980 2010.

WANG, C.; GUO, L.; LI, H.; WANG, Y.; WENG, J.; WU, L. **Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypropanes.** *Green Chemical*, v. 8, p. 603-307, 2006.

ZHANG, L.; XIAN, M.; HE, Y.; LI, L.; YANG, J.; YU, S. **A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols.** *Bioresource Technology*, v. 100, p. 4368-4373, 2009.

ZHANG, L.; HUANG, Y.; JIANG, B.; SUN, Y.; REN, H. **Synthesis of 5-tert-Butyl-1,2,3-trimethylbenzene Catalyzed by [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.** *Russian Journal of General Chemistry*, v. 86, n. 5, p. 1163-1166, 2016.

ZHANG, P.; LU, Y.; FAN, M.; JIANG, P. **Catalytic performance of a novel amphiphilic alkaline ionic liquid for biodiesel production: Influence of basicity and conductivity.** *Renewable Energy*, v. 86, p. 99-105, 2016.

ZHOU, J.; LU, Y.; HUANG, B.; HUO, Y.; ZHANG, K. **Preparation of biodiesel from tung oil catalyzed by sulfonic-functional Bronsted acidic ionic liquids.** *Advances in Materials Research*, v. 314-316, p. 1459-1462, 2011.

ZHOU, S.; LIU, L.; WANG, B.; XU, F.; SUN, R. C. **Biodiesel preparation from transesterification of glycerol triolate catalyzed by ionic liquids.** *Chinese Chemical Letters*, v. 23, p. 379-82, 2012.

## APÊNDICE I – Produção e consumo nacional de biodiesel em 2015

Tabela A.1. Dados relativos à produção e consumo de biodiesel no Brasil em 2015.

Fluxo	Valores (10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup> )	Valores (10 <sup>3</sup> tep)
Produção	3.937	3.118,10
Varição de estoque, perdas e ajustes	10	7,92
Consumo total	3.947	3.126,02
Transformação	841	666,07
Consumo final energético	3.106	2.459,95
Consumo final agropecuário	423	335,02
Consumo em transporte rodoviário	2.543	2.014,06
Consumo em transporte ferroviário	65	51,48
Consumo final industrial	75	59,4

Fonte: EPE (2016).

## ANEXO I – Cromatogramas

Nesta seção são apresentados alguns cromatogramas obtidos das análises de conversão do óleo de soja em ésteres metílico por cromatografia gasosa.

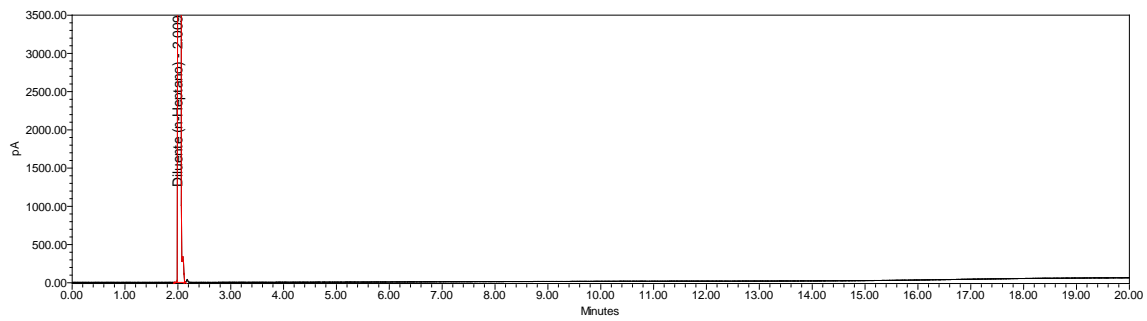


Figura A.1. Cromatograma do branco (diluyente/n-heptano).

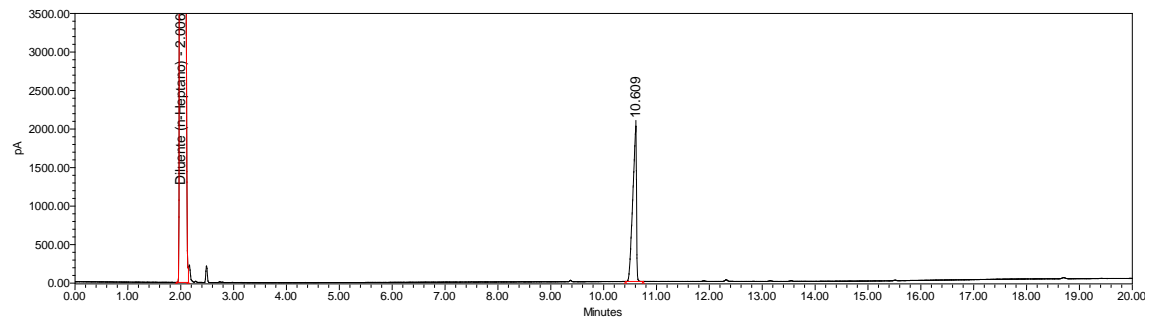


Figura A.2. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de heptadecanoato de metila (C17:0) para identificação do pico do analito.

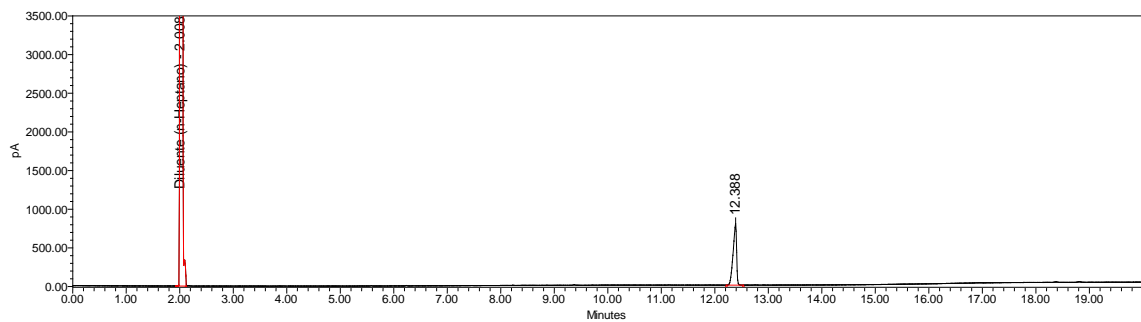


Figura A.3. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de oleato de metila (C18:1) para identificação do pico do analito.



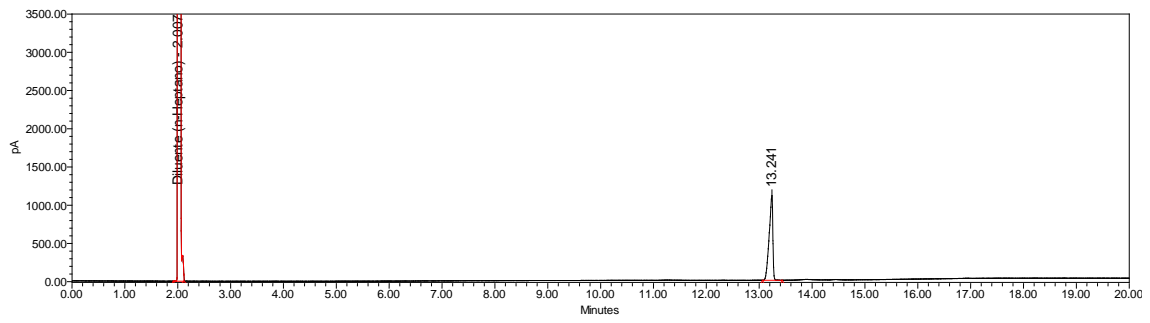


Figura A.4. Cromatograma de análise qualitativa de padrão de linoleato de metila (C18:2) para identificação do pico do analito.

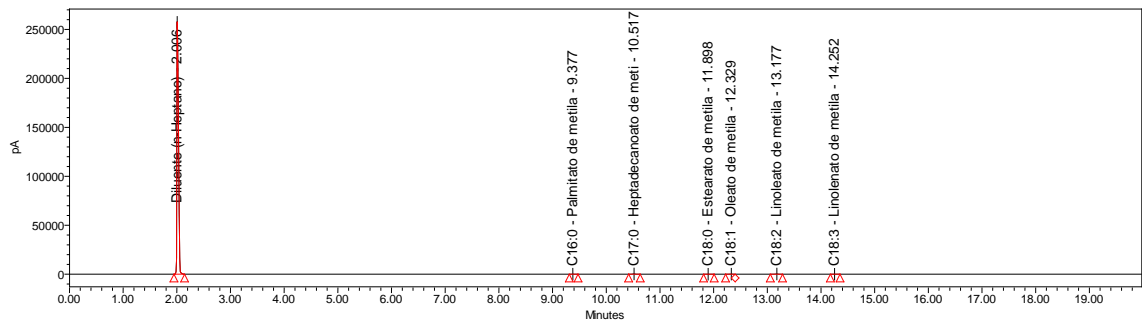


Figura A.5. Cromatograma contendo todos os ésteres para avaliação da separação entre os picos no sistema cromatográfico.

## ANEXO II – Resultados estatísticos da avaliação dos parâmetros operacionais

Tabela A.2. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

T (°C)	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>82046,67</b>	<b>1</b>	<b>82046,67</b>	<b>30652,94</b>	<b>0,000000</b>
T	<b>42,02</b>	<b>3</b>	<b>14,01</b>	<b>5,23</b>	<b>0,027285</b>
Erro	21,41	8	2,68		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.3. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

T (°C)	(1)	(2)	(3)	(4)
50 (1)		0,348	<b>0,018</b>	0,179
60 (2)	0,348		0,217	0,954
70 (3)	<b>0,018</b>	0,217		0,412
80 (4)	0,179	0,954	0,412	

Tabela A.4. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>100108,6</b>	<b>1</b>	<b>100108,6</b>	<b>80088,51</b>	<b>0,000000</b>
T	<b>54,1</b>	<b>3</b>	<b>18,0</b>	<b>14,43</b>	<b>0,001361</b>
Erro	10,0	8	1,2		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.5. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

T (°C)	(1)	(2)	(3)	(4)
50 (1)		0,082	<b>0,003</b>	<b>0,002</b>
60 (2)	0,082		0,158	0,059
70 (3)	<b>0,003</b>	0,158		0,894
80 (4)	<b>0,002</b>	0,059	0,894	

Tabela A.6. Análise de variância (ANOVA) da influência da temperatura nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico ChOH.

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>101216,9</b>	<b>1</b>	<b>101216,9</b>	<b>47270,54</b>	<b>0,000000</b>
T	<b>12,6</b>	<b>3</b>	<b>4,2</b>	<b>1,96</b>	<b>0,199022</b>
Erro	17,1	8	2,1		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.7. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da temperatura de reação (50, 60, 70 e 80 °C) para o líquido iônico ChOH.

T (°C)	(1)	(2)	(3)	(4)
50 (1)		0,524	0,199	0,966
60 (2)	0,524		0,855	0,775
70 (3)	0,199	0,855		0,359
80 (4)	0,966	0,775	0,359	

Tabela A.8. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>82878,95</b>	<b>1</b>	<b>82878,95</b>	<b>20897,32</b>	<b>0,000000</b>
Óleo:Álcool	<b>92,64</b>	<b>3</b>	<b>30,88</b>	<b>7,79</b>	<b>0,009297</b>
Erro	31,73	8	3,97		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.9. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

Óleo:Álcool	(1)	(2)	(3)	(4)
1:6 (1)		0,324	<b>0,021</b>	<b>0,011</b>
1:9 (2)	0,324		0,272	0,141
1:12 (3)	<b>0,021</b>	0,272		0,960
1:15 (4)	<b>0,011</b>	0,141	0,960	

Tabela A.10. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>98799,53</b>	<b>1</b>	<b>98799,53</b>	<b>37727,14</b>	<b>0,000000</b>
Óleo:Álcool	<b>106,80</b>	<b>3</b>	<b>35,60</b>	<b>13,59</b>	<b>0,001659</b>
Erro	20,95	8	2,62		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.11. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

Óleo:Álcool	(1)	(2)	(3)	(4)
1:6 (1)		<b>0,012</b>	<b>0,003</b>	<b>0,003</b>
1:9 (2)	<b>0,012</b>		0,645	0,609
1:12 (3)	<b>0,003</b>	0,645		1,000
1:15 (4)	<b>0,003</b>	0,609	1,000	

Tabela A.12. Análise de variância (ANOVA) da influência da razão molar óleo:álcool nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico ChOH.

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>97061,45</b>	<b>1</b>	<b>97061,45</b>	<b>58743,24</b>	<b>0,000000</b>
Óleo:Álcool	<b>293,53</b>	<b>3</b>	<b>97,84</b>	<b>59,22</b>	<b>0,000008</b>
Erro	13,22	8	1,65		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.13. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da razão molar óleo:álcool (1:6, 1:9, 1:12 e 1:15) para o líquido iônico ChOH.

Óleo:Álcool	(1)	(2)	(3)	(4)
1:6 (1)		<b>&lt; 0,001</b>	<b>&lt; 0,001</b>	<b>&lt; 0,001</b>
1:9 (2)	<b>&lt; 0,001</b>		0,192	0,075
1:12 (3)	<b>&lt; 0,001</b>	0,192		0,904
1:15 (4)	<b>&lt; 0,001</b>	0,075	0,904	

Tabela A.14. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>63346,18</b>	<b>1</b>	<b>63346,18</b>	<b>19574,52</b>	<b>0,000000</b>
% Catalisador	<b>12,15</b>	<b>2</b>	<b>6,07</b>	<b>1,88</b>	<b>0,232781</b>
Erro	19,42	6	3,24		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.15. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico [Et<sub>3</sub>NH]Cl-AlCl<sub>3</sub>.

% Catalisador	(1)	(2)	(3)
5% (1)		0,210	0,563
10% (2)	0,210		0,683
20% (3)	0,563	0,683	

Tabela A.16. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>72587,14</b>	<b>1</b>	<b>72587,14</b>	<b>49039,84</b>	<b>0,000000</b>
% Catalisador	<b>216,22</b>	<b>2</b>	<b>108,11</b>	<b>73,04</b>	<b>0,000061</b>
Erro	8,88	6	1,48		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.17. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico [NMP][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

% Catalisador	(1)	(2)	(3)
5% (1)		<b>&lt; 0,001</b>	<b>&lt; 0,001</b>
10% (2)	<b>&lt; 0,001</b>		0,770
20% (3)	<b>&lt; 0,001</b>	0,770	

Tabela A.18. Análise de variância (ANOVA) da influência da quantidade de catalisador nos valores de conversão de biodiesel para o líquido iônico ChOH.

Variável	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor
Intercepto	<b>77822,40</b>	<b>1</b>	<b>77822,40</b>	<b>138293,6</b>	<b>0,000000</b>
% Catalisador	<b>2,99</b>	<b>2</b>	<b>1,50</b>	<b>2,7</b>	<b>0,149009</b>
Erro	3,38	6	0,56		

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: valor calculado de F de Fischer

Tabela A.19. Teste de Tukey de comparação das médias da taxa de conversão de ésteres metílicos em função da quantidade de catalisador (5%, 10% e 20%) para o líquido iônico ChOH.

% Catalisador	(1)	(2)	(3)
5% (1)		0,261	0,155
10% (2)	0,261		0,911
20% (3)	0,155	0,911	