

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

**EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS A BASE DE CLORETO DE COLINA (DEEP  
EUTECTIC SOLVENT) NO PROCESSO DE LAVAGEM DO BIODIESEL DE  
SOJA**

Matheus Romeiro Manoel dos Santos

TOLEDO – PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

Matheus Romeiro Manoel dos Santos

**EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS A BASE DE CLORETO DE COLINA (DEEP  
EUTECTIC SOLVENT) NO PROCESSO DE LAVAGEM DO BIODIESEL DE  
SOJA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

TOLEDO – PR - BRASIL

Fevereiro de 2019

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

Santos, Matheus Romeiro Manoel dos

Emprego de líquidos iônicos a base de cloreto de colina (deep eutectic solvent) no processo de lavagem do biodiesel de soja / Matheus Romeiro Manoel dos Santos; orientador(a), Edson Antonio da Silva; coorientador(a), Fernando Palú, 2019.

84 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Engenharia. 2. Biodiesel. 3. Líquido Iônico. 4. Purificação. I. Silva, Edson Antonio da. II. Palú, Fernando. III. Título.

## *Dedicatória*

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Salete e Sidney, que investiram todo seu amor em minha construção pessoal, me guiando e me apoiando para que eu me tornasse um cidadão dotado de responsabilidade moral, ética, generosidade, solidariedade e determinação para alcançar meus sonhos e objetivos.

Dedico-o, também, a minha amiga Ana Karoline, que sempre esteve ao meu lado me motivando e suprimindo a carência causada pela ausência da minha família.

## *Agradecimentos*

Primeiramente, agradeço a Deus que me fez capaz de nunca desistir independente das dificuldades, me mantendo resiliente e perseverante.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Antonio da Silva, que me oportunizou realizar o mestrado, acreditando em meu trabalho e me norteando no processo de autoconhecimento, para que eu construísse minha própria identidade profissional. Sua atuação dentro do programa de pós-graduação me serve de modelo, sempre disposto em ajudar, ético, amigo, competente e um grande pesquisador/docente.

Agradeço aos professores Dr. Douglas C. Dragunski, Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti, Dra. Karina Graziela F. Colombo, Dra. Tatiana R. Baungartner e Dr. Joel Gustavo Teleken e Dr. Helton José Alves, que em alguma etapa da minha pesquisa foram indispensáveis para a realização de alguma análise.

Agradeço a Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Toledo, que disponibilizou sua estrutura e espaço físico, por meio da utilização do Laboratório de Processos de Separação (LPS) e Central Analítica, para que eu desenvolvesse minha pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradeço aos meus amigos Cleuciane Nascimento e Leandro Couto, que constantemente estavam ao meu lado, compartilhando as felicidades e dificuldades da pesquisa, buscando soluções, compartilhando conhecimento e até mesmo prestando apoio emocional, sou eternamente grato.

Agradeço a equipe de Cheerleading Bisetes, por ser uma família e me receber ao longo de tantos anos, mesclando sua história a minha, experiência que me fez mais que um atleta, mas também, alguém com comprometimento, ética, responsabilidade e principalmente a determinação de nunca desistir, que extrapolo para todas as áreas de minha vida.

Agradeço aos meus grandes amigos Fabrício Leal e André Melo, irmãos que me estendiam a mão sempre que precisava, acreditando em minha capacidade.

Agradeço aos meus amigos de laboratório, Elaine Witt, Elissandro Klein e Francieli Norak, pelo dia-a-dia compartilhado.

Agradeço aos meus amigos da turma de EQ-2016, Bruna Lariane, Bruna Cristina, Isabella Dall'Oglio, Camila Giroto e Carina Contini, por juntos termos enfrentado o desafio deste Mestrado.

Agradeço aos meus amigos Vanessa Tanara, Poliana Frare, Vinicius dos Santos, Marina Roberto e Sidinei Hudach pelo companheirismo e ajuda.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	v
LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
LISTA DE QUADROS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiii
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xvi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	4
2.1. OBJETIVO GERAL .....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1. BIOCOMBUSTÍVEL .....	6
3.2. BIODIESEL .....	7
3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL .....	9
3.4. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL .....	13
3.4.1. Técnicas de purificação .....	16
3.4.2. Emprego de líquido iônico na purificação de biodiesel .....	18
3.4.2.1. Definição de líquido iônico .....	18
3.4.2.2. Líquido iônico como solvente .....	21
3.4.2.3. Purificação de biodiesel com líquido iônico .....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1. REAGENTES .....	28
4.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	28

4.2.1.	Metodologia 1 .....	28
4.2.2.	Metodologia 2.....	30
4.3.	ANÁLISES EM CROMATÓGRAFO A GÁS .....	31
4.4.	SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO .....	34
4.5.	LAVAGEM DO BIODIESEL PRODUZIDO EMPREGANDO LÍQUIDO IÔNICO .....	35
4.6.	CINÉTICA PARA A LAVAGEM DO BIODIESEL.....	37
4.7.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	37
4.8.	REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO .....	38
4.9.	LAVAGEM DO BIODIESEL BRUTO A ÚMIDO E LAVAGEM COM LÍQUIDO IÔNICO .....	38
4.9.1.	Teor de Ésteres Totais .....	39
4.9.2.	Teor de Glicerol Livre (GL) .....	39
4.9.3.	Teor de Acilgliceróis (MAG, DAG e TAG).....	40
4.9.4.	Teor de Glicerol Total (GT).....	40
4.9.5.	Teor de Água.....	41
4.9.6.	Teor de Metanol .....	41
4.9.7.	Teor de Catalisador Residual .....	42
4.10.	CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SELECIONADO....	42
4.10.1.	Determinação da Densidade .....	42
4.10.2.	Determinação da Viscosidade .....	43
4.10.3.	Determinação do pH.....	43
4.10.4.	Determinação da Temperatura Cristalização .....	43
4.10.5.	Determinação da Temperatura de Decomposição .....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
5.1.	SELEÇÃO DO SOLVENTE .....	45

5.2.	CINÉTICA PARA A LAVAGEM DO BIODIESEL .....	50
5.3.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA .....	51
5.4.	REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO .....	52
5.5.	COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE LAVAGEM DO BIODIESEL	53
5.5.1.	Teor de Ésteres Totais .....	53
5.5.2.	Teor de Glicerol Livre (GL) .....	55
5.5.3.	Teor de Acilgliceróis (MAG, DAG e TAG) e Glicerol Total (GT)	56
5.5.4.	Teor de Água.....	58
5.5.5.	Teor de Metanol .....	60
5.5.6.	Teor de Catalisador Residual .....	61
5.6.	CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO (L9) .....	62
5.6.1.	Densidade, Viscosidade e pH .....	62
5.6.2.	Temperatura de Cristalização .....	64
5.6.3.	Temperatura de Decomposição .....	68
6.	CONCLUSÕES.....	72
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8.	REFERÊNCIAS .....	74

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Relação dos documentos relacionados com biocombustíveis ao número total de documentos arquivados na base de dados Scopus. ....	3
<b>Figura 3.1.</b> Histórico da capacidade produtiva da OPEC com relação ao volume produzido de petróleo bruto.....	7
<b>Figura 3.2.</b> Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em março de 2019. ....	8
<b>Figura 3.3.</b> Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país. ....	9
<b>Figura 3.4.</b> Etapas da reação de transesterificação. ....	10
<b>Figura 3.5.</b> Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel por Transesterificação. ....	12
<b>Figura 3.6.</b> Exemplo da formação de uma DES. ....	22
<b>Figura 3.7.</b> Esquema do processo proposto para a purificação do biodiesel. 1: reator de transesterificação; 2: decantador; 3: tanque de mistura e síntese de DES; 4: separador; 5: tanque de mistura, 6: cristalizador, 7: filtro rotativo. ....	26
<b>Figura 4.1.</b> Sistema com refluxo de metanol utilizado para produção de B90 e alterações de aspecto do volume reacional ao longo da transesterificação.....	29
<b>Figura 4.2.</b> Separação da fase rica em ésteres e da fase glicerínada em funil de separação squibb.....	30
<b>Figura 4.3.</b> Sistema sem refluxo de metanol utilizado para produção de biodiesel de B70 e as alterações de aspecto que do volume reacional ao longo da transesterificação. ....	31
<b>Figura 4.4.</b> Separação das fases, biodiesel purificado (superior) e líquido iônico (inferior), após a lavagem do biodiesel.....	36
<b>Figura 5.1.</b> Eficiência da remoção das impurezas na lavagem do B90 empregando líquidos iônicos como solventes em diferentes razões molares de mistura entre LI:Biodiesel. A linha horizontal no gráfico representa a eficiência mínima necessária	

para que a amostra apresente o teor de éster mínimo (96,5%) de acordo com a resolução de nº45 da ANP. ....	48
<b>Figura 5.2.</b> Cromatograma do biodiesel de soja antes e após a lavagem com líquido iônico a base de cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (L9). Os picos representam a presença de diferentes ésteres metílicos: 1-palmítico (C16:0), 2-heptadecanotato de metila (C17:0), 3-esteárico (C18:0), 4-oleico (C18:1), 5-linoleico (C18:2) e 6-linolênico (C18:3),.....	49
<b>Figura 5.3.</b> Cinética que representa a influência do tempo de agitação, na lavagem do B70 utilizando como solvente o líquido iônico L9 misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.....	51
<b>Figura 5.4:</b> Exemplo de curva de DSC. ....	65
<b>Figura 5.5.</b> Curva de DSC para determinação da temperatura de cristalização do líquido iônico L9. ....	66
<b>Figura 5.6:</b> Curva de decomposição térmica de um material. ....	68
<b>Figura 5.7.</b> Termograma do líquido iônico L9, cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol.....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Avarias causadas pela presença de impurezas no biodiesel (STOJKOVIĆ et al., 2014).....	14
<b>Tabela 3.2.</b> Especificações de qualidade estabelecidas para o Biodiesel (ANP, 2014).....	15
<b>Tabela 3.3.</b> Resultados para purificação de biodiesel com Líquidos iônicos a base de cloreto de colina (CHCl) encontrados na literatura.....	25
<b>Tabela 4.1.</b> Fator de correção experimental para ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nas amostras (FONTE: Adaptado de VISENTAINER E FRANCO, 2006). .....	33
<b>Tabela 4.2.</b> Razões molares de mistura dos reagentes utilizados para a síntese dos líquidos iônicos.....	34
<b>Tabela 5.1.</b> Teor de ésteres totais na amostra de biodiesel lavado com LI (%f) utilizando diferentes tipos de líquidos iônicos a base de cloreto de colina, glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol.....	45
<b>Tabela 5.2.</b> Influência da temperatura na lavagem do biodiesel bruto empregando como solvente o líquido iônico L9, em uma razão de mistura com o biodiesel de 1:1. .....	52
<b>Tabela 5.3.</b> Avaliação da capacidade de reutilização do solvente L9 sem a purificação do mesmo. ....	53
<b>Tabela 5.4.</b> Teor de éster alcançando com lavagem a úmido e por meio do emprego do líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1. ....	54
<b>Tabela 5.5.</b> Teor de glicerol livre presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1. ....	55
<b>Tabela 5.6.</b> Teor de acilgliceróis e glicerol total no biodiesel após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1. ....	56

<b>Tabela 5.7.</b> Teor de acilgliceróis, glicerol livre e glicerol total presentes no biodiesel lavado pelo líquido iônico L9 e análogos encontrados na literatura. ....	57
<b>Tabela 5.8.</b> Teor de água presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o liquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1. ....	59
<b>Tabela 5.9.</b> Teor de metanol presente no biodiesel bruto e após a lavagem a úmido e por meio do emprego do o líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1. ....	60
<b>Tabela 5.10.</b> Concentração de potássio presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o liquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.....	61
<b>Tabela 5.11.</b> Propriedades físico-químicas do líquido iônico L9 e análogos da literatura, a temperatura de 25 °C. ....	63
<b>Tabela 5.12.</b> Temperatura de decomposição ( $T_d$ ) e decomposição final ( $T_{df}$ ) experimentais e encontradas na literatura para líquidos iônicos (L9 e CHCl:G) e substâncias puras (CHCl, G e TEG).....	70

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 3.1.</b> Exemplos de aceitadores (HBA) e doadores (HBD) de ligação de hidrogênio.....	23
<b>Quadro 4.1.</b> Detalhamento das condições instrumentais utilizadas no cromatógrafo a gás para determinação do teor de ésteres totais nas amostras. ....	32
<b>Quadro 4.2.</b> Detalhamento das condições instrumentais utilizadas nas análises de DSC para determinação da temperatura de cristalização do LI selecionado conforme ASTM E794-06 e E793-06. ....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100 – Biodiesel com teor de  $\approx 100\%$  de ésteres totais

B70 – Biodiesel com teor de  $\approx 70\%$  de ésteres totais

B90 – Biodiesel com teor de  $\approx 90\%$  de ésteres totais

CHCl – Cloreto de Colina

DAG – Diglicerol

DES – Deep Eutectic Solvent

EG – Etilenoglicol

FAEE – Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

FFA – Ácidos Graxos Livres

G – Glicerol

GL – Glicerol Livre

GT – Glicerol Total

HBA – Aceitador de Ligações de Hidrogênio

HBD – Doador de Ligações de Hidrogênio

LI – Líquido Iônico

MAG – Monoglicerol

MTPBr – Brometo de Metiltrifenilfosfônio

OPEC – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

TAG – Triglicerol

TEG – Trietilenoglicol

# **EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS A BASE DE CLORETO DE COLINA (DEEP EUTECTIC SOLVENT) NO PROCESSO DE LAVAGEM DO BIODIESEL DE SOJA**

**AUTOR: MATHEUS ROMEIRO MANOEL DOS SANTOS**

**ORIENTADOR: PROF. DR. EDSON ANTÔNIO DA SILVA**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO PALÚ**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 27 de fevereiro de 2019. 84 p.

## **RESUMO**

O biodiesel é um biocombustível de grande importância para a diversificação da matriz energética mundial e para a redução da dependência de combustíveis de origem não renovável, que degradam o meio ambiente e colocam em risco a vida humana. A produção deste biocombustível via transesterificação necessita de etapas onerosas e demoradas, desperdiçando grandes volumes de água, para remover impurezas de modo a atender aos parâmetros dos órgãos regulamentadores. Este trabalho objetiva-se em desenvolver e caracterizar um líquido iônico do tipo DES (Deep Eutectic Solvent), a base de cloreto de colina (HBA), capaz de remover as impurezas do biodiesel de soja. Foram avaliados treze líquidos iônicos, misturando os HBD's glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol, em diferentes proporções ao biodiesel, selecionando para ensaios posteriores o de maior eficiência de remoção. O líquido iônico composto por cloreto de colina (HBA), glicerol e trietilenoglicol (HBDs) (1:2:1), misturado ao biodiesel em uma razão molar de 1:1, foi o mais eficiente, aumentando o teor de ésteres (98,5%) e reduzindo os acilgliceróis e glicerol, abaixo dos limites determinados pela ANP. O líquido iônico foi capaz de solubilizar as moléculas de água, metanol e catalisador, mas não reduziu os teores exigidos. O tempo de agitação mostrou ter influência sobre o aumento do teor de ésteres, sendo a extração ótima das moléculas de impurezas em 60 minutos. O aumento da temperatura não mostrou ter influência na lavagem

do biodiesel, sendo a formação das ligações de hidrogênio a principal força motriz da purificação. O reuso do líquido iônico foi possível uma única vez, sendo o seu emprego ineficiente para novas lavagens. A densidade, viscosidade e pH do líquido iônico desenvolvido, são respectivamente,  $1,17 \text{ g.cm}^{-3}$ , 112,8 cP e 5,4. As análises térmicas realizadas, determinaram que a temperatura de cristalização do líquido iônico é de  $-17,98 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , e as temperaturas de decomposição e decomposição final, são  $146,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $359,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. A lavagem do biodiesel de soja com o líquido iônico desenvolvido tem grande potencial como substituir as técnicas convencionais de lavagem a úmido, pois é eficiente e representa uma economia de 83% no consumo de água por litro de biodiesel lavado.

Palavras-chave: Biodiesel, líquido iônico, lavagem, cloreto de colina.

# **USE OF IONIC LIQUIDS BASED ON CHOLINE CHLORIDE (DEEP EUTECTIC SOLVENT) IN THE PROCESS OF WASHING SOYBEAN BIODIESEL**

**AUTHOR: MATHEUS ROMEIRO MANOEL DOS SANTOS**

**SUPERVISOR: PROF. DR. EDSON ANTÔNIO DA SILVA**

**CO-SUPERVISOR: PROF. DR. FERNANDO PALÚ**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 27th 2019. 84 p.

## **ABSTRACT**

Biodiesel is a biofuel of great importance for the diversification of the world energy matrix and reducing dependence on fuels of non-renewable origin that degraded the environment and endangers human life. The production of this biofuel from transesterification requires long and onerous steps, wasting large volumes of water to remove impurities in order to meet regulatory parameters. The aims are to develop and characterize an ionic liquid of the DES (Deep Eutectic Solvent) type, choline chloride (HBA) base, capable of removing impurities from soybean biodiesel. Thirteen ionic liquids were evaluated, mixing HBD's glycerol, ethylene glycol and triethyleneglycol, in different proportions of biodiesel, selecting for later tests the mixed option with highest removal efficiency. The ionic liquid composed of choline chloride (HBA), glycerol and triethyleneglycol (HBDs) (1:2:1), mixed with biodiesel in a molar ratio of 1:1, was the most efficient, increasing the content of esters (98,5%) and reducing the acylglycerols and glycerol, below the limits determined by the ANP. The ionic liquid was able to solubilize the water, methanol and catalyst molecules, but did not reduce the required levels. Agitation time influences the increase of ester content, and the best extraction of impurity molecules are in 60 minutes of mixing. The temperature increase did not show an influence on biodiesel washing, and formation of hydrogen bonds is the main force of the purification. The reuse of the ionic liquid was possible once only, and its use is inefficient for new washes. The density, viscosity and pH of the ionic liquid

developed are, respectively, 1,17 g.cm<sup>-3</sup>, 112,8 cP and 5,4. The thermal analysis determined the crystallization temperature of the ionic liquid is -17.98 °C, and the decomposition and final decomposition temperatures are 146,8 °C and 359,3 °C, respectively. Washing soybean biodiesel with the developed ionic liquid has great potential as a substitute for conventional wet-washing techniques, as it is efficient and represents an 83% of water saving consumption per liter of washed biodiesel.

Keywords: Biodiesel, ionic liquid, washing, choline chloride.

## 1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica da humanidade sempre esteve condicionada ao emprego de grandes quantidades de energia e ligada a questão da riqueza social, viabilizando comodidade e mobilidade, as pessoas, materiais, ferramentas e até mesmo informações. A geração de energia para alimentar o desenvolvimento tecnológico mostrou ser um dos agentes causadores do desequilíbrio dos ecossistemas e meio ambiente de modo geral: (i) aumentando o efeito estufa devido à emissão de gases gerados pela queima de combustíveis fósseis; (ii) gerando grandes volumes de resíduos industriais; (iii) poluindo as bacias hidrográficas e oceanos em acidentes catastróficos envolvendo derramamento de petróleo. Todos estes fatores promovem a destruição do meio ambiente e causam drásticas alterações das condições climáticas, impactando de maneira nociva na saúde e segurança de todos os seres vivos (DONNER & KUCHARIK, 2008).

Os combustíveis de origem fóssil, como o petróleo, carvão e gás natural, mesmo representando grande ameaça devido aos elevados índices de emissões atmosféricas de gases como óxidos de carbono e enxofre, ainda são as principais fontes de energia para muitos países, no entanto existem muitas preocupações sobre sua esgotabilidade por serem combustíveis não renováveis (FERRARI *et al.*, 2005).

A necessidade da inclusão de fontes renováveis em suas matrizes energéticas, fez com que muitos países investissem em grande escala no estudo de alternativas para minimizar a dependência energética de combustíveis fósseis (BAUMGÄRTNER, 2011). Entre as alternativas se encontram os biocombustíveis, que além de representarem uma redução dos impactos ambientais, também podem significar uma oportunidade de crescimento econômico especialmente para os países em desenvolvimento como o Brasil, por meio do desenvolvimento regional e a estrutura social (DEMIRBAS, 2009).

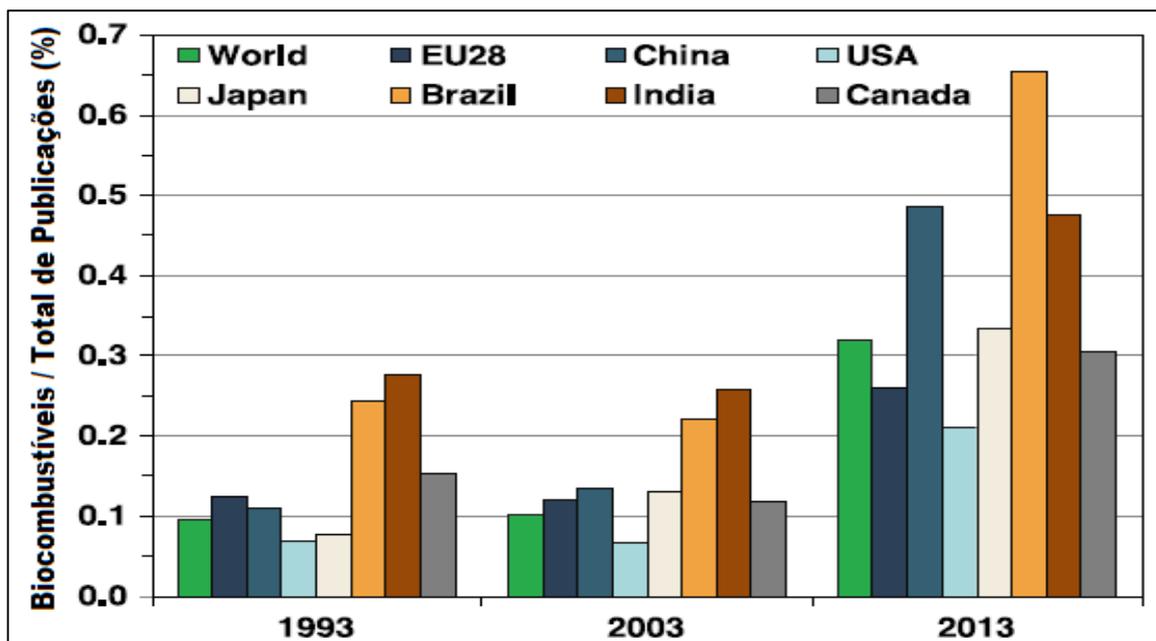
Em 2017, o Ministério de Minas e Energia apontou que o Brasil ocupava a posição de segundo maior consumidor de biodiesel do mundo, com um consumo de 4,29 bilhões de litros, ficando atrás apenas dos Estados Unidos (7,4 bilhões de litros). Devido ao aumento da mistura do biodiesel no diesel comercializado nos

postos de reabastecimento, identificou-se que em março/2017, a produção de biodiesel no Brasil foi a maior em dez anos, alcançando 452 milhões de litros, sendo que as regiões Centro-Oeste e Sul são aquelas que tem maior contribuição nestes resultados, com, respectivamente, 42% e 40% de toda a produção de biodiesel do Brasil (Ministério de Minas e Energia, 2018).

A Agência Internacional de Energia, estima que a matriz global de combustíveis para meios de transporte passará a receber a contribuição de combustíveis a partir de matérias-primas renováveis, como o biodiesel, de 2%, verificada no ano de 2012, para cerca de 20% até o ano de 2040. Apesar do grande potencial econômico e ecológico do biodiesel, caracterizados por inúmeras vantagens, ainda existem fatores limitantes a serem desenvolvidos, como: (i) os rendimentos de conversão; (ii) a ampliação da infraestrutura para sua produção; (iii) e o melhoramento dos desempenhos ambientais e econômicos globais dos biodiesels produzidos a partir de várias matérias-primas e estratégias de conversão (AZADI *et al.*, 2017).

Desta forma, identificada uma necessidade crescente contribuições científicas que servissem de base para o desenvolvimento e otimização da produção de biocombustíveis, como o biodiesel, sendo que entre os anos de 1990 e 2014, dos 28 milhões de periódicos indexados mundialmente na base de dados *Scopus*, 49.150 estavam relacionados a temática em questão, representando 0,17% de toda contribuição científica para a sociedade naquele período.

A tendência mundial em desenvolver estudos envolvendo biocombustíveis se verifica no Brasil, e também em outros países em desenvolvimento, que aumentaram as suas produções científicas relacionadas a este tema em cerca de 3 vezes entre 1993 e 2013, como mostra a Figura 1.1, apresentando uma relação entre o número de artigos publicados por cada país no campo dos biocombustíveis, comparado com o número total de publicações científicas (AZADI *et al.*, 2017).



FONTE: AZADI et al., 2017.

Figura 1.1. Relação dos documentos relacionados com biocombustíveis ao número total de documentos arquivados na base de dados Scopus.

O desenvolvimento de novos biocombustíveis, ou a otimização da produção daqueles já existentes, exige uma minuciosa investigação de caráter técnico, econômico, social e sustentável, avaliando cada etapa produtiva, para que o produto final possa ter a qualidade e a viabilidade necessária para que a sua integração a matriz energética seja possível, sendo assim capaz de substituir combustíveis não renováveis.

O estudo a respeito de novos materiais e técnicas, que possam substituir etapas já existentes na produção do biodiesel, mas que promovem danos ou perdas ao meio ambiente, como verifica-se nas etapas de lavagem do biodiesel, que consomem grandes volumes de água, tem caráter emergencial, sendo que a água potável trata-se de um recurso essencial para a manutenção da vida em nosso planeta e que no cenário atual, se encontra mundialmente em escassez.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Avaliar a capacidade de remoção de impurezas (acilgliceróis, glicerol, água, metanol e catalisador) na lavagem de um biodiesel de soja, sintetizado via rota metílica com catálise homogênea, empregando como solventes líquidos iônicos do tipo DES a base de cloreto de colina, em diferentes combinações com glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol, sendo caracterizado aquele de maior eficiência, e analisada as condições em que ocorre o procedimento de lavagem do biodiesel.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Realizar a reação de transesterificação metanólica com catálise homogênea de hidróxido de sódio, sobre o óleo refinado de soja para a produção de biodiesel;
- Sintetizar líquidos iônicos do tipo DES, por meio de uma mistura eutética, utilizando o sal cloreto de colina (HBA), misturado a diferentes razões molares de glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol (HBD);
- Analisar a influência da razão molar de mistura entre HBA e HBD utilizada na síntese do líquido iônico, sobre o aumento do teor de ésteres totais;
- Avaliar a influência da razão molar de mistura entre líquido iônico e biodiesel na etapa de lavagem, sobre o aumento do teor de ésteres totais;
- Selecionar como solvente para posteriores análises sobre a lavagem do biodiesel de soja, o líquido iônico que a uma razão de mistura com o biodiesel, apresentar maior eficiência na remoção das impurezas, considerando como parâmetro o teor de ésteres totais;
- Determinar o tempo de agitação utilizado na lavagem do biodiesel em que o aumento do teor de ésteres metílicos não é considerável;

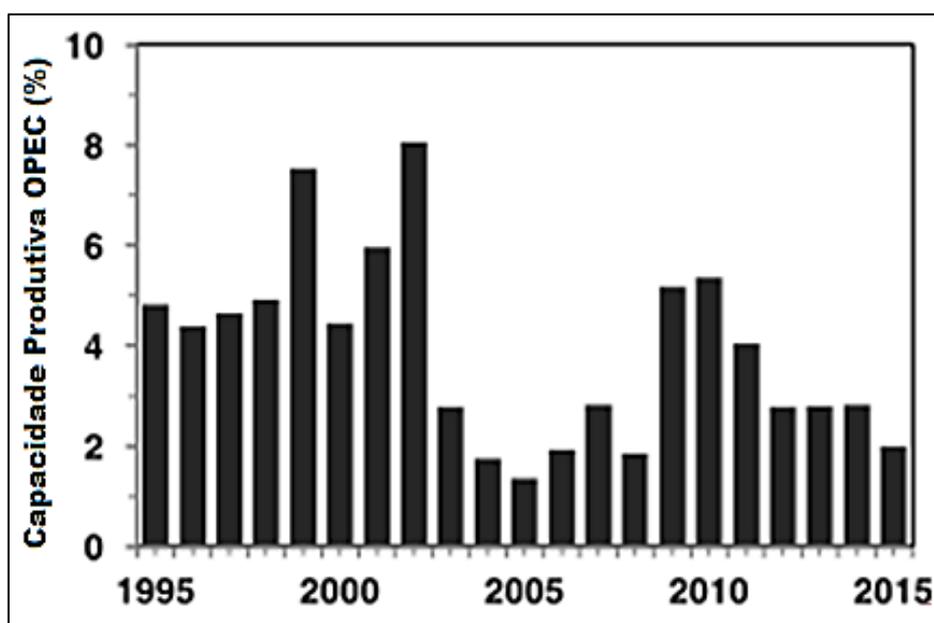
- Comparar diretamente a lavagem a úmido (método convencional) e a lavagem utilizando líquido iônico, quanto ao teor de ésteres totais, acilgliceróis (MAG, DAG e TAG), glicerol livre e total, água, metanol e catalisador (potássio);
- Avaliar a capacidade de remoção de impurezas do biodiesel de soja empregando o líquido iônico reutilizando, sem que haja a purificação do mesmo;
- Avaliar a influência da temperatura sobre a lavagem do biodiesel de soja empregando líquido iônico;
- Caracterizar o líquido iônico utilizado nas lavagens, por meio do pH, densidade, viscosidade, temperatura de cristalização e temperatura de decomposição.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. BIOCOMBUSTÍVEL

A definição de biocombustíveis é citada por ANP (2017), sendo estes “derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia”. O Brasil vem utilizando cada vez mais este recurso para diversificar sua matriz energética, destacando a produção de etanol e biodiesel, que representam cerca de 18% dos combustíveis consumidos no país.

A necessidade eminente na substituição de combustíveis de origem fósseis (não-renováveis) por biocombustíveis (renováveis) pode ser evidenciada através do histórico da capacidade disponível da OPEC (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) (Figura 3.1), que representa o percentual de produção adicional que pode ser fornecido ao mercado dentro de trinta dias pelos países membros. Historicamente, é possível observar que houve uma grande oferta de excedentes até o ano de 2003, quando a OPEC caiu de 8,1% para 2,8%, mantendo um perfil decrescente até 2015, o que evidencia a esgotabilidade que os combustíveis de origem fóssil enfrentam (AZADI *et al.*, 2017).



FONTE: Petroleum Production Statistics, 2017.

**Figura 3.1.** Histórico da capacidade produtiva da OPEC com relação ao volume produzido de petróleo bruto.

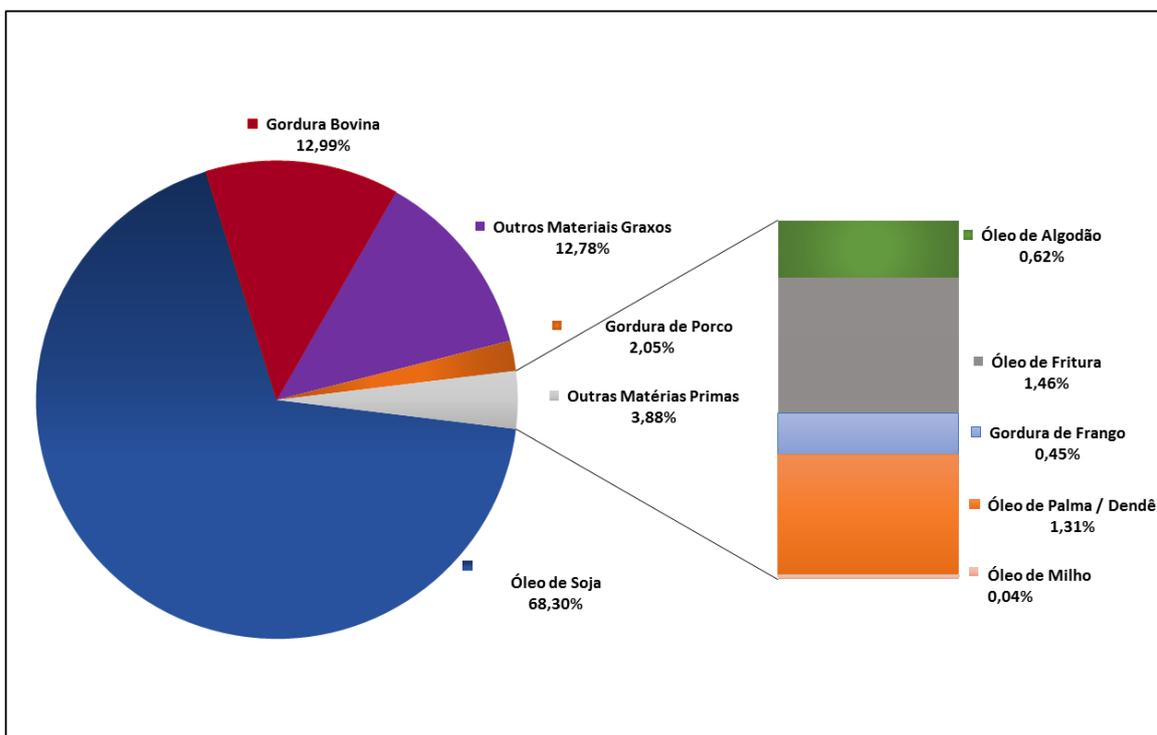
O meio científico tem cada vez mais despendido seus esforços nos estudos dos biocombustíveis, considerando seu importante papel dentro de um conjunto de estratégias que vem sendo desenvolvidas a fim de enfrentar o aumento dos problemas climáticos causados pelos elevados níveis de gases com efeito estufa na atmosfera, estando estes vinculados a dependência da tecnologia sob a utilização de combustíveis derivados do petróleo.

### 3.2. BIODIESEL

A Lei nº 11.097/2005, define biodiesel como “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).

Segundo Ferrari *et al.* (2005), o biodiesel também pode ser descrito como um mono-alquil éster de ácidos graxos produzido por meio de fontes renováveis em um processo de transesterificação, em que é verificada a conversão de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos, podendo ser empregado como combustível puro (100%), misturas com diesel de petróleo e ainda como aditivo.

Atualmente, no Brasil o biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande diversidade de matérias-primas, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados em frituras e até matérias graxas de alta acidez, como mostra a Figura 3.2. Atualmente, 51 plantas industriais estão regularizadas pela ANP para produção de biodiesel, correspondendo a uma capacidade total de 23.475,02 m<sup>3</sup>/dia (ANP, 2019a).

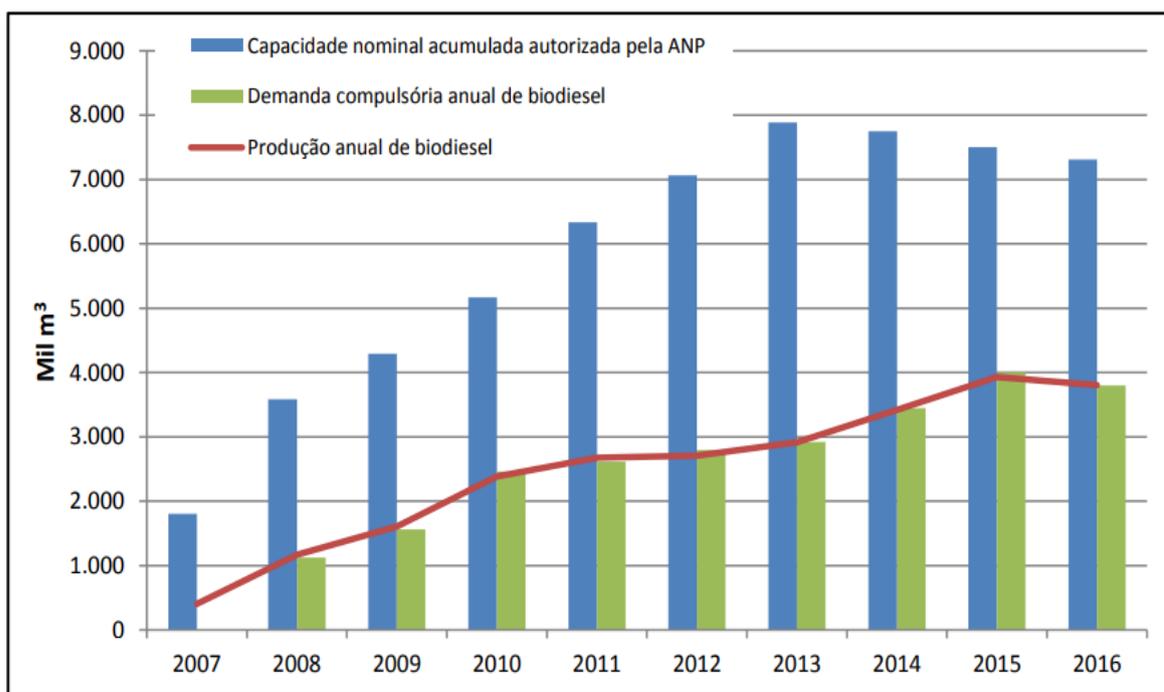


FONTE: ANP, 2019.

**Figura 3.2.** Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em março de 2019.

A mistura do biodiesel começou a ser realizada ao diesel convencional de origem fóssil em 2004, em caráter experimental, passando a ter obrigatoriedade somente com a Lei nº 11.097/2005, que constitucionalizou a participação do biodiesel na matriz energética do Brasil. Atualmente a Lei nº 613/2015, estabeleceu que a mistura de biodiesel/diesel seria de 8%, ampliado conforme a Lei nº 13.623/2016, para 10% em 2018. (ANP, 2019).

As refinarias produtoras de biodiesel no Brasil, incentivadas pelas ações governamentais que promovem uma crescente utilização deste biocombustível no país, acompanharam a demanda compulsória anual de biodiesel, conforme verifica-se na Figura 3.3, tendo uma capacidade nominal de até o dobro da produção anual de biodiesel, ou seja, as indústrias estão preparadas para fornecer grandes quantidades de biodiesel, no entanto, essa produção continua atrelada ao desenvolvimento da tecnologia dos motores de combustão.



**FONTE:** PINTO, 2017.

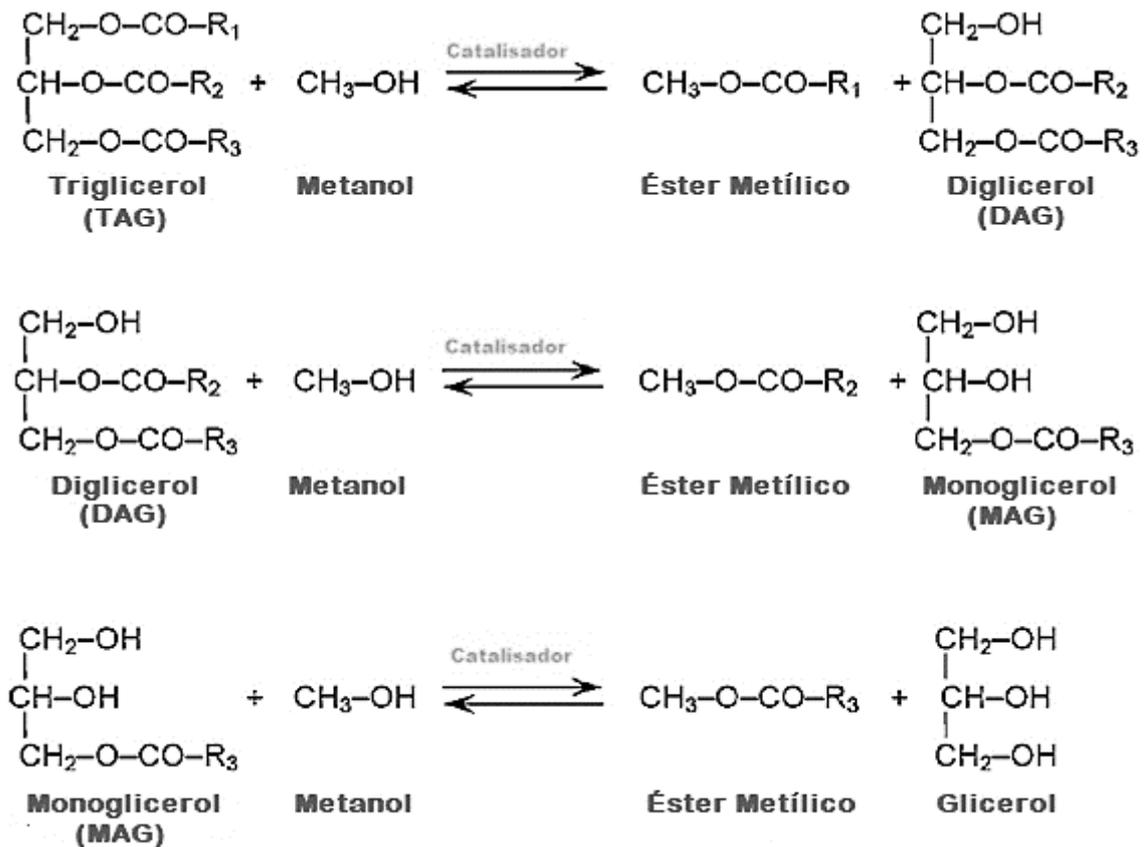
**Figura 3.3.** Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP no país.

### 3.3. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Os métodos para a produção e aplicação do biodiesel são dos mais variados, como o uso direto de óleo vegetal, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise), esterificação e transesterificação (HELWANI *et al.*, 2009). O uso direto de óleo vegetal não é possível na maioria dos casos devido as limitações dos atuais modelos de motores, pois possui alta viscosidade danificando o sistema. A obtenção do biodiesel através de microemulsões e pirólise leva a uma combustão incompleta pois o número de cetano é baixo (JUAN *et al.*, 2011). A esterificação, uma técnica com aplicabilidade industrial, ainda pode ser encontrada em algumas refinarias, no entanto existe uma dificuldade em remover os resíduos de catalisador do produto final e os rendimentos são baixos quando comparados a aqueles obtidos por outras técnicas, tornando-a menos atrativa (Ministério do Meio Ambiente, 2017).

A transesterificação surge como uma boa opção para contornar os problemas dos demais métodos citados, sendo um processo de reação entre as moléculas de triglicerídeos que reagem com um álcool (etanol ou metanol), na

presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol (Figura 3.4). A reação de formação de ésteres metílicos, por exemplo, é caracterizada pela formação de uma molécula de éster a cada etapa de quebra do triglicerol (TAG) em diglicerol (DAG), e posteriormente monoglicerol (MAG), até a formação final do glicerol, como mostra a Figura 3.4 (BORGES & DÍAZ, 2012).



**FONTE:** Adaptada de BORGES & DÍAZ, 2012.  
**Figura 3.4.** Etapas da reação de transesterificação.

Os principais álcoois utilizados na produção do biodiesel via transesterificação são o metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os dois primeiros de emprego mais comum. Quando o etanol é utilizado como reagente, é obtido uma mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE). O emprego do metanol é o mais comum nas refinarias, devido ao baixo custo e alta disponibilidade, sendo que após a reação forma-se uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) (LAM *et al.*, 2010).

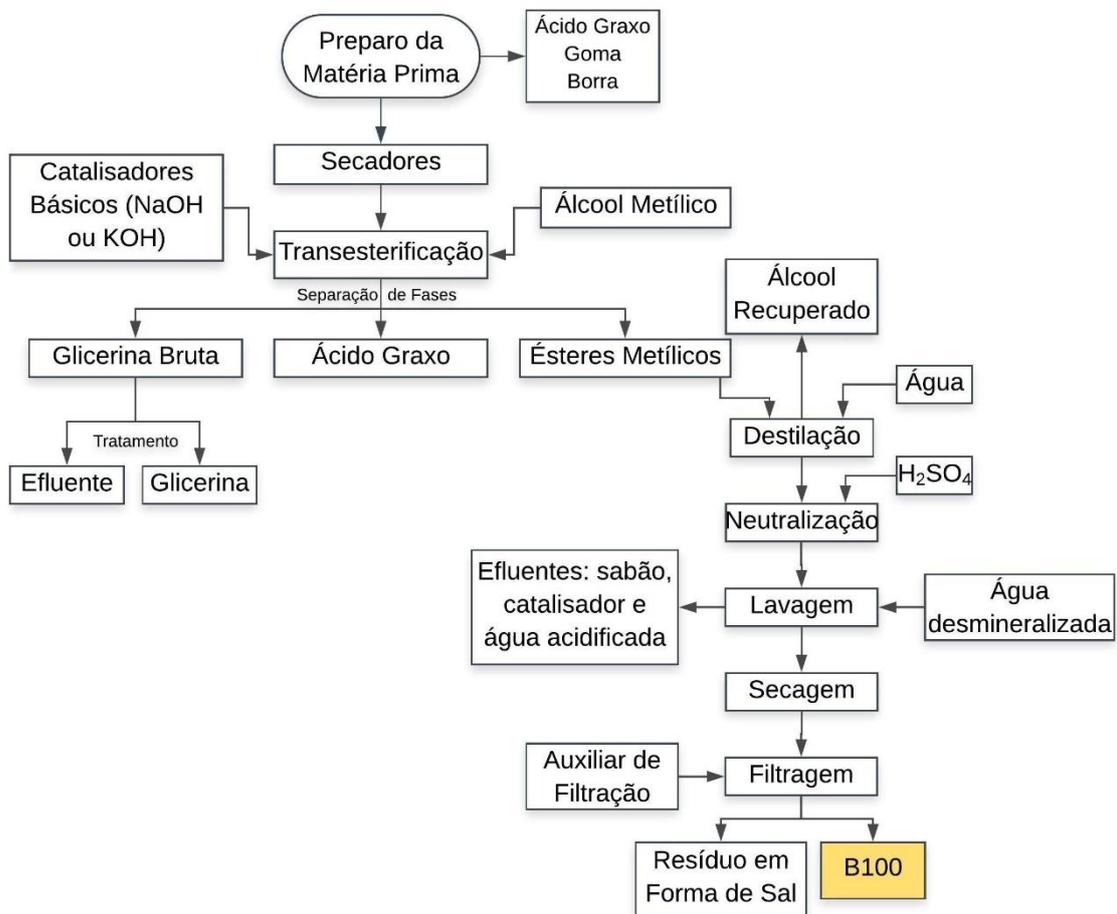
O catalisador é inserido no meio reacional da transesterificação para minimizar o tempo de reação, viabilizando rotas catalíticas que levem aos mesmos produtos mais rapidamente. Os catalisadores podem ser homogêneos, agindo na mesma fase que os demais reagentes, ou heterogêneo, agindo em outra fase, geralmente como sólidos. Os catalisadores homogêneos, como NaOH e KOH, possuem maior empregabilidade nas plantas de produção de biodiesel devido a simplicidade no uso e as rápidas conversões dos acilgliceróis em ésteres (KONDAMUDI *et al.*, 2011).

A transesterificação com catalisador alcalino também possui suas limitações, necessitando de um alto grau de pureza das matérias-primas, que devem ser anidros para evitar-se reações indesejáveis de saponificação, que também podem ser formados pela presença de alto teor de ácidos graxos livres (FFA), que ao reagirem com o catalisador alcalino também formam sabões. A saponificação é uma reação altamente prejudicial ao processo, consumindo o catalisador, diminuindo o rendimento e dificultando a separação entre glicerol e biodiesel (KONDAMUDI *et al.*, 2011).

Considerando as dificuldades e vantagens, pode-se afirmar que produção de ésteres metílicos via transesterificação homogênea ainda é a de maior empregabilidade em escala industrial, levando a rendimentos muito elevados, em condições amenas, que são facilmente controladas, e despendendo de pouco tempo para conclusão (BORGES & DÍAZ, 2012). A Figura 3.5 apresenta um fluxograma completo do processo onde o biodiesel é obtido via transesterificação por rota metílica, com catálise básica e homogênea.

O preparo da matéria-prima, antes do início de sua conversão em biodiesel, tem por objetivo a redução de umidade e acidez da mesma, variando com a fonte da matéria graxa empregada como matéria prima, criando assim condições ótimas para elevar as taxas de conversão. Realizada a reação de transesterificação, na presença de um catalisador básico (NaOH ou KOH) e o metanol, que irá reagir com as moléculas de acilgliceróis para a formação de ésteres metílicos e glicerina, efetua-se a separação das fases ricas em glicerina, ácidos graxos e ésteres metílicos, que ocorre por meio de decantação ou centrifugação, operação possível devido a grande diferença de densidade entre os componentes da mistura. A fase

de maior interesse, com maior concentração de ésteres metílicos, é então submetida a uma série de tratamentos de purificação para a remoção de álcool residual, catalisador e sabões. A lavagem dos ésteres metílicos ocorre pela adição de água desmineralizada com objetivo de remover impurezas que diminuem a eficiência do combustível nos motores a combustão, tornando necessária a inclusão de etapas de secagem do mesmo, uma vez que a água deve estar presente em limites regulamentados. Por fim, adiciona-se agentes que auxiliam na filtração do biodiesel, como a sílica ou sulfato de sódio, para garantir a remoção de água e outras impurezas, produzindo desta forma o biodiesel com 100% de ésteres metílicos, ou B100 (Ministério do Meio Ambiente, 2017).



**FONTE:** Adaptado de Ministério do Meio Ambiente, 2017.  
**Figura 3.5.** Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel por Transesterificação.

Da perspectiva industrial ainda existem grandes limitantes para que a transesterificação homogênea se torne eficiente ao ponto de o biodiesel assumir papel de maior destaque no campo das energias. Segundo Semwal *et al.* (2011) os limitantes são:

- i. Dificuldade na remoção do K/Na no produto final;
- ii. Ineficiência do processo de separação do glicerol do biodiesel;
- iii. Elevado custos produtivos devido a etapas de lavagem, purificação do biodiesel e tratamento dos efluentes;
- iv. Grandes volumes de água gastos na lavagem.

### 3.4. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A pureza do biodiesel influencia significativamente no desempenho dos motores de combustão, conforme apresenta a Tabela 3.1 (BANGA & VARSHNEY, 2010). As indústrias incrementam seus processos com operações que visam eliminar totalmente, ou minimizar a presença das principais impurezas do biodiesel, como glicerol, metanol, catalisador, sabão, sais e óleo não reagido (FFA, MAG, DAG e TAG) (BERRIOS & SKELTON, 2008; ATADASHI, 2011).

**Tabela 3.1.** Avarias causadas pela presença de impurezas no biodiesel (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

<b>Impurezas</b>	<b>Avaria</b>
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Reduz a viscosidade, densidade e ponto de fulgor do combustível;</li> <li>– Prejudica os motores, deteriorando as vedações e componentes de borracha, além de promover a corrosão de partes de alumínio e zinco.</li> </ul>
Água	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Reduz o calor de combustão;</li> <li>– Hidrolisa os ésteres metílicos;</li> <li>– Promove o desenvolvimento microbiano, inutilizando filtros;</li> <li>– Ao formar cristais de gelo, aumenta a gelificação do combustível;</li> <li>– Contribui para corrosão de tubos e bombas de injeção;</li> <li>– Falha da bomba de combustível.</li> </ul>
Sabão e Catalisador	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Danificação dos injetores e conexões com os filtros;</li> <li>– Corrosão e enfraquecimento do motor;</li> </ul>
Ácidos Graxos Livres	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Reduz a estabilidade à oxidação do biodiesel;</li> <li>– Corrosão dos componentes do motor.</li> </ul>
MAG, DAG e TAG	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Aumento da cristalização, turbidez, viscosidade;</li> <li>– Aumento de depósitos em pistões, válvulas e bicos de injeção, diminuindo a eficiência do sistema.</li> </ul>
Glicerol	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Dificulta o armazenamento do combustível;</li> <li>– Aumento de depósitos de fundos nos tanques de armazenamento e incrustações nos injetores;</li> <li>– Maior emissão de aldeídos e acroleína;</li> <li>– Reduz a durabilidade dos motores.</li> </ul>

Desta forma, as empresas autorizadas pela ANP, ou que pretendem alcançar tal *status*, para tornar possível a produção e venda do biodiesel, devem buscar constantemente otimizar seus processos no intuito de satisfazer os indicadores de qualidade prescritos na Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 (Tabela 3.2).

**Tabela 3.2.** Especificações de qualidade estabelecidas para o Biodiesel (ANP, 2014).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT/NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662
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	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	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
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908	6584	EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 15908	6584	EN 14105
Monoglicerol, máx	% massa	0,7	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Diglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Triglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 15344 15908	6584	EN 14105
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6	-	-	EN 14112 EN 15751

Ao término da transesterificação, o biodiesel em seu estado bruto, contendo todos os componentes residuais, é separado do glicerol, seu principal contaminante. A solubilidade do glicerol nos ésteres é baixa e a diferença de densidade entre as fases é elevada o suficiente (biodiesel bruto 880 kg/m<sup>3</sup> e glicerol 1050 kg/m<sup>3</sup>) para promover uma separação rápida e espontânea das duas fases. A

taxa em que ocorre a separação será influenciada pelo pH da mistura reacional pela presença de metanol (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

#### 3.4.1. Técnicas de purificação

Normalmente, tratando-se de produções em pequena escala, a separação do biodiesel bruto e suas impurezas ocorre gravitacionalmente no próprio reator de transesterificação ou em tanque de sedimentação separado. Em processos maiores de escala industrial e de funcionamento contínuo, a separação é geralmente realizada com o auxílio de centrífugas de disco. Entre os métodos mais utilizados para purificar o biodiesel bruto estão a lavagem a seco e a úmido. A lavagem a úmido é convencionalmente empregada em um maior número de indústrias, sendo que com o constante aperfeiçoamento da técnica de lavagem a seco, ambas são aceitas e oferecem, dentro das suas limitações, resultados satisfatórios (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

A lavagem a úmido do biodiesel bruto, que convencionalmente utiliza como solvente a água, por muito tempo foi empregada como única alternativa para remoção de impurezas solúveis da mistura de ésteres, tais como catalisador, metanol, sabão e glicerol, no entanto, existem variantes desta técnica que empregam outros solventes, como água deionizada, ácido mineral e solventes orgânicos. Para otimizar a operação de purificação, algumas indústrias aplicam uma destilação ou evaporação anterior a lavagem a úmido, no intuito de remover o excesso de álcool presente no meio. Ao término da lavagem, o biodiesel é geralmente seco sobre sulfato de sódio ou com o uso de peneiras moleculares ligadas a filtros, ou ainda por remoção com um gás quente (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

A remoção do glicerol e metanol são eficientes no processo de lavagem a úmido devido à elevada solubilidade dos mesmos em água, removendo também porcentagens significativas de compostos residuais, como sódio e sabão. A saponificação, além dos problemas citados, prejudica a separação de fases no momento da purificação do biodiesel ao formar uma emulsão estável na interface

do sistema (CANAKCI & VAN GERPEN, 2001; VICENTE *et al.*, 2004). Segundo Mendow *et al.* (2011), as transesterificações que ocorrem na presença de etanol formam uma quantidade de sabão de até quatro vezes mais quando comparada aquelas que utilizam metanol nas mesmas condições de reação.

Algumas desvantagens que precisam ser superadas para que o processo de lavagem a úmido seja otimizado, sendo elas (ENCINAR, *et al.*, 2007; ISSARIYAKUL, *et al.*, 2008; BOUAID, *et al.*, 2009):

- i. São necessários grandes volumes de água, que posteriormente se tornam efluentes a serem tratados;
- ii. É possível que haja formação de ácidos graxos livres por hidrólise de ésteres na presença de água;
- iii. A secagem do produto para a remoção dos traços de água eleva o custo da energia;
- iv. Possível formação de emulsão estável na presença de sabões, diminuindo o rendimento do processo pela perda de biodiesel;
- v. Demanda de longos períodos devido as múltiplas lavagens, separação de água/biodiesel e secagem de biodiesel;

Buscando contornar os problemas e desvantagens verificados na lavagem a úmido, surge a lavagem a seco como opção de técnica para remover os contaminantes do biodiesel bruto, geralmente via processo de adsorção ou pela passagem do biodiesel através de leito fixo com resina de permuta iônica. Em muitos casos, os procedimentos envolvendo a lavagem a seco são desenvolvidos por tentativa e erro, considerando as especificidades de cada sistema (WALL *et al.*, 2011)

No processo de lavagem a seco por adsorção são empregados diferentes materiais adsorventes para tratar o biodiesel bruto, como silicato de magnésio (Magnesol), silicato de cálcio e biossorventes. O glicerol que é adsorvido na superfície do adsorvente, carrega consigo o sabão, devido às fortes interações sabão/glicerol, removendo assim ambas as impurezas do biodiesel bruto. Os adsorventes utilizados na lavagem a seco, podem ser reutilizados em outros

processos, como produção de fertilizantes e aterros (BERRIOS & SKELTON, 2008).

As resinas utilizadas nos leitos de troca iônica podem conter diferentes características, sendo que geralmente são utilizadas pequenas esferas de estireno revestidas com grupos polares, para promover a troca de íons, como sódio ou potássio do sabão, para um íon de permuta iônica (íon de hidrogênio), promovendo a quebra da impureza e formando ácido graxo livre. Diferente dos adsorventes, não se indica a regeneração das resinas utilizadas para a permuta iônica, tornando-se uma desvantagem para o processo (BERRIOS & SKELTON, 2008).

Embora verifica-se que entre as técnicas de lavagem a seco, a remoção do metanol via adsorção com Magnesol tenha maior eficiência quando comparado aquelas que utilizam de leitos de troca iônica, observa-se que existe uma deficiência de ambas as técnicas na remoção do metanol até as concentrações estabelecidas pelas regulamentações. A lavagem a seco ainda apresenta algumas desvantagens como (BERRIOS & SKELTON, 2008):

- i. Difícil separação do Magnesol da filtração de biodiesel;
- ii. As resinas de troca iônica não eliminam suficientemente o metanol;
- iii. É necessário a utilização de equipamento extra (colunas e bombas);
- iv. Maiores custos operacionais quando comparado a lavagem a úmido;
- v. Geração de resíduos sólidos, uma vez que a regeneração das resinas de troca iônica não é recomendada pelos fornecedores, devido à impregnação irreversível das resinas e conseqüente queda da eficiência do processo;
- vi. Falta de informação sobre a composição química das resinas de permuta iônica.

### 3.4.2. Emprego de Líquido Iônico na purificação de biodiesel

#### 3.4.2.1. *Definição de líquido iônico*

As descrições dos primeiros líquidos iônicos (LI) formulados foram do nitrato de 2-hidroxietilamônio (GABRIEL e WEINER, 1888), que possuía ponto de fusão

entre 52 e 55 °C, e do etilamônio (WALDEN, 1914), com ponto de fusão de 12 °C. Em 1940 também foi relatado que ao misturar cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, formou-se um sistema iônico com baixo ponto de fusão, próximo a -40 °C, isto ocorre, pois, este sistema apresenta uma fraca interação interiônica, e deste modo, baixa energia de retículo cristalino (STRACKE, 2008). Desde então os líquidos iônicos vêm conquistando maior visibilidade na comunidade científica, tendo um aumento considerável do número de artigos publicados a respeito dos mesmos nas últimas décadas (COSTA, 2016).

O termo “líquido iônico”, em princípio, pode ser compreendido de duas maneiras: uma solução iônica, como por exemplo uma solução de NaCl, ou sais que foram fundidos quando aquecidos até o ponto de fusão, sendo que geralmente estas temperaturas ultrapassam os 700 °C. Deste modo, qualquer que seja o composto que apresente uma estrutura cristalina iônica-covalente em estado líquido, em princípio pode ser considerado um líquido iônico (DUPONT *et al.*, 2000).

Uma das definições mais empregadas para definir o líquido iônico é utilizada por Mendes (2013), e diz que “todo material iônico o qual é líquido à temperatura de 100 °C”, no entanto esta definição deixa mal definidas as questões referentes a constituição do mesmo. Alguns autores indicam que o líquido iônico é composto fundamentalmente por cátions com ânions discretos ( $BF_4^-$  e  $NO_3^-$ ), no entanto esta definição ainda é incompleta, pois ao afirmar isto, exclui alguns sistemas tais como: cloroaluminatos e outros sistemas eutéticos.

Segundo Welton (1999) e Chiappe & Pieraccini. (2005), é possível classificar os LI's em primeira geração, sendo aqueles baseados em eutéticos, que são caracterizados por misturas de dois ou mais componentes, que devido as fortes interações iônicas, tem um único ponto de fusão, ou congelamento, consideravelmente inferior ao das substâncias puras, e os de segunda geração, sendo aqueles que possuem ânions discretos. Outros autores buscam por categorizar os da primeira geração conforme a natureza do agente complexante (ácido de Lewis ou de Brosted-Lowry) (ABBOTT *et al.*, 2006; ABBOTT *et al.*, 2007).

Considerando as definições citadas, em geral adota-se que os LI's são sais compostos unicamente por íons (cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos), que apresentam temperatura de fusão inferior à de ebulição da água,

ou seja, líquidos a temperatura de 30 °C. Este fato, se deve a baixa energia reticular e a grande entropia que é gerada quando ocorre a união de grandes cátions orgânicos (podendo também conter um grupo central inorgânico ligado a cadeias carbônicas) e ânions pouco coordenantes, resultando em um estado líquido termodinamicamente favorável (ANDERSON *et al.*, 2005; KROSSING *et al.*, 2006). As pesquisas sobre líquidos iônicos se expandem exponencialmente devido a capacidade de se manipular às propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, hidrofobicidade e solubilidade) através da combinação entre os cátions e ânions, ou ainda pela adição de grupos funcionais (tunabilidade), tornando-os conhecidos como “*designer solvents*” (PERNAK *et al.*, 2005; OHNO *et al.*, 2011; KROON *et al.*, 2013). Segundo Costa (2016) outras características importantes dos LI's:

- i. Pressão de vapor desprezível;
- ii. Elevada estabilidade térmica e química;
- iii. Baixa inflamabilidade e toxicidade;
- iv. Alta capacidade em dissolver uma grande variedade de materiais orgânicos e inorgânicos;
- v. Podem ser reciclados e reutilizados;
- vi. Condutividade iônica alta.

Os líquidos iônicos são divididos em duas classes, sendo elas apróticos e próticos. Quando o líquido iônico apresenta baixa capacidade em doar elétrons e possuem grandes momentos dipolares (separação de cargas em uma mesma molécula), trata-se de um LI aprótico, enquanto os próticos são bons doadores de elétrons e tendem a formar pontes de hidrogênio, normalmente apresentando sítios com elétrons não compartilhados (ÁLVAREZ *et al.*, 2010).

Considerados como clássicos, atualmente verifica-se que os LI's apróticos são os mais estudados, no entanto o alto custo relativo a síntese dos mesmos, acaba por tornar-se uma vantagem na exploração dos próticos. Estes por serem produzidos de maneira simples, via transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted (um cátion com grupamento amino), acaba por fornecer um líquido iônico mais barato e que ainda minimiza a geração de resíduos

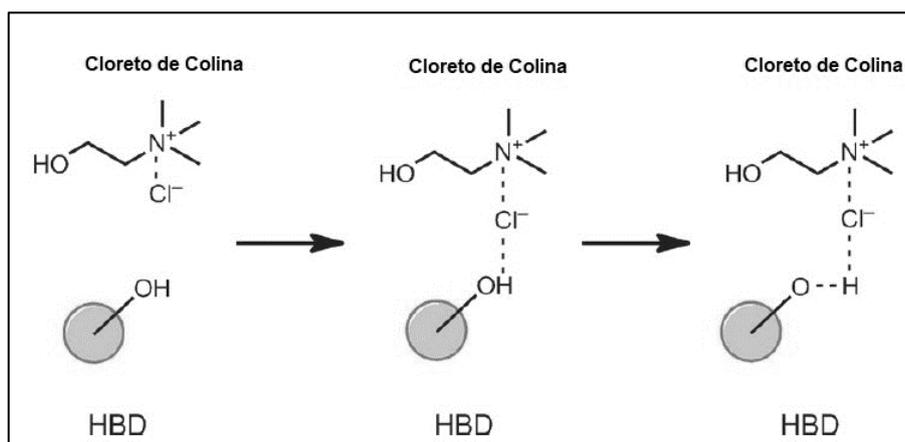
em sua produção, apresenta menor toxicidade e maior biodegradabilidade quando comparados aos apróticos (ÁLVAREZ *et al.*, 2010; OLIVIER-BOURBIGOU *et al.*, 2010; PERIC *et al.*, 2013).

De modo geral, os líquidos iônicos próticos são compostos por cátions orgânicos de alto peso molecular (ex., imidazólio e pirazólio) juntamente com substituintes alquílicos de cadeia longa, e uma grande variedade de ânions. Os LI's próticos são baseados em cátions do tipo aminas substituídas (ex., monoetanolamina, dietanolamina), com a presença de ácidos orgânicos (ex., ácido fórmico e ácido propionico) que assumem a função de ânion (PERIC *et al.*, 2013).

#### 3.4.2.2. Líquido iônico como solvente

A possibilidade de selecionar o ânion e o cátion que formarão o líquido iônico, bem como a incorporação de grupos funcionais específicos como parte da sua estrutura, atribuem a capacidade de interagir com tipos específicos de substâncias (BESSA, 2015). As ligações de hidrogênio, presentes em solventes na forma de O-H ou N-H, são bons exemplos de grupos funcionais que, de modo geral, possuem grande influência sobre interações solvente-soluto, de modo que atuam como doadores de prótons, sendo capazes de formar novas ligações de hidrogênio (PINTO, 2016).

Em 2004, Abbott *et al.*, no desenvolvimento de pesquisas a respeito de solventes, introduziu um novo tipo de líquido iônico, que ficou conhecido como *Deep Eutectic Solvent* (DES), na qual inicialmente um solvente foi sintetizado a base de cloreto de colina e ureia na proporção de 1:2, formando uma mistura eutética líquida à temperatura de 30 °C. A principal força motriz que viabiliza a formação dessa mistura eutética líquida a temperatura de 30 °C, são as pontes de hidrogênio e interações de *van der Waals* que se formam entre os dois constituintes da mistura. A Figura 3.6 exemplifica a formação de um DES em que foram estabelecidas interações entre o cloreto de colina e a ureia, de modo que o íon cloreto interage com o hidrogênio do grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) (HAYYAN *et al.*, 2013; GARC *et al.*, 2015).



FONTE: COSTA, 2016.

Figura 3.6. Exemplo da formação de uma DES.

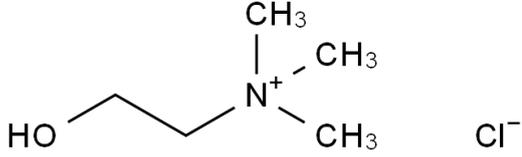
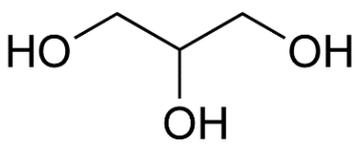
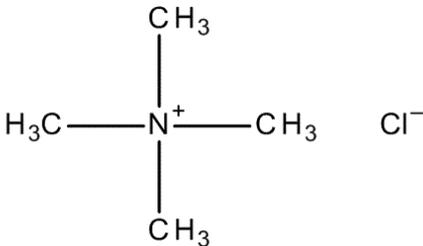
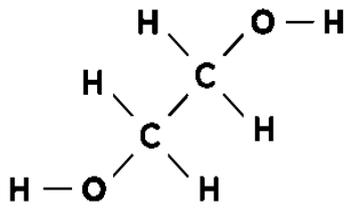
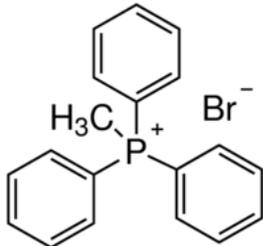
O termo “eutético”, que constitui o significado do nome DES, define uma mistura de dois ou mais compostos que, a uma composição bem definida, apresenta uma temperatura de fusão/congelamento único, mínimo e significativamente menor que os dos componentes puros. Esta última característica é um reflexo das afinidades não-covalentes a nível molecular, ou seja, a redistribuição da carga do ânion que ocorre por meio de ligações de hidrogênio é o motivo da diminuição da temperatura de fusão/congelamento da mistura (ABBOTT *et al.*, 2007).

Segundo Zhang *et al.* (2012) e Morrison *et al.* (2009), um líquido iônico do tipo DES é formado pela mistura de um aceitador de pontes de hidrogênio (HBA) e um doador de pontes de hidrogênio (HBD), sendo que as fortes interações entre ambos justificam a diminuição da temperatura de fusão/congelamento.

O

Quadro 3.1 apresenta alguns exemplos de HBA's e HBD's, em que a escolha dos mesmos influenciará nas propriedades físicas que o solvente apresentará (HAYYAN *et al.*, 2013).

**Quadro 3.1.** Exemplos de aceitadores (HBA) e doadores (HBD) de ligação de hidrogênio.

HBA	HBD
<p>Cloreto de Colina</p> 	<p>Glicerol</p> 
<p>Cloreto de Tetrametilamônio</p> 	<p>Etileno Glicol</p> 
<p>Brometo de Metiltrifenilfosfônio</p> 	<p>Trietilenoglicol</p> 

A maioria dos estudos que são realizados em torno desta classe de líquidos iônicos, os DES, utilizam cátions de amônio quaternário, principalmente na forma do sal cloreto de colina, que servirá como um HBA (HAYYAN *et al.*, 2013a).

As vantagens acerca da utilização dos *Deep Eutectic Solvents* são muitas, uma vez que são de simples preparo, biodegradáveis e possuem custo relativamente baixo. Esta classe de líquido iônico apresenta grande versatilidade com relação as aplicações, pois são vários HBD's que podem ser utilizados, tornando possível a síntese de inúmeros e diferentes solventes, capazes de atender as especificidades de cada processo de acordo com as propriedades termofísicas alcançadas (HAYYAN *et al.*, 2013a).

Os líquidos iônicos do tipo DES, do ponto de vista da Química Verde, atraem ainda mais atenção dos pesquisadores, uma vez que, segundo Florindo *et al.*, (2014):

- i. Apresentam uma alta biodegradabilidade;
- ii. Possui economia de átomos de 100% na sua síntese;
- iii. Fácil manuseio;
- iv. Não é necessária purificação;
- v. Podem ser recuperados por meio da recristalização do sal.

#### 3.4.2.3. *Purificação de biodiesel com líquido iônico*

Os líquidos iônicos têm atraído a atenção das indústrias produtoras de biodiesel devido a sua capacidade de atuarem como catalisador, co-solvente ou solventes de extração. Estes compostos fornecem uma alternativa de solvente ambientalmente mais correta do que os solventes orgânicos convencionalmente utilizados, devido as suas propriedades físico-químicas únicas, podendo assim dissolver uma vasta variedade de compostos (WELTON, 1999; ZHAO & BAKER, 2013).

A complexidade dos processos de síntese e alto custo dos reagentes, levou a grande parte dos líquidos iônicos a perder sua viabilidade no emprego de processos industriais. No entanto, com a desenvolvimento dos DES surgiram novas possibilidades, uma vez que suas propriedades como “*designer solvents*” se mostraram equivalentes as das demais classes, além de ter fácil preparo, alta pureza, baixo custo e toxicidade, biodegradabilidade e não ser reativo com água (ABOTT *et al.*, 2004).

Os líquidos iônicos do tipo DES podem ser utilizados como solventes de extração na produção de biodiesel para a separação de lipídios de microalgas e sementes oleaginosas, ácidos graxos livres (FFA) da matéria-prima oleosa, glicerol e ésteres de ácidos graxos insaturados a partir de biodiesel bruto (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

Em sua pesquisa, Abbott *et al.* (2007a) mostraram ser possível separar com eficiência o glicerol misturado ao biodiesel obtido a partir de óleo de colza e de soja por rota etílica, catalisada com KOH, utilizando como solvente um líquido iônico do tipo DES baseado em glicerol e sal de amônio quaternário, em uma proporção de 1:1. Os autores obtiveram para o biodiesel de soja e colza purificados um teor de glicerol livre em 0,06% e 0,02% respectivamente. Shahbaz *et al.* (2011) também mostraram que o DES sintetizado a partir de cloreto de colina: glicerol foi capaz de reduzir os teores de catalisador KOH (cerca de 98%) e de água no biodiesel bruto de óleo de palma, a valores abaixo dos limites exigidos de 5 mg/kg<sub>biodiesel</sub>, conforme as normas internacionais ASTM D6751 e EN 14214.

A alta polaridade dos *Deep Eutectic Solvents* os tornam capazes de separar outras impurezas do biodiesel além do glicerol livre (GL), como ácidos graxos livres (FFA) e acilgliceróis (MAG, DAG e TAG) não reagidos. Os DES's também contribuem com a redução do teor de umidade do biodiesel, sendo que é solúvel em água e insolúvel em biodiesel (Zhang *et al.*, 2012).

A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos por outros pesquisadores que propuseram purificar o biodiesel utilizando de líquidos iônicos do tipo DES.

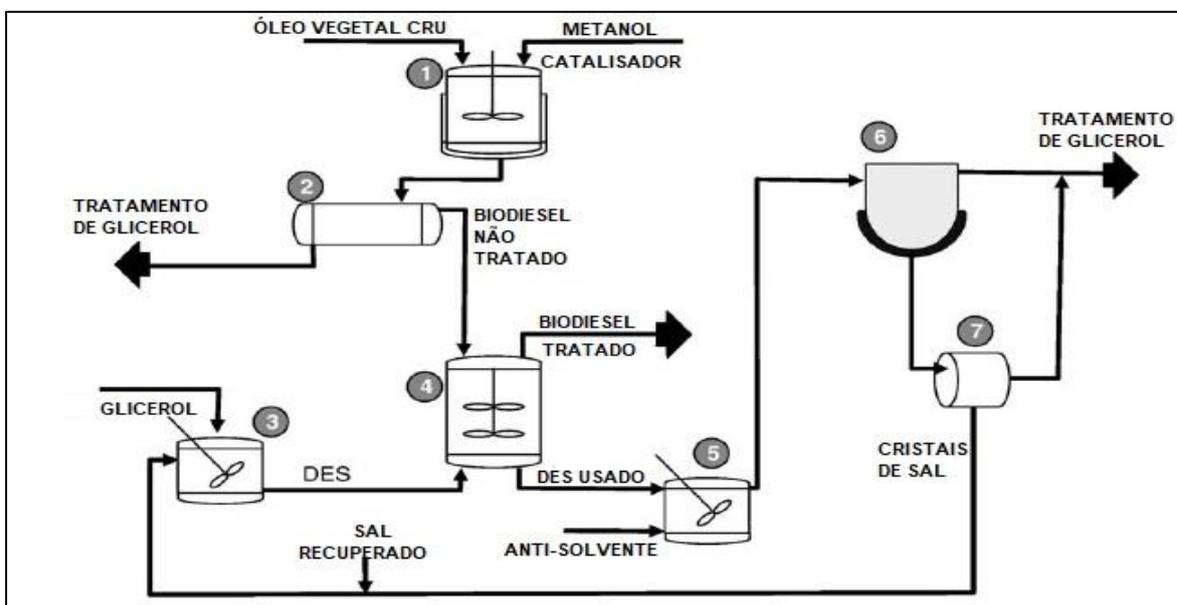
**Tabela 3.3.** Resultados para purificação de biodiesel com líquidos iônicos a base de cloreto de colina (CHCl) encontrados na literatura.

Referência	Fonte de óleo	Condições da Lavagem			Remoção de Impureza (%)				
		Composição do LI (razão molar)	Mistura LI:Bio (razão molar)	Agitação	MAG	DAG	TAG	GL	Total
Niawanti, <i>et al.</i> , 2017	Farelo de arroz	CHCl:EG (1:2)	1:4	2	93,3	93,8	27,5	-	68,95
Ho, <i>et al.</i> , 2015	Palma	CHCl:EG:G (1:2:1)	0,5:1	2	100	100	100	100	100

O autor Niawanti *et al.* (2017) lavou um biodiesel de alto teor de impurezas (teor de ésteres de ≈89%), empregando um líquido iônico do tipo DES bicomponente, obtendo resultados satisfatórios ao reduzir significativamente os acilgliceróis, ao misturar pequenos volumes de solvente ao biodiesel. Ho *et al.* (2015) obteve a máxima eficiência em seus estudos, no entanto observa-se que o

mesmo lavou m biodiesel com altas concentrações de ésteres, ou seja, baixos teores de impurezas, tal como Hayyan *et al.* (2010), Shahbaz *et al.* (2010) e Shahbaz *et al.* (2011a).

Hayyan *et al.* (2010) propuseram um processo industrial contínuo para a produção de biodiesel utilizando o DES na separação dos produtos (Figura 3.7), na qual seria possível recuperar e reutilizar o solvente, sendo que esta técnica supera várias deficiências dos métodos convencionais de purificação, além de fornecer uma alternativa de baixo custo.



FONTE: Hayyan, *et al.*, 2010.

**Figura 3.7.** Esquema do processo proposto para a purificação do biodiesel. 1: reator de transesterificação; 2: decantador; 3: tanque de mistura e síntese de DES; 4: separador; 5: tanque de mistura, 6: cristalizador, 7: filtro rotativo.

Na Figura 3.7, ao término da transesterificação metanólica do óleo vegetal, alimenta-se um decantador onde ocorre a separação espontânea da glicerina livre, que é direcionada a um sistema de tratamento. O biodiesel bruto, ou não tratado, é então misturado ao líquido iônico do tipo DES em um extrator, onde ocorrerá a lavagem do mesmo, gerando um biodiesel purificado e uma fase de solvente contaminado. Para recuperação do DES, o solvente contaminado é misturado a um anti-solvente, que irá promover a recristalização do sal de cloreto de colina em um equipamento adequado. Ao passar por filtros de tambor rotativo, o sal está pronto

para compor a mistura eutética com o glicerol tratado dentro do sistema, dando início novamente ao ciclo de lavagem do biodiesel (HAYYAN *et al.*, 2010)

A lavagem a úmido é o método mais empregado na purificação do biodiesel nas refinarias, oferecendo resultados satisfatórios com relação aos parâmetros estabelecidos pelas resoluções vigentes. No entanto, como apresentado, este processo convencional, além de ser oneroso, implica em elevado gasto de tempo e geração de grandes volumes de efluentes, indicando a necessidade em se buscar novos métodos para se superar estas limitações.

Os líquidos iônicos do tipo DES, devido seu baixo custo, baixa toxicidade, biodegradabilidade, simples forma de preparo e versatilidade de aplicações, representam uma alternativa de alta eficiência, possível de ser reciclada e recuperada para reutilização no processo de lavagem do biodiesel, conforme observado nos estudos de Abbott *et al.* (2007a), Hayyan *et al.* (2010), Ho *et al.* (2015), e Niawanti *et al.* (2017).

Os líquidos iônicos do tipo DES, conforme apontado por Abbott *et al.* (2004), por se apresentarem como “*designer solvents*”, permitem ser formados por meio de inúmeras combinações de diferentes componentes, fornecendo propriedades únicas de acordo com as escolhas de HBA e HBD. Esta propriedade dos LI's permite avaliar novas combinações para determinar um novo solvente capaz de remover as impurezas do biodiesel, de maneira mais eficiente do que os existentes, sendo ainda de extrema importância analisar as condições operacionais que ocorre a lavagem, para que, futuramente, esta técnica seja integrada as refinarias.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. REAGENTES

Na reação de transesterificação foram utilizados óleo de soja comercial, hidróxido de potássio 85% de pureza (Aphatec) e metanol 99,8% (Anidrol). Os reagentes utilizados na síntese dos líquidos iônicos foram cloreto de colina Purex 98% (Inlab), glicerol 99,5% (Synth), etilenoglicol 99% (Synth), trietilenoglicol 98% (Dinâmica). Os reagentes periodato de sódio (Synth), ácido sulfúrico 95% (Dinâmica) e indicador azul de bromotimol (Dinâmica), foram empregados na determinação da glicerina livre nas amostras de biodiesel. Etanol absoluto 99,8% (Neon) foi empregado na análise de concentração de potássio no biodiesel.

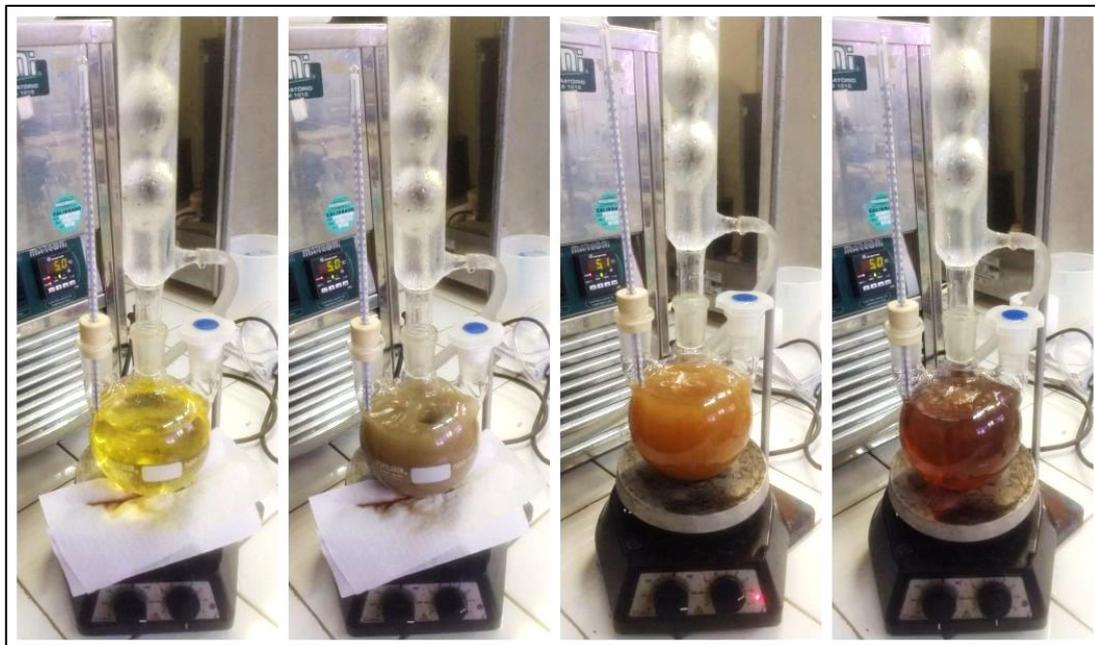
Para a determinar o teor de umidade por Karl Fisher, utilizou-se metanol (Anidrol) e titulante *Hydranal-Composite 5* (Sigma-Aldrich). As análises realizadas em cromatógrafo a gás utilizaram de n-heptano grau HPLC de pureza (Honeywell) e heptadecanoato de metila 99% (Sigma-Aldrich) como padrão interno.

### 4.2. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

#### 4.2.1. Metodologia 1

A metodologia aplicada por Shahbaz et al. (2011a), em seus estudos para a remoção de glicerol do biodiesel de palma por meio de líquidos iônicos do tipo DES, foi adaptada para os objetivos deste trabalho. Os ésteres foram produzidos por meio da reação de transesterificação do óleo de soja comercial por rota metílica e catálise básica e homogênea. Para tal preparou-se uma solução de hidróxido de potássio (2% da massa de óleo) em metanol, agitando manualmente a mesma até a dissolução completa dos sólidos. O metanol foi utilizado em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio da reação em direção a formação dos ésteres, mantendo uma razão molar de mistura de 1:10 em relação ao óleo de soja, sendo o óleo previamente aquecido a 80 °C para posterior mistura com os demais reagentes. A reação de transesterificação foi realizada em sistema de refluxo para o metanol,

conforme apresenta a Figura 4.1, com agitação constante de cerca de 400 rpm e temperatura de aproximadamente 68 °C, ao longo de 1 hora.



**FONTE:** Autor.

**Figura 4.1.** Sistema com refluxo de metanol utilizado para produção de B90 e alterações de aspecto do volume reacional ao longo da transesterificação.

Ao término do tempo de reação, transferiu-se o volume reacional para um funil de decantação, e após 24 horas se obteve a separação espontânea das fases (Figura 4.2). A fase inferior, rica em glicerol, foi separada da superior, rica em ésteres metílicos, obtendo um biodiesel bruto, ou seja, um volume rico em ésteres metílicos, mas que não foi submetido a nenhum processo de purificação, como a lavagem e secagem.

O biodiesel bruto, devido à alta basicidade e umidade, não pode ter seu teor de ésteres totais quantificados por cromatografia a gás, sendo que estas características podem danificar o equipamento.

A lavagem do biodiesel bruto foi realizada em seis etapas com cerca de 300 mL de água destilada a 60 °C, com a secagem em estufa por 3 horas a 105 °C, assim o biodiesel com pré-tratamento, denominado de B90 em função do teor de éster, foi armazenado em frasco âmbar e geladeira.



**FONTE:** Autor.

**Figura 4.2.** Separação da fase rica em ésteres e da fase glicerizada em funil de separação squibb.

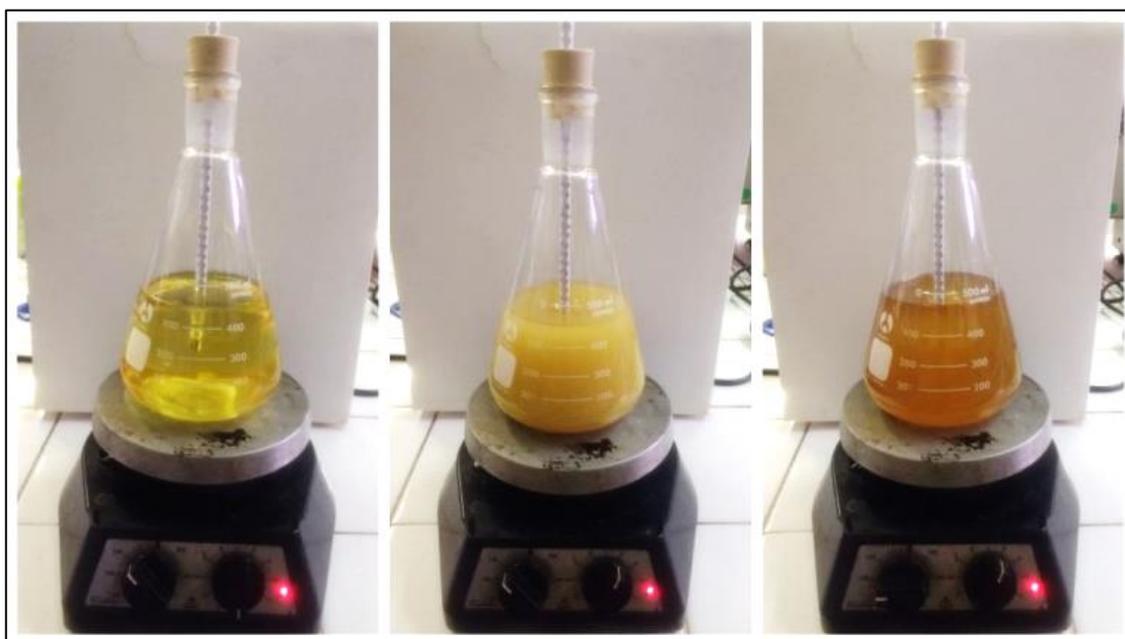
A necessidade em determinar o teor de ésteres totais inicial nas amostras utilizadas em algumas análises (seleção do solvente, influência da temperatura e reutilização do solvente) tornou necessário utilizar o biodiesel sintetizado por meio da Metodologia 1, em duas condições:

- i. Biodiesel Bruto: sem pré-tratamentos, apresentando o teor máximo de impurezas (MAG, DAG, TAG, glicerol, água, metanol e catalisador);
- ii. B90: biodiesel com  $90\% \pm 2$  de teor de ésteres totais, lavado com água e seco em estufa, para redução de impurezas e determinação exata da condição inicial em cromatógrafo a gás.

#### 4.2.2. Metodologia 2

Foi necessário realizar novas adaptações sobre a metodologia aplicada por Shahbaz, et al. (2011a), de modo a sintetizar-se um biodiesel de baixo teor de ésteres (B70) para avaliar a cinética da lavagem do biodiesel. Para tal, a reação de

transesterificação metanólica homogênea do óleo de soja comercial foi realizada sobre chapa com aquecimento e agitação magnética de 400 rpm e temperatura constante de 40 °C, sem refluxo de metanol, conforme a Figura 4.3. Empregou-se uma razão molar entre óleo:metanol de 1:3, sendo mantido o KOH como catalisador (0,5% em relação a massa de óleo). A falta de refluxo do metanol, a redução da razão molar entre óleo:metanol e da proporção de catalisador, são fatores que afetam diretamente a conversão dos acilgliceróis em ésteres metílicos. Após 1 hora de reação, submeteu-se o volume reacional ao mesmo procedimento de lavagem e secagem, conforme metodologia 1. O biodiesel produzido nesta etapa foi denominado de B70 em função do teor de éster.



**FONTE:** Autor.

**Figura 4.3.** Sistema sem refluxo de metanol utilizado para produção de biodiesel de B70 e as alterações de aspecto que do volume reacional ao longo da transesterificação.

#### 4.3. ANÁLISES EM CROMATÓGRAFO A GÁS

A quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG), sendo as amostras preparadas conforme a Normativa Europeia EN 14103 (2003), pesando cerca de

0,3 g de amostra em balão volumétrico de 10 mL, completando o volume do mesmo com n-heptano para homogeneização da amostra. Posteriormente, em um eppendorf, misturou-se 100 µL desta solução à 100 µL de uma solução contendo padrão interno (heptadecanoato de metila), a uma concentração conhecida, completando com n-heptano até o volume de 1 mL.

O cromatógrafo a gás PerkinElmer – CLARUS 680, foi utilizado para a separação dos diferentes ésteres metílicos que compõem o biodiesel de soja, estando este equipado com sistema de injeção split e on-column (PSS), coluna capilar de sílica fundida de cianopropilpolisiloxano (Elite-WAX) nas dimensões de 30m x 0,25 mm x 0,5 µm e detector por ionização de chama (FID). O detalhamento das condições instrumentais da metodologia sob a qual as amostras foram submetidas está apresentado no Quadro 4.1. Os cromatogramas foram analisados, tendo as áreas dos picos determinadas a partir do *software Workstation* versão 5.0 (Varian).

O teor de ésteres totais em cada amostra foi determinado empregando o método proposto por Visentainer e Franco (2006), que afirma ser necessário utilizar um fator de correção para cada éster metílico de ácido graxo em relação a um determinado padrão interno, sendo este também um éster metílico, uma vez que estes ésteres respondem diferencialmente no detector de ionização de chama (FID).

**Quadro 4.1.** Detalhamento das condições instrumentais utilizadas no cromatógrafo a gás para determinação do teor de ésteres totais nas amostras.

<b>Programação Injetor PSS</b>	
Temperatura	250 °C
Volume de Injeção	2 µL
Razão de Divisão do Split	1:50
<b>Programação da Coluna Elite-WAX</b>	
Temperatura Inicial	160 °C
Rampa 1	Taxa de aquecimento: 5 °C/min
Temperatura Final	230 °C (permanecendo 2 min.)
Gás de Arraste	Nitrogênio (2 mL.min <sup>-1</sup> )
<b>Programação do Detector FID</b>	
Temperatura	250 °C
Gás da Chama	Hidrogênio (45 mL.min <sup>-1</sup> ) Ar Sintético (450 mL.min <sup>-1</sup> )

O fator de correção teórico ( $F_{CT}$ ) é determinado com base no fato do detector apresentar uma resposta aos ésteres metílicos de forma proporcional à porcentagem em massa, que é relativa à cadeia carbônica de um éster metílico de ácido graxo saturado, no entanto, verifica-se que durante a combustão o detector não responde “apreciavelmente” ao carbono do grupo carboxilato (COO) (VISENTAINER E FRANCO, 2006).

Deste modo, tornou-se necessário determinar os fatores de correção para cada éster identificado no cromatógrafo, sendo estes fatores determinados em relação ao padrão interno utilizado, neste caso, o heptadecanoato de metila (C17:0), para o qual é atribuído um  $F_{CT}$  igual à 1. O  $F_{CT}$  é determinado considerando o número de carbonos ativos ( $C^*$ ), ou seja, o número de carbonos ligados a átomos de hidrogênio (C-H) (VISENTAINER E FRANCO, 2006).

Logo, os fatores de correção teóricos são constantes para os diferentes ésteres metílicos, não podendo assim, serem modificados devido a erros instrumentais ou de técnica. Os valores de  $F_{CT}$  podem ser encontrados nos trabalhos de Visentainer e Franco (2006), sendo apresentados na Tabela 4.1 apenas aqueles fatores que correspondem aos ésteres metílicos identificados nas amostras de biodiesel de soja. O biodiesel de soja transesterificado via metanólica com catálise básica é composto em sua maioria por cinco ésteres de ácidos graxos, sendo eles o palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (CASTILHO-ALMEIDA *et al.* 2012; NAVAS *et al.* 2018; WU *et al.* 2016;)

**Tabela 4.1.** Fator de correção experimental para ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nas amostras (FONTE: Adaptado de VISENTAINER E FRANCO, 2006).

<b>Éster Metílico de Ácido Graxo</b>	<b>Fator de Correção Experimental (<math>F_{CT}</math>)</b>
Palmítico (C16:0)	1,0101
Heptadecanoato de Metila (C17:0) (padrão)	1,0000
Esteárico (C18:0)	0,9910
Oleico (C18:1)	0,9842
Linoleico (C18:2)	0,9776
Linolênico (C18:3)	0,9709

A Equação (01) adaptada de Visentainer e Franco (2006), permite determinar o teor de ésteres totais presentes em cada amostra de biodiesel injetada:

$$\%_{\text{x}} = \frac{M_p \cdot \left( \sum_{i=1}^5 A_{x,i} \cdot F_{CT,i} \right)}{A_p \cdot M_o} \cdot 100 \quad (01)$$

sendo que:

$\%_{\text{x}}$  é o teor de ésteres totais na amostra (%);

$M_p$  é a massa de padrão presente na amostra inserida no CG (mg);

$M_o$  é a massa de amostra inserida no CG (mg);

$A_{x,i}$  é a área no cromatograma relativa ao éster “i”, verificado na amostra analisada ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ );

$A_p$  é a área no cromatograma relativa aos padrão interno na amostra analisada ( $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ );

$F_{CT,i}$  é o fator de correção teórico do éster “i”.

#### 4.4. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

Os líquidos iônicos foram sintetizados conforme a metodologia utilizada por Ho, *et al.* (2015), inicialmente o HBA (cloreto de colina) foi misturado aos HBD's (glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol) conforme as razões molares apresentadas na Tabela 4.2. A reação de síntese ocorreu por meio do aquecimento e agitação constantes, de 80 °C de 300 rpm, respectivamente, ao longo de 1 hora em um sistema fechado, para evitar contaminações com o ar atmosférico.

**Tabela 4.2.** Razões molares de mistura dos reagentes utilizados para a síntese dos líquidos iônicos.

Líquido iônico (LI)	Razão Molar de Mistura	
	HBA	HBD

	<b>Cloreto de Colina</b>	<b>Glicerol</b>	<b>Etilenoglicol</b>	<b>Trietilenoglicol</b>
L1	1	2	-	-
L2	1	-	2	-
L3	1	-	-	2
L4	1	1	1	-
L5	1	1	-	1
L6	1	-	1	1
L7	1	2	1	-
L8	1	1	2	-
L9	1	2	-	1
L10	1	1	-	2
L11	1	-	2	1
L12	1	-	1	2
L13	1	1	1	1

#### 4.5. LAVAGEM DO BIODIESEL PRODUZIDO EMPREGANDO LÍQUIDO IÔNICO

A lavagem do B90, para a remoção das impurezas e para o consequente aumento do teor de ésteres, foi a mesma empregada por Ho, et al. (2015). Para cada um dos líquidos iônicos (LI) sintetizados apresentados na Tabela 4.2, foi avaliada a mistura ao B90 em quatro diferentes razões molares LI:Biodiesel (0.5:1, 1:1, 1.5:1 e 2:1). As misturas foram agitadas a 200 rpm em uma Incubadora com agitação orbital (New Lab), a temperatura de 30 °C, ao longo de 2 horas. Após o tempo de agitação, manteve-se o sistema em repouso por 2 horas, para que houvesse a separação das fases (Figura 4.4), sendo então coletada a fase superior, biodiesel purificado, armazenada e congelada, para posteriores análises do teor de ésteres totais em duplicata em cromatógrafo a gás.



**FONTE:** Autor.

**Figura 4.4.** Separação das fases, biodiesel purificado (superior) e líquido iônico (inferior), após a lavagem do biodiesel.

A eficiência da remoção de impurezas foi determinada pela Equação (02):

$$\%E = \frac{\%I_r}{\%I_o} \cdot 100 \quad (02)$$

sendo que:

$\%E$  é a eficiência da remoção das impurezas na lavagem do biodiesel com LI (%);

$\%I_r$  é o teor total de impurezas removidas na lavagem do biodiesel com LI (%);

$\%I_o$  é o teor total de impurezas inicial no B90 não lavado (%).

O teor total de impurezas removidas na lavagem do biodiesel ( $\%I_r$ ) e o teor total de impurezas inicial no B90 não lavado ( $\%I_o$ ) podem ser determinados pelas Equações (03) e (04) respectivamente:

$$\%I_r = (100 - \%o) - (100 - \%f) \quad (03)$$

$$\%I_o = (100 - \%o) \quad (04)$$

sendo que:

$\%o$  é o teor de ésteres totais inicial no B90 não lavado (%);

$\%o_f$  é o teor de ésteres totais na amostra de biodiesel lavado com LI (%);

A eficiência dos treze diferentes solventes em quatro razões molares de mistura com o biodiesel, foi utilizada para selecionar o solvente que em dada razão de mistura mostrou maior capacidade de remoção de impurezas. Sendo assim, o solvente selecionado foi utilizado nos demais ensaios que avaliaram parâmetros cinéticos, influência da temperatura, reutilização do solvente e comparação com a metodologia convencional a úmido, tendo também sua caracterização físico-química realizada.

#### 4.6. CINÉTICA PARA A LAVAGEM DO BIODIESEL

O efeito do tempo de agitação empregado na lavagem do B70 com LI para purificar o biodiesel foi avaliado por meio da construção de uma curva cinética. Foram realizados novos ensaios de purificação com o LI selecionado nos seguintes tempos de agitação: 15, 30, 45, 60, 120 e 240 minutos. O mesmo procedimento descrito na sessão 4.4 foi empregado para separação de fases e determinação do teor de ésteres por cromatografia gasosa. Desta forma, foi possível determinar o tempo mínimo no qual o teor de ésteres totais se mostrava invariante com o tempo, sendo este valor empregado nos ensaios posteriores.

#### 4.7. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Ao longo do tempo de agitação dos ensaios realizados anteriormente, utilizou-se a temperatura de 30 °C, para avaliar a influência da temperatura nesta etapa do processo de lavagem do biodiesel bruto, foram realizados novos ensaios

(conforme *tópico 4.5.*) variando-se a temperatura em 40, 50 e 60°C. O teor de ésteres totais do biodiesel lavado foi analisado por cromatografia a gás.

#### 4.8. REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

Segundo apontamentos teóricos de Florindo *et al.* (2014), os líquidos iônicos do tipo DES, podem ser reutilizados em novas lavagens, sem que haja a necessidade de purificá-los. Deste modo, realizou-se a lavagem do biodiesel bruto reutilizando uma, duas e três vezes o LI selecionado. Os resultados da eficiência da remoção foram determinados com base no teor de ésteres.

#### 4.9. LAVAGEM DO BIODIESEL BRUTO A ÚMIDO E LAVAGEM COM LÍQUIDO IÔNICO

Para comparar diretamente a eficiência entre o método convencional (lavagem a úmido) e o proposto (lavagem com o líquido iônico selecionado), realizou-se nova transesterificação conforme *Metodologia 1*, sendo que ao final da reação, dividiu-se o volume reacional para efetuar as diferentes lavagens no biodiesel bruto em duplicata:

- i. Lavagem a úmido, utilizado a água como solvente (conforme *Metodologia 1*);
- ii. Lavagem com o líquido iônico selecionado na razão ótima de mistura com o biodiesel bruto (conforme *tópico 4.5*).

A transesterificação que ocorreu conforme a *Metodologia 1*, teve o tempo de reação dobrado, para 2 h, nestes ensaios, para garantir que o biodiesel bruto apresentasse altos teores de ésteres.

#### 4.9.1. Teor de Ésteres Totais

O teor de ésteres totais presentes nas amostras de biodiesel lavado a úmido e com LI selecionado, foi determinado por análise em cromatógrafo a gás, conforme metodologia apresentada no *tópico 4.2*.

#### 4.9.2. Teor de Glicerol Livre (GL)

A determinação do teor de glicerol livre nas amostras de biodiesel bruto e lavado a úmido e com o LI selecionado, foi realizada por meio da metodologia dos autores Cocks & Van Rede (1966). Os autores desenvolveram um método para determinar o teor de glicerol livre em uma amostra, o qual consiste na reação das moléculas do glicerol com o periodato de sódio ( $\text{NaIO}_4$ ) em meio aquoso ácido, produzindo formaldeído e ácido fórmico, sendo este último empregado na determinação da quantidade de glicerol por meio de titulação com NaOH.

O método para determinar o teor de glicerol livre nas amostras de biodiesel, consiste em inicialmente diluir cerca de 3g de biodiesel em 50 mL de água destilada, onde é adicionado 5 a 7 gotas de indicador azul de bromotimol e realizada a acidificação com ácido sulfúrico 0,2 N (até  $\text{pH } 4 \pm 0,1$ ). Posteriormente, a amostra é neutralizada com NaOH 0,05 N (até  $\text{pH } 8,1 \pm 0,1$ ), obtendo uma solução de coloração azul. Em paralelo, prepara-se o branco seguindo o mesmo procedimento, dispensando a presença do biodiesel. São adicionadas a amostra e ao branco, 50 mL de solução de periodato de sódio ( $60 \text{ g.L}^{-1}$ ), reservado os conteúdos no escuro por 30 minutos. Ao final do tempo, adiciona-se 10 mL de uma solução aquosa de etilenoglicol (50%<sub>v</sub>), retornando ao escuro por mais 20 minutos, sempre em temperatura ambiente. A amostra e o branco são então diluídos até 300 mL com água destilada e tituladas com solução de NaOH 0,000315 N em uma bureta de 25 mL. O final da titulação da amostra contendo biodiesel deve ocorrer quando o pH de  $8,1 \pm 0,1$  for alcançado, sendo que para o branco o final se dá com o pH  $6,5 \pm 0,1$ . As medições de pH ao longo das análises, foram realizadas em um pHmetro

modelo mPA-210 (Lab1000) e o percentual de glicerol livre no biodiesel utilizado na amostra, determinado pela Equação (5)

$$GL = \frac{9,209 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)}{m_a} \quad (05)$$

sendo que:

GL é o percentual glicerol livre na amostra de biodiesel (%);

N é a normalidade da solução de NaOH (N)

$V_1$  é o volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra contendo biodiesel (mL);

$V_2$  é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL);

$m_a$  é a massa de biodiesel inserida na amostra analisada (g);

9,209 é um fator de correção.

#### 4.9.3. Teor de Acilgliceróis (MAG, DAG e TAG)

Os teores de monoglicerol (%), diglicerol (%) e triglicerol (%) nas amostras de biodiesel lavadas a úmido e com LI selecionado, foram determinados conforme a método da norma ASTM D6584 (*Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography*), sendo realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, localizada na cidade de Campinas-SP.

#### 4.9.4. Teor de Glicerol Total (GT)

O teor de glicerol total (GT) é outro parâmetro de qualidade averiguado pela ANP para avaliar o biodiesel. O GT (%) presente nas amostras de biodiesel lavado

a úmido e com o LI selecionado, foi determinado por meio da Equação (06) apresentada na ASTM D6584, que depende diretamente do teor de glicerol livre (GL), monoglicerol (MAG), diglicerol (DAG) e triglicerol (TAG), presentes no biodiesel.

$$GT = GL + 0,25MAG + 0,146DAG + 0,103TAG \quad (06)$$

#### 4.9.5. Teor de Água

A técnica de Karl Fischer é amplamente utilizada na determinação da quantidade de água em uma amostra, a qual, se baseia na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adiciona os íons hidrogênio formados.

O titulador automático Karl Fischer modelo V20 (Mettler Toledo) foi utilizado nas análises de determinação do teor de umidade no biodiesel bruto e lavado a úmido e com o LI selecionado. Inicialmente, o reagente de Karl Fischer foi padronizado, adicionando-se o metanol na cela de titulação, com quantidade suficiente para cobrir os eletrodos. Então, titulou-se o metanol com o reagente Karl Fischer para que fosse eliminada toda a água contida no solvente, sob agitação constante. Um volume de aproximadamente 2 mL da amostra é adicionado com uma seringa no vaso de titulação contendo metanol, realizando em seguida a titulação com o reagente de Karl Fischer. O equipamento realiza automaticamente a análise fornecendo ao final da titulação o teor de água em (%).

#### 4.9.6. Teor de Metanol

O teor de metanol nas amostras de biodiesel bruto e lavadas a úmido e com o LI selecionado, foram determinados conforme a método da norma EN 14110 (*Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of methanol*

content), sendo realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, localizada na cidade de Campinas-SP.

#### 4.9.7. Teor de Catalisador Residual

O teor de catalisador residual presente nas amostras de biodiesel, foi relacionado com a concentração de potássio, sendo que o catalisador utilizado na síntese do biodiesel foi o KOH. A metodologia empregada na determinação da concentração de potássio ( $\text{mg}_{\text{Potássio}}/\text{kg}_{\text{Biodiesel}}$ ) nas amostras de biodiesel foi análoga a utilizada pelos autores Lima & Flumignan (2017), com auxílio de um fotômetro de chama modelo DM-61 (Digimed), com resolução de 0,1 e limite de detecção em 100 ppm, sendo o gás GLP o combustível e ar o comburente.

Uma curva analítica de calibração para o fotômetro de chama foi construída utilizando soluções alcóolicas de NaOH nas concentrações de 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 5 ppm, 7 ppm, 8 ppm e 10 ppm. As amostras analisadas foram preparadas contendo cerca 5 g de biodiesel em balão volumétrico de 50 mL, completando com etanol absoluto para serem posteriormente analisadas no fotômetro de chama.

### 4.10. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SELECIONADO

#### 4.10.1. Determinação da Densidade

As medidas de densidade ( $\rho$ ) foram realizadas por picnometria de acordo com a metodologia de Bewley *et al.* (2015), em recipientes de 10 mL, devidamente calibrados com água destilada a  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ , temperatura a qual foram tomadas as medidas para determinação da densidade do líquido iônico. O procedimento foi realizado três vezes ao longo da pesquisa, sobre o LI selecionado, sintetizado em bateladas diferentes.

Conhecendo o volume real e a massa do picnômetro, transferiu-se o LI para o mesmo, sendo inserido no banho a  $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ . Após 5 minutos, tempo estimado para que a amostra entrasse em equilíbrio térmico, aferiu-se o menisco do

picnômetro, sendo este pesado em balança analítica modelo AUX220 (Shimadzu) com precisão de  $\pm 0,0001$ .

#### 4.10.2. Determinação da Viscosidade

A viscosidade cinemática ( $\nu$ ), propriedade física importante dos solventes, foi determinada a  $25 \pm 1$  em viscosímetro rotacional modelo EE9031 (EDUTECH), sendo utilizado um rotor de velocidade intermediária, pois o LI selecionado apresenta viscosidade intermediária. A análise foi realizada no Laboratório de Catalise e Produção de Biocombustíveis da Universidade Federal do Paraná (UFPR), localizada na cidade de Palotina-PR.

#### 4.10.3. Determinação do pH

O pHmetro modelo mPA-210 (Lab1000) foi utilizado para determinar o pH do líquido iônico selecionado. A metodologia utilizada foi adaptada dos autores Mijalli *et al.* (2014), na qual o LI foi mantido em um banho termostático a  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ , até que o solvente atingisse o equilíbrio térmico, sendo posteriormente inserido o eletrodo na amostra para realizar a medida de pH. O procedimento foi realizado em triplicata sobre o LI selecionado.

#### 4.10.4. Determinação da Temperatura Cristalização

A temperatura de cristalização do líquido iônico L9, foi determinado por meio de análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se de um calorímetro DSC Shimadzu – 60, conforme ASTM E794-06 e E793-06. O Quadro 4.2 apresenta um detalhamento das condições instrumentais empregadas na análise de DSC para determinar o a temperatura cristalização do líquido iônico.

**Quadro 4.2.** Detalhamento das condições instrumentais utilizadas nas análises de DSC para determinação da temperatura de cristalização do LI selecionado conforme ASTM E794-06 e E793-06.

<b>ASTM E794-06 e E793-06</b>	
Massa	1 a 15 mg (cadinho de alumínio)
Atmosfera Inerte	N <sub>2</sub>
Fluxo de Gás	20 mL.min <sup>-1</sup>
Rampas de Temperatura	- Inicial: -110 °C - 1ª rampa: 0° C (permanece por 2 min) - Final: -110 °C
Taxa de Aquecimento/Resfriamento	≈10 °C.min <sup>-1</sup>

A determinação da temperatura de cristalização, via calorimetria exploratória diferencial (DSC), permite constatar a formação do líquido iônico, sendo que, conforme apontado por Abbott, *et al.* (2007), uma das principais propriedades que caracteriza um líquido iônico do tipo DES, que são formados por meio de misturas eutéticas, é a de que a temperatura de cristalização do material sintetizado ser inferior ao de seus constituintes puros.

#### 4.10.5. Determinação da Temperatura de Decomposição

A técnica de análise termogravimétrica (TGA) foi empregada sobre o líquido iônico selecionado e seus componentes puros, para avaliar perfil de degradação térmica, determinando as temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) e decomposição final ( $T_{df}$ ). A análise termogravimétrica realizada em TGA 4000 (Perkinelmer). A massa de ≈9 mg de LI foi pesada em panelinha de alumínio, sendo aquecida a uma temperatura de 30 a 390 °C, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>, sobre um fluxo de alta pureza de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SELEÇÃO DO SOLVENTE

A reação de transesterificação do óleo de soja em ésteres metílicos conforme *Metodologia 1*, apresentou um teor de ésteres totais inicial no B90 não lavado (%<sub>o</sub>) igual à 91,40% ± 0,064. Os resultados obtidos para as lavagens com os diferentes líquidos iônicos são apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Teor de ésteres totais na amostra de biodiesel lavado com LI (%<sub>o</sub>) utilizando diferentes tipos de líquidos iônicos a base de cloreto de colina, glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol.

LI	Teor de Ésteres Metílicos (%)			
	Razão Molar de Mistura LI:Biodiesel *			
	R1	R2	R3	R4
L1	94,5 ± 0,4	98,4 ± 0,6	95,5 ± >0,1	97,6 ± 0,1
L2	95,2 ± 0,2	96,7 ± 0,2	94,3 ± 0,4	94,6 ± 0,1
L3	97,6 ± 0,3	97,8 ± 0,4	97,0 ± 0,6	96,9 ± 0,5
L4	94,5 ± 0,1	97,9 ± 0,2	98,2 ± 0,2	95,3 ± 0,3
L5	94,1 ± 0,5	96,2 ± 0,4	96,8 ± 0,2	98,6 ± 0,1
L6	94,6 ± 0,5	94,8 ± 0,3	95,1 ± 0,2	96,3 ± 0,8
L7	96,0 ± 0,6	96,2 ± 0,3	95,6 ± 0,5	95,5 ± 0,6
L8	95,9 ± 0,5	94,8 ± 0,3	96,3 ± 0,9	96,8 ± 0,2
L9	94,3 ± >0,1	99,7 ± 0,5	97,8 ± 0,8	94,9 ± 0,5
L10	92,1 ± 0,1	95,3 ± 0,2	94,2 ± 0,8	94,2 ± 0,9
L11	94,5 ± 0,2	94,5 ± 0,5	94,6 ± 0,5	93,0 ± 0,3
L12	95,2 ± 0,4	96,2 ± 0,2	95,1 ± 0,7	93,8 ± 0,6
L13	94,9 ± 0,1	92,7 ± 0,3	93,9 ± 0,2	94,4 ± 0,2

\* R1= 0,5:1; R2= 1:1; R3= 1,5:1; R4= 2:1.

Todos os solventes empregados nas lavagens, conforme apresenta a Tabela 5.1, foram capazes de aumentar o teor de ésteres metílicos nas amostras de biodiesel de soja, confirmando a capacidade dos líquidos iônicos do tipo DES

sintetizados a base de cloreto de colina (HBA) e glicerol, etilenoglicol, trietilenoglicol (HBDs) em remover outros componentes indesejados em uma mistura rica em ésteres metílicos, assim como observado por Ho, *et al.* (2015).

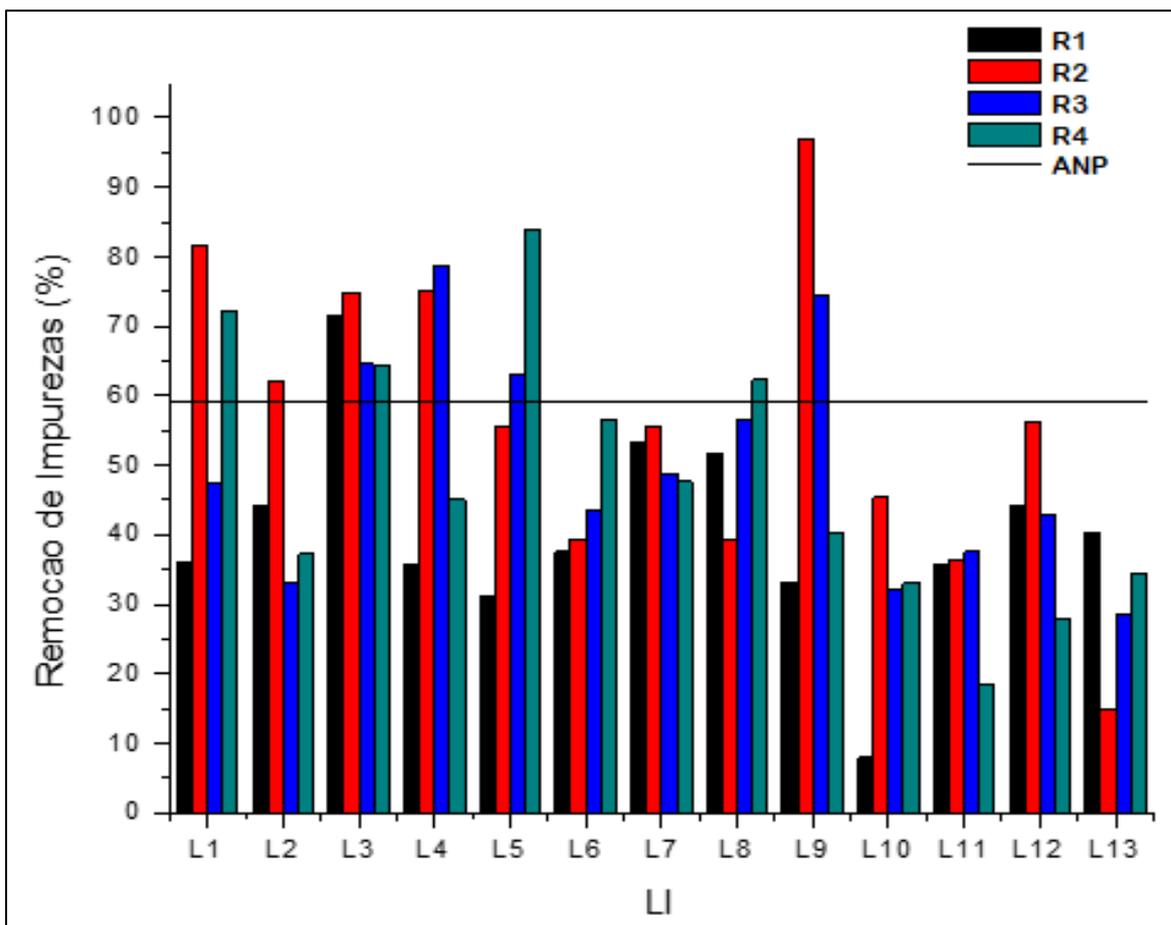
O solvente L9, composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (1:2:1), que foi misturado ao biodiesel em uma razão molar de 1:1, teve a maior eficiência na lavagem, promovendo um aumento de 8,3% no teor de ésteres totais (teor final de 99,7%). Este resultado indica que a presença de ambos os HBD's, glicerol e trietilenoglicol, na mistura eutética que forma o líquido iônico L9, aumentou a solubilidade das moléculas de impurezas no solvente, sendo que os líquidos iônicos que possuíam apenas um dos HBD's, como o L1 e L3, tiveram uma menor eficiência na remoção das impurezas presentes no biodiesel. A razão molar de mistura entre cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol também influenciou na purificação, sendo que, apesar de os solventes L5 e L10 serem constituídos pelos mesmos HBD's que o L9, a razão de mistura entre eles afetou diretamente na disponibilidade de ligações de hidrogênio possíveis de serem formadas entre o LI e as impurezas, e por consequência, na solubilidade do sistema.

Shahbaz *et al.* (2011) sintetizaram um líquido iônico do tipo DES utilizando brometo de metiltrifenilfosfônio (HBA) e trietilenoglicol (HBD), mostrando ser capaz de empregar esta mistura eutética como solvente para remoção de impurezas do biodiesel. No estudo da purificação do biodiesel do farelo de arroz, realizado por Niawanti *et al.* (2017), uma amostra contendo 89,05% de ésteres totais foi lavada empregando-se líquido iônico a base de cloreto de colina e etilenoglicol (razão 1:2), misturado ao biodiesel numa razão molar de 1:4 (biodiesel:LI). Os autores obtiveram o aumento do teor de ésteres até 96,60% em quatro horas de agitação, resultado este próximo ao deste estudo (96,7), quando utilizado o L2 como solvente (líquido iônico de mesma composição) em uma razão molar de mistura com o biodiesel de 1:1, ao longo de duas horas de agitação. A pequena diferença entre os resultados, pode ser justificada pelo tempo de contato entre o solvente e a amostra, o qual influência diretamente na extração das moléculas de impureza.

A escolha do líquido iônico que apresentou maior eficiência como solvente nas lavagens do B90, foi realizada pela análise do gráfico de barras, construído por meio do *software Origin8*, apresentado na Figura 5.1. Estes resultados permitem

avaliar a eficiência de cada lavagem em função do líquido iônico e da razão molar de mistura entre o líquido iônico e o biodiesel.

A resolução de nº 45 da ANP exige um teor mínimo de ésteres metílicos no biodiesel de 96,5%, exigindo uma eficiência mínima de 59,3% na remoção das impurezas por meio das lavagens efetuadas no B90 com os treze tipos de líquidos iônicos sintetizados. No entanto, apenas sete solventes (Figura 5.1) foram capazes de promover o aumento de ésteres ao valor mínimo requerido pela ANP, fato este que pode ser justificável pela fraca interação entre as moléculas do solvente e as de impurezas, que de modo geral, pode ser observada naqueles líquidos iônicos (L7, L10, L11, L12 e L13) com maior número de moléculas de HBD (glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol) com relação ao HBA (cloreto de colina). A falta de interação entre o solvente e as impurezas, pode ser promovida pela saturação do solvente, uma vez que as fortes interações iônicas que caracterizam a formação do líquido iônico do tipo DES, se caracterizam por ser a força motriz para a extração das impurezas. Desta forma, ao observar que os líquidos iônicos que possuíam em sua composição maiores razões molares de HBD's também se mostraram menos eficientes, tornando-se passível de estar ocorrendo impregnação do solvente pelos seus próprios componentes.

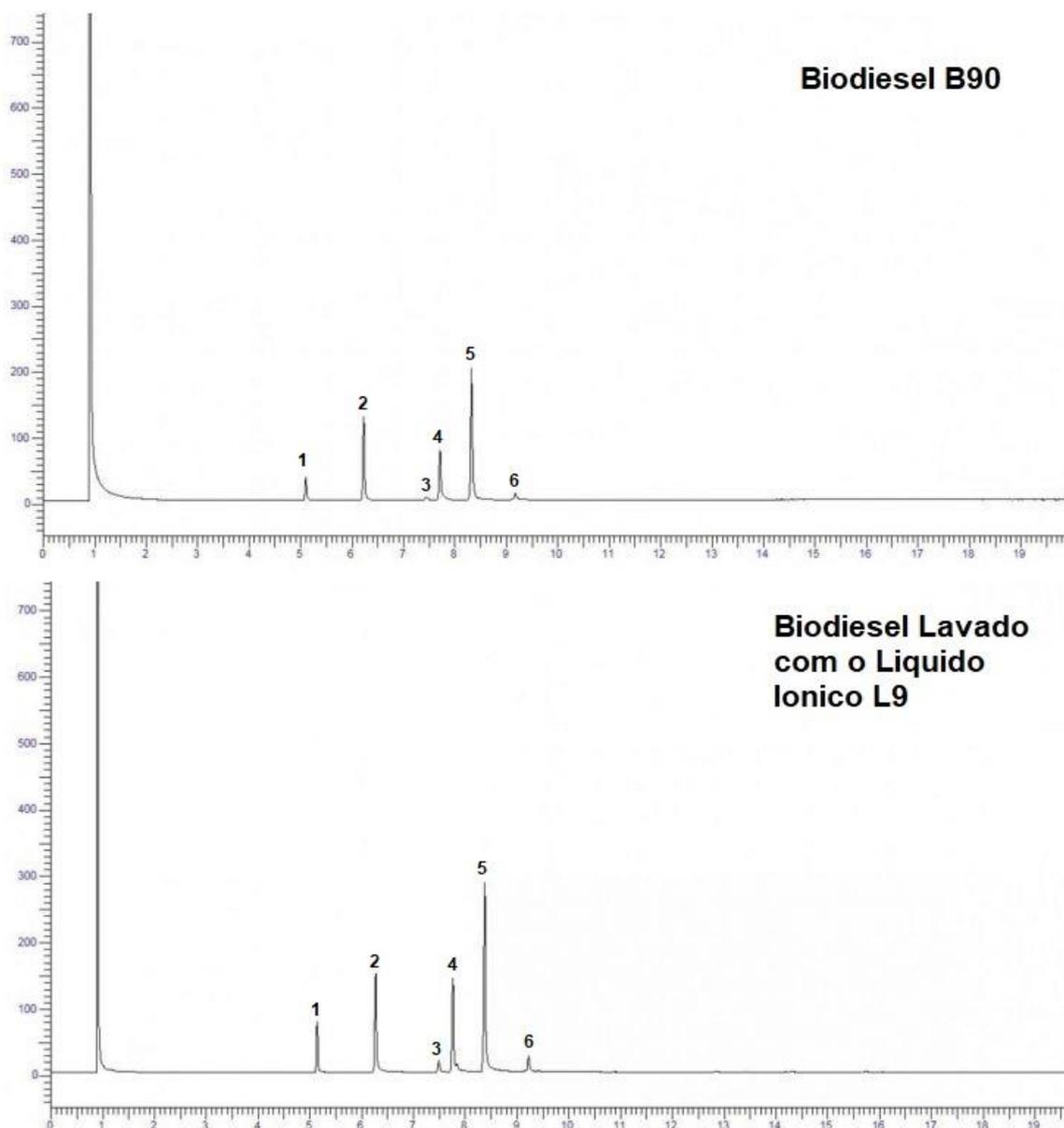


**FONTE:** Autor

**Figura 5.1.** Eficiência da remoção das impurezas na lavagem do B90 empregando líquidos iônicos como solventes em diferentes razões molares de mistura entre LI: Biodiesel. A linha horizontal no gráfico representa a eficiência mínima necessária para que a amostra apresente o teor de éster mínimo (96,5%) de acordo com a resolução de nº45 da ANP.

O líquido iônico que apresentou maior eficiência na remoção das impurezas, elevando o biodiesel a um teor de ésteres totais de 99,7% (Tabela 5.1), foi o L9 quando utilizado em uma razão molar de mistura com o biodiesel de 1:1, removendo cerca de 96,98% das impurezas presentes na amostra.

Os cromatogramas apresentados na Figura 5.2, permitem identificar o aumento da intensidade dos picos referentes aos ésteres palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), justificado pela remoção das impurezas que se deu com a lavagem do biodiesel B90 empregando o solvente L9.



**FONTE:** Autor.

**Figura 5.2.** Cromatograma do biodiesel de soja antes e após a lavagem com líquido iônico a base de cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (L9). Os picos representam a presença de diferentes ésteres metílicos: 1-palmitico (C16:0), 2-heptadecanotato de metila (C17:0), 3-esteárico (C18:0), 4-oleico (C18:1), 5-linoleico (C18:2) e 6-linolênico (C18:3),

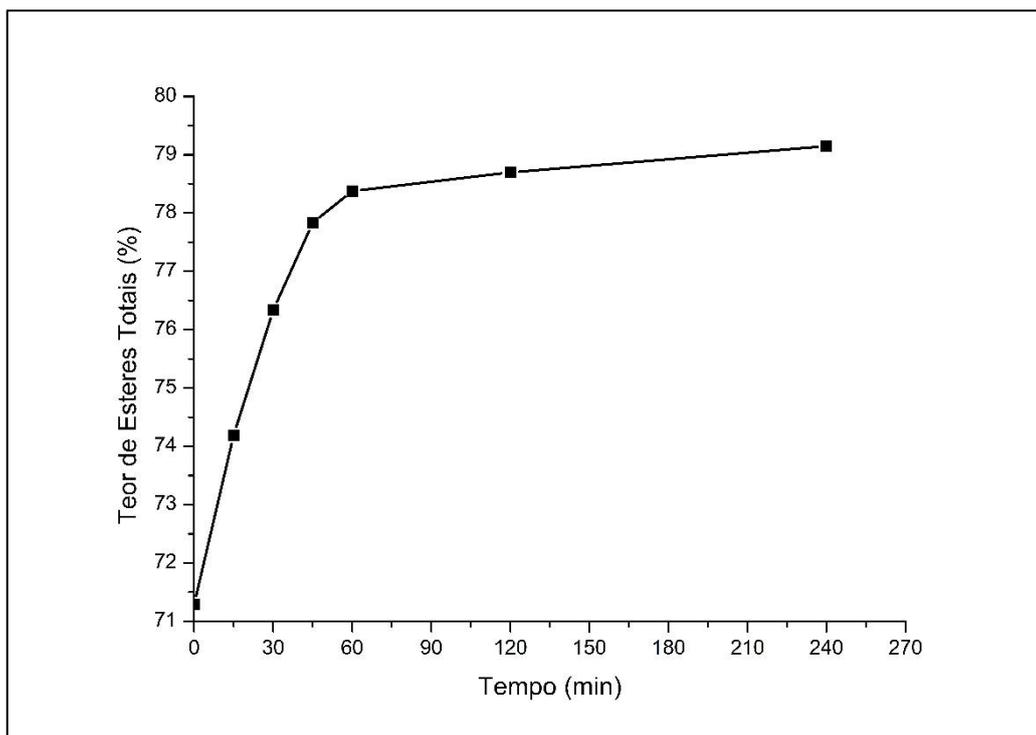
O L9 apresentou resultados satisfatórios quando comparado ao líquido iônico a base de cloreto de colina, glicerol e etilenoglicol utilizado como solvente para purificação de biodiesel de óleo de palma por Ho *et al.* (2015), que atingiu uma eficiência de 100% na remoção de acilgliceróis e glicerol livre. Niawanti, *et al.* (2017), também avaliaram o emprego de líquidos iônicos do tipo DES a base de cloreto de colina e etilenoglicol, para purificação de biodiesel de farelo de arroz, no

entanto, sua eficiência foi de 68,95%, um valor inferior ao alcançado pelo L9. Shahbaz *et al.* (2011a) desenvolveram novos líquidos iônicos da classe DES a base de brometo de metiltrifenilfosfônio (HBA) e trietilenoglicol (HBD), e obtiveram capacidades de remoção de glicerol livre e acilgliceróis do biodiesel de óleo de palma, abaixo dos limites máximos estabelecidos pela ASTM D6751.

O líquido iônico L9, sintetizado a partir de cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (razão molar 1:2:1), quando misturado ao biodiesel bruto em uma razão molar de 1:1, mostrou ter a maior capacidade de extrair as moléculas de impureza do biodiesel de soja, elevando o mesmo a uma alta concentração de ésteres metílicos. Desta forma, o solvente L9, bem como as condições de mistura com o biodiesel, foi selecionado para estudos complementares, como o de cinética, temperatura, capacidade de reuso, comparação com a metodologia convencional, tendo sua caracterização físico-química realizada ao final.

## 5.2. CINÉTICA PARA A LAVAGEM DO BIODIESEL

A influência do tempo de agitação utilizado na lavagem do B70 com líquido iônico L9, sobre o aumento do teor de ésteres totais é apresentado na Figura 5.3. O B70 foi utilizado nestes ensaios, pois o aumento do teor de ésteres totais poderia não ser identificado se utilizado o B90, que alcançou aproximadamente 100% de ésteres totais após 120 minutos de agitação.



**FONTE:** Autor.

**Figura 5.3.** Cinética que representa a influência do tempo de agitação, na lavagem do B70 utilizando como solvente o líquido iônico L9 misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

O comportamento da curva cinética (Figura 5.3) foi o mesmo observado por Niawanti *et al.* (2017), na qual ocorre um aumento do teor de ésteres com o tempo, o que se deve ao tempo de contato entre as moléculas de solvente e as impurezas que é uma variável importante para o processo de extração destas moléculas indesejadas. Desta forma, quanto maior o tempo, mais puro será o biodiesel, sendo que, a partir de 60 minutos, assim como determinado por Niawanti *et al.* (2017), o teor de ésteres totais passa a ter uma variação pouco significativa, indicando que este é um tempo ótimo para a lavagem. Os demais ensaios foram realizados utilizando o tempo de 60 minutos para a agitação.

### 5.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A Tabela 5.2 apresenta os resultados, em termos de teor de ésteres totais, determinados com a lavagem do biodiesel bruto com o solvente L9 nas temperaturas de 30, 40, 50, e 60°C.

**Tabela 5.2.** Influência da temperatura na lavagem do biodiesel bruto empregando como solvente o líquido iônico L9, em uma razão de mistura com o biodiesel de 1:1.

	Temperatura (°C)			
	Ambiente	40	50	60
Ésteres Totais (%)	96,6	96,6 ± 0,3 <sup>a</sup>	96,3 ± 0,6 <sup>a</sup>	96,1 ± 0,4 <sup>a</sup>

Letras iguais indicam que não há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*).

Os teores de ésteres totais obtidos com a variação da temperatura na lavagem do biodiesel com o L9, não puderam ser diferenciados estatisticamente, sendo consideravelmente próximos ao teor de ésteres obtido do biodiesel lavado a temperatura de 30 °C. Desta forma, identifica-se que neste caso a temperatura não influenciou significativamente a solubilidade das impurezas no líquido iônico, sendo assim, as interações formadas por meio das ligações de hidrogênio com o líquido iônico, a principal força motriz para a remoção das impurezas.

Os processos industriais, como o de produção de biodiesel, necessitam muitas vezes submeter os sistemas a variadas temperaturas. Neste contexto, torna-se vantajosa a utilização de um solvente cuja a sua eficiência não se alterada com a temperatura, pois atribui uma versatilidade de uso ao material e um maior controle do processo no qual ele é utilizado.

#### 5.4. REUTILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO

A reutilização do solvente L9 foi realizada com o intuito de averiguar e quantificar a sua capacidade de reaproveitamento em novas lavagens do biodiesel bruto, sem que houvesse a necessidade de sua purificação, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Avaliação da capacidade de reutilização do solvente L9 sem a purificação do mesmo.

<b>Reutilização do Líquido Iônico</b>				
	<b>L9 Novo</b>	<b>Reuso 1x</b>	<b>Reuso 2x</b>	<b>Reuso 3x</b>
<b>Ésteres Totais (%)</b>	96,6	96,0	92,1	92,2

Como descrito por Florindo *et al.* (2014) é possível dizer que o líquido iônico do tipo DES sintetizado neste trabalho, também mostrou ser capaz de promover o aumento da concentração de ésteres ao ser reutilizado sem sua purificação. No entanto, essa propriedade só se aplica a primeira reutilização, a qual apresentou eficiência equivalente se comparada à lavagem com solvente novo. Como esperado, a eficiência reduz quando reutilizado duas e três vezes, com a perda de mais de 4% no teor de ésteres no biodiesel bruto lavado por estes solventes.

O teor de ésteres totais do biodiesel lavado com solvente reutilizado duas e três vezes foi o mesmo, indicando que já na segunda reutilização o líquido iônico L9 se encontra saturado pelas moléculas de impureza. A saturação do LI ocorre devido a contaminação do solvente por moléculas de impureza provenientes das lavagens anteriores, pois uma maior concentração destas impurezas no solvente reduz o número de pontes de hidrogênio capazes de serem formadas entre o líquido iônico e os compostos a serem extraídos do biodiesel.

## 5.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE LAVAGEM DO BIODIESEL

### 5.5.1. Teor de Ésteres Totais

A Tabela 5.4 apresenta os teores de ésteres totais determinados por cromatografia a gás, sendo empregados dois diferentes tipos de lavagem do biodiesel bruto, um utilizando a água (lavagem a úmido) e outro, apenas o líquido iônico L9 misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

**Tabela 5.4.** Teor de éster alcançando com lavagem a úmido e por meio do emprego do líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

Teor de Ésteres Totais (%)		
ANP n <sup>o</sup> 45	Lavagem a Úmido	L9 (1:1)
mín. 96,5	97,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	98,5 ± 0,2 <sup>b</sup>

Letras diferentes indicam que há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*). *p*-valor de 0,0327.

Em ambas as técnicas de lavagem, o biodiesel bruto purificado atendeu as exigências mínimas de teor de ésteres totais da resolução de n<sup>o</sup>45 da ANP. No entanto, é possível afirmar que os teores de ésteres alcançados nas lavagens com água (97,4%) e líquido iônico (98,5), são estatisticamente diferentes, ou seja, a lavagem com o solvente L9 foi mais eficiente comparada a metodologia convencional.

A lavagem do biodiesel bruto empregando o líquido iônico L9 como solvente, apresentou um resultado satisfatório, sendo mais eficiente que a metodologia convencional no aumento do teor de ésteres, pois além das moléculas de MAG, DAG, TAG, que são insolúveis em água, as amostras continham outras impurezas, como glicerol, água, metanol e catalisador, que nas análises anteriores tiveram suas concentrações minimizadas devido aos pré-tratamentos com água e secagem.

Considerando que o mecanismo de extração das impurezas do biodiesel, por meio da utilização de líquidos iônicos do tipo DES, ocorre devido a existência de interações que se formam entre os compostos que possuem grupos hidroxila e o líquido iônico, ao formarem pontes de hidrogênio entre si, aquelas moléculas de impurezas desprovidas deste tipo de grupo funcional, de baixa eletronegatividade, acabam por serem imiscíveis no solvente (NIAWANTI *et al.*, 2017).

### 5.5.2. Teor de Glicerol Livre (GL)

O teor de glicerol, determinado pela metodologia de Cocks & Van Rede (1996), para o biodiesel bruto e após as lavagens a úmido e com o líquido iônico L9 são apresentados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Teor de glicerol livre presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

ANP nº45	GL (% <sub>massa</sub> )		
	Biodiesel Bruto	Lavagem a Úmido	L9 (1:1)
máx. 0,02	0,111	0,002 ± 6,17.10 <sup>-5,a</sup>	0,008 ± 1,60.10 <sup>-4,b</sup>

Letra diferentes indicam que há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*). *p*-valor de 7,83.10<sup>-4</sup>.

Com as purificações, o biodiesel atendeu as exigências mínimas de glicerol livre da resolução de nº45 da ANP em ambas as técnicas de lavagem. Considerando a diferença estatísticas entre os resultados (Tabela 5.5), observa-se que a lavagem a úmido foi mais eficiente que a lavagem com L9, no entanto os resultados são satisfatórios, sendo removidos 98,3% (lavagem a úmido) e 93,1% (lavagem com L9) da quantidade de glicerol presente no biodiesel bruto.

A alta solubilidade do glicerol em água torna a remoção da glicerol livre no biodiesel altamente eficaz na lavagem a úmido, o que também verifica-se na lavagem com líquidos iônicos, onde as fortes ligações de hidrogênio formadas entre o solvente e os três grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) presentes nas moléculas de glicerol, atuam como força motriz para a remoção do glicerol livre presente no biodiesel.

Outros autores avaliaram a remoção de glicerol livre por meio da lavagem com líquidos iônicos. Abbott, *et al.* (2007a), purificou o biodiesel de colza e soja empregando como solvente um LI de cloreto de colina e glicerol (1:1), misturado ao biodiesel em uma razão molar de 2:1 (LI:Biodiesel), atingindo um teor de GL de 0,02%<sub>massa</sub> (colza) e 0,06%<sub>massa</sub> (soja), que são valores superiores aos encontrados neste trabalho, e no caso do biodiesel de soja, que não atende a regulamentação

(máx. 0,02%<sub>massa</sub>). Outros autores, como Ho *et al.* (2015), obtiveram eficiência máxima na remoção de GL do biodiesel de palma, ao utilizarem como solvente um LI tri-componente de cloreto de colina, glicerol e etilenoglicol (1:2:1), misturado ao biodiesel em uma razão molar de 0,5:1 (LI:Biodiesel). Shahbaz *et al.* (2011) também obteve 100% de remoção o glicerol livre na lavagem de um biodiesel de palma com LI de brometo de metiltrifenilfosfônio e trietilenoglicol (1:3), misturado ao biodiesel em uma razão molar de 1:1. A lavagem do biodiesel de soja com o LI selecionado (L9), composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (1:2:1), apresentou grande eficiência na remoção do GL, comparada aos resultados de outros autores, pois se aproximou da remoção máxima.

### 5.5.3. Teor de Acilgliceróis (MAG, DAG e TAG) e Glicerol Total (GT)

A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos para o teor de MAG, DAG, TAG e GT (ASTM D6584), para as amostras de biodiesel lavadas a úmido e com o líquido iônico L9.

**Tabela 5.6.** Teor de acilgliceróis e glicerol total no biodiesel após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o liquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

<b>Lavagem</b>	<b>MAG</b> (% <sub>massa</sub> )	<b>DAG</b> (% <sub>massa</sub> )	<b>TAG</b> (% <sub>massa</sub> )	<b>GT</b> (% <sub>massa</sub> )
Lavagem a Úmido	0,53 ± 3,0. 10 <sup>-3</sup>	0,091 ± 1,0.10 <sup>-3</sup>	0,061 ± 2,0.10 <sup>-3</sup>	0,15
L9 (1:1)	0,63 ± 8,0. 10 <sup>-2</sup>	0,094 ± 4,0. 10 <sup>-3</sup>	0,053 ± 1,0. 10 <sup>-3</sup>	0,18
<b>p-valor</b>	0,2117	0,3781	0,0387	-
<b>ANP</b>	máx. 0,7	máx. 0,2	máx. 0,2	máx. 0,25

A um nível de significância de 5%, para p-valores inferiores a 0,05 existe uma diferença estatisticamente significante entre os resultados (*Statística*).

Todos os parâmetros de qualidade apresentados na Tabela 5.6 atendem aos limites estabelecidos pela resolução da ANP, ou seja, ambas as metodologias empregadas na lavagem do biodiesel bruto são eficientes na remoção de

acilgliceróis e glicerol. Os resultados obtidos com a lavagem do biodiesel bruto podem ser considerados estatisticamente iguais, com exceção do teor de TAG, que teve uma melhor remoção com a lavagem empregando o solvente L9, isto ocorre devido à baixa polaridade das moléculas de triglicerol, que não apresentam o grupo hidroxila (OH<sup>-</sup>) em sua estrutura molecular, diminuindo sua solubilidade em água. Entretanto, a diferença entre os resultados alcançados com as diferentes lavagens empregando água e o líquido iônico L9, não implicou em um aumento considerável do teor de glicerol total, assim, observa-se que os solventes apresentam capacidades de remoção similares para MAG, TAG, DAG e glicerol livre.

A similaridade dos resultados encontrados para as diferentes técnicas empregadas, reforça o potencial de uso dos líquidos iônicos como solvente substituinte da água na lavagem do biodiesel. Esta capacidade está relacionada as interações formadas entre o grupo hidroxila dos acilgliceróis e o LI, por meio das ligações de hidrogênio formadas, que aumentam a solubilidade das impurezas no solvente, e conseqüentemente a eficiência da lavagem do biodiesel.

Outros autores, como Ho *et al.* (2010) e Shahbaz *et al.* (2011), avaliaram a eficiência da remoção de acilgliceróis e glicerol no biodiesel de palma, empregando LI's análogos ao L9, misturados ao biodiesel em uma razão molar de 1:1. A Tabela 5.7 apresenta um comparativo entre os resultados encontrados na literatura para o teor de acilgliceróis, glicerol livre e glicerol total, no emprego de LI's análogos ao L9, utilizados na lavagem do biodiesel.

**Tabela 5.7.** Teor de acilgliceróis, glicerol livre e glicerol total presentes no biodiesel lavado pelo líquido iônico L9 e análogos encontrados na literatura.

LI	MAG (% <sub>massa</sub> )	DAG (% <sub>massa</sub> )	TAG (% <sub>massa</sub> )	GL (% <sub>massa</sub> )	GT (% <sub>massa</sub> )
CHCl:G:EG <sup>1</sup> (1:2:1)	0,05	0,03	0,13	0,38	0,36
MTPBr:TEG <sup>2</sup> (1:3)	0,509	0,231	0,091	0	0,17
L9 CHCl:G:TEG (1:1)	0,63	0,094	0,053	0,007	0,18

1- Ho *et al.* (2015); 2- Shahbaz *et al.* (2011).

A Tabela 5.7 apresenta líquidos iônicos que possuem em sua composição os mesmos HBD's que o L9, o glicerol (G) e o trietilenoglicol (TEG). O LI de Ho *et al.* (2015), apresentou alta eficiência na remoção de MAG e DAG, associadas as ligações de hidrogênio formadas entre as duas moléculas e o solvente, diferente da remoção do TAG, que não possui grupos OH<sup>-</sup> em sua estrutura molecular, e do GL, que não foram favorecida pela escolha dos HBD's. Em contrapartida, o LI empregado por Shahbaz *et al.* (2011), sintetizado com o HBD trietilenoglicol, teve maior eficiência na remoção das moléculas de TEG e GL, comparada a remoção de MAG e DAG.

A propriedade de “*designer solvents*” dos líquidos iônicos é evidenciada na Tabela 5.7, onde a mistura dos HBD's glicerol e trietilenoglicol conferiu ao solvente L9 uma melhor eficiência da remoção das moléculas que eram menos solúveis nos LI's compostos apenas de um destes HBD's. O teor de glicerol total (GT), que depende do teor de acilgliceróis e, principalmente, do glicerol livre presentes no biodiesel, reflete o aumento da eficiência na lavagem com o solvente L9, sendo para o líquido iônico CHCl:G:EG, que apresentou dificuldades na remoção da GL, igual a 0,36%, sendo o GT reduzido para 0,18% com a substituição da molécula de etilenoglicol pelo trietilenoglicol, que quando utilizado como HBD na mistura eutética com MTPBr, apresentava GT de 0,17%.

#### 5.5.4. Teor de Água

A lavagem a úmido e com os líquidos iônicos, são técnicas também empregadas para redução do teor de água, cuja presença no biodiesel causa uma série de problemas, tais como a formação de ácidos graxos livres, o aumento da formação de colônias microbiológicas e a corrosão das partições do motor, implicando na obstrução dos filtros (BERRIOS & SKELTON, 2008).

A Tabela 5.8 dispõe os teores de água, realizada por meio do método de Karl Fischer, obtidos com as lavagens do biodiesel bruto via úmido e com LI.

**Tabela 5.8.** Teor de água presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o liquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

<b>Teor de Água (mg de água/kg de biodiesel)</b>			
ANP nº45	Biodiesel Bruto	Lavagem a Úmido	L9 (1:1)
máx. 200	3778	800 ± 0 <sup>a</sup>	400 ± 0 <sup>b</sup>

Letras diferentes indicam que há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*). *p*-valor de 0.

As lavagens do biodiesel bruto, em nenhuma das técnicas empregadas, foram suficientemente eficientes para reduzir a umidade do biodiesel as concentrações máximas determinadas pela resolução da ANP nº 45. No entanto, os resultados (Tabela 5.8), que são diferenciados estatisticamente, indicam que a lavagem com o solvente L9 foi mais eficaz que a lavagem convencional a úmido, apresentando 400 mg.kg<sup>-1</sup> e 800 mg.kg<sup>-1</sup>, respectivamente, representando uma aumento de mais de 10% na remoção total de água do biodiesel bruto.

O biodiesel lavado a úmido, que mesmo purificado apresentou 4 vezes a quantidade máxima de água exigida pela ANP, é resultado de uma técnica ineficiente na remoção da umidade do biodiesel. A ineficiência não está exclusivamente relacionada aos parâmetros de qualidade, mas também ao alto tempo de processamento e custo com equipamentos e energia, pois a adição da impureza (água) para purificar o biodiesel, que pode ocorrer em várias etapas da purificação, torna necessária a inclusão de novas operações para reduzir a umidade do biocombustível, por meio de secadores, filtros, colunas de adsorção, etc.

A remoção de água do biodiesel de palma por meio do emprego de líquidos iônicos a base de cloreto de colina e metiltrifenilfosfônio, foi avaliada por Shahbaz *et al.* (2011). Neste estudo, foram determinados para as lavagens com cloreto de colina e glicerol (1:2) e brometo de metiltrifenilfosfônio e trietilenoglicol (1:3), ambos misturados com o biodiesel em uma razão molar de 1:1, os teores de água de 78,4 e 388,5 mg.kg<sup>-1</sup>, indicando uma maior eficiência da remoção de umidade com o uso do solvente a base de cloreto de colina. No entanto, os resultados encontrados por Shahbaz *et al.* (2011), quando utilizado brometo de metiltrifenilfosfônio (HBA) e trietilenoglicol (HBD), foram próximos ao teor de água alcançado neste trabalho na

lavagem utilizando o solvente L9, composto por cloreto de colina (HBA), glicerol (HBD) e trietilenoglicol (HBD), indicando que a solubilidade das moléculas de água no LI iônico diminui em função da presença do trietilenoglicol, independente do HBA empregado.

#### 5.5.5. Teor de Metanol

Os líquidos iônicos do tipo DES não foram desenvolvidos especificamente para a redução do teor de metanol dissolvido no biodiesel bruto. No entanto, quantificar a eficiência da remoção do metanol por meio da lavagem do biodiesel de soja com o L9, comparando-a com a lavagem a úmido, torna-se importante, sendo que a literatura não apresenta estudos similares. A Tabela 5.9 apresenta os valores de teor de metanol para o biodiesel bruto e após a lavagem a úmido e como o líquido iônico L9.

**Tabela 5.9.** Teor de metanol presente no biodiesel bruto e após a lavagem a úmido e por meio do emprego do o líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

Teor de Metanol (% <sub>massa</sub> )			
ANP nº45	Biodiesel Bruto	Lavagem a Úmido	L9 (1:1)
máx. 0,2	2,6 ± 0,4	<0,01 <sup>a</sup>	0,58 ± 0,02 <sup>b</sup>

Letras diferentes indicam que há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*). *p*-valor de 2,91.10<sup>-4</sup>.

O teor de metanol determinados após a lavagem do biodiesel bruto, foram estatisticamente diferentes quando lavados a úmido e com solvente L9, sendo eficiente somente quando empregado a água como solvente, a qual removeu o metanol abaixo dos limites máximos estipulados pela ANP. Devido à alta solubilidade do metanol em água, assim como o glicerol (YUAN, 2018), por serem moléculas polares, a lavagem a úmido torna-se altamente eficiente, removendo 100% do metanol dissolvido no biodiesel bruto.

A remoção total do metanol presente no biodiesel com a lavagem empregando o líquido iônico L9 foi cerca de 78%, e mesmo sendo insuficiente para

reduzir o teor de metanol aos valores estipulados pela ANP, pode ser considerado um resultado satisfatório. Com a redução do teor de metanol no biodiesel lavado, a sua recuperação, que é convencionalmente realizada por destilação, evaporação, evaporação a vácuo, etc, provavelmente ocorrerá com menor esforço. No entanto é importante desenvolver estudos sobre líquidos iônicos que possuam boas interações com o metanol, ou sistemas em que a recuperação do metanol possa ocorrer agregada a lavagem com LI, de uma maneira otimizada.

#### 5.5.6. Teor de Catalisador Residual

A concentração de potássio no biodiesel bruto, lavada a úmido e com o líquido iônico L9 foi quantificada em fotômetro de chama, os resultados apresentados na Tabela 5.10 foram ajustados sobre a curva analítica de calibração ( $R^2$  de 0,9902).

**Tabela 5.10.** Concentração de potássio presente no biodiesel bruto e após o a lavagem a úmido e por meio do emprego do o líquido iônico L9 como solvente, misturado ao biodiesel bruto numa razão molar de 1:1.

<b>Concentração de Potássio (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>			
ANP nº45	Biodiesel Bruto	Lavagem a Úmido	L9 (1:1)
máx. 5	>920,2	17,4 ± 0,9 <sup>a</sup>	81,3 ± 0,5 <sup>b</sup>

Letras diferentes indicam que há diferença estatística significativa, a um nível de confiança de 5% (*software Statistica*).  $p$ -valor de  $5,59.10^{-4}$ .

A remoção do potássio não foi suficiente em ambas as lavagens, empregando como solve a água e o L9, para que após as purificações o biodiesel apresentasse concentrações de potássio iguais ou abaixo do limite máximo estipulado pela ANP. O biodiesel bruto apresentou altas concentrações de potássio, acima do limite de detecção (100 ppm) do equipamento, podendo contribuir com a saturação dos solventes, impedindo que a purificação fosse suficiente para remover o necessário de moléculas de potássio para que o biodiesel atendesse as determinações da regulamentação. No entanto, os resultados alcançados nas

diferentes lavagens (Tabela 5.10), que são considerados estatisticamente diferentes, mostram uma maior eficiência da lavagem a úmido na remoção de potássio, quando comparada a lavagem com L9.

Shahbaz *et al.* (2011), avaliou a remoção de potássio na lavagem do biodiesel de palma com líquidos iônicos, determinando na lavagem empregando os LI's com cloreto de colina e glicerol (1:2), e brometo de metiltrifenilfosfônio e trietilenoglicol (1:3), ambos misturados com o biodiesel em uma razão molar de 1:1, as concentrações de potássio de 0,2 e 6,4 mg.kg<sup>-1</sup>. Assim como na remoção da umidade, realizada por Shahbaz *et al.* (2011), observa-se que a presença de trietilenoglicol no solvente, diminui a solubilidade do potássio tornando menos eficiente a purificação do biodiesel.

## 5.6. CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO (L9)

O líquido iônico selecionado, o qual foi realizado à caracterização, foi o L9, composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol, sintetizado em uma razão molar de mistura de 1:2:1. O solvente L9 apresentou maior eficiência, comparado aos demais líquidos iônicos sintetizados, sendo um solvente novo, ainda não caracterizado por outros autores.

### 5.6.1. Densidade, Viscosidade e pH

A Tabela 5.11 apresenta algumas propriedades físico-químicas, como a densidade ( $\rho$ ), viscosidade dinâmica ( $\mu$ ), viscosidade cinemática ( $\nu$ ) e pH, para o líquido iônico L9 e outros líquidos iônicos análogos, de acordo com a literatura.

Os líquidos iônicos do tipo DES, são sintetizados por meio de uma mistura eutética, assim, a densidade, que é uma propriedade física de grande relevância no estudo dos solventes, é influenciada pelos componentes e as proporções de mistura. O solvente L9, composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (1:2:1), com densidade, 1,21 g.cm<sup>-3</sup>, 1,26 g.cm<sup>-3</sup> e 1,12 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente,

conforme especificações dos fornecedores, apresentou uma densidade de 1,17, o que é coerente considerando seus precursores. A diferença existente entre as densidades dos componentes puros e a mistura ocorrer devido a uma reorganização das moléculas do líquido iônico.

**Tabela 5.11.** Propriedades físico-químicas do líquido iônico L9 e análogos da literatura, a temperatura de 25 °C.

Líquido iônico	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cP)	pH
L9	1,17 ± 4,8.10 <sup>-4</sup>	112,80	5,4 ± 0,03
CHCl:G (1:5) <sup>1</sup>	-	407	8,83
CHCl:G (1:2) <sup>2</sup>	1,19	202	-
CHCl:G (1:2) <sup>3</sup>	1,19	281	-
CHCl:G (1:2) <sup>4</sup>	1,18	259	-
CHCl:TEG (1:3) <sup>5</sup>	1,12	610	

1- Dias (2016); 2- Singh *et al.* (2017); 3- Alomar *et al.* (2016); 4- Zhang *et al.* (2012); 5- Hayyan *et al.* (2014).

Outros autores determinaram valores de densidade (Tabela 5.11) para LI's baseados em cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol, que estão presentes na composição L9. Os valores encontrados são condizentes, sendo que a densidade da mistura eutética que é composta por trietilenoglicol, é inferior a aquelas misturas formadas na presença de glicerol, que é um composto mais denso. Como esperado, o solvente L9, que é uma mistura tricomponente, apresentou uma densidade próxima das misturas bicomponentes formadas com as combinações dos componentes do L9.

A viscosidade intermediária/alta (>100) dos líquidos iônicos utilizados na purificação do biodiesel é observada no solvente L9 e nos demais LI's encontrados na literatura (Tabela 5.11), essa condição é atribuída a extensa e intensa rede iônica formada entre os componentes, devido as ligações de hidrogênio e forças de *Van der Waals* estabelecidas em meio a mistura eutética. Desta forma, a natureza química dos componentes, como o tipo de HBA e HBD, a razão de mistura entre

eles, a temperatura e o teor de água, influenciam diretamente na viscosidade do solvente (ZHANG *et al.* 2012).

As duas moléculas de glicerol, que misturadas a uma de cloreto de colina e outra de trietilenoglicol, para formar o L9, influenciam consideravelmente na viscosidade determinada para este solvente 112,8 cP, sendo o glicerol um material altamente viscoso. A presença de glicerol nos LI avaliados na literatura eleva a viscosidade, que pode atingir até 407 cP, quando sintetizado um LI com cloreto de colina e glicerol na razão molar 1:5, verificando uma redução desta propriedade nos solventes com proporções reduzidas, como observado na Tabela 5.11.

Sendo a viscosidade uma propriedade que depende dos componentes e proporções dos mesmos na mistura, entende-se que a presença de trietilenoglicol na formulação do L9 exerceu grande influência na redução da viscosidade deste líquido iônico, que é um efeito positivo, sendo que a queda da viscosidade diminui a resistência a transferência de massa nos sistemas líquido-líquido, aumentando a eficiência das lavagens do biodiesel. No entanto, Hayyan *et al.* (2014) determinou para o líquido iônico composto por cloreto de colina e trietilenoglicol (1:3), uma alta viscosidade de aproximadamente 610 cP, o que é contraditório, pois Hao *et al.* (2019) determinou que a 25 °C a viscosidade do trietilenoglicol é de 37,1 cP.

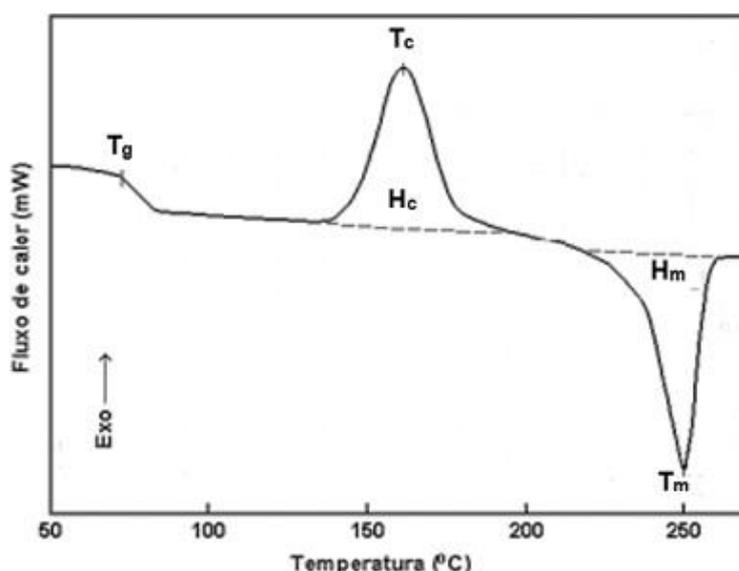
O pH, que determina o caráter ácido/neutro/alcalino para o solvente, foi determinado para o líquido iônico L9 com auxílio de um pHmetro, sendo ele igual à 5,4, que é considerado um pH neutro, assim como a água, que é um solvente universal. A literatura não apresenta estudos referente ao pH de LI's compostos por cloreto de colina e trietilenoglicol, já para misturas de cloreto de colina e glicerol, Dias (2016) determinou um pH alcalino de 8,83 para uma mistura destes componentes em uma razão molar de (1:5), não condizendo com o valor encontrado para o solvente L9.

#### 5.6.2. Temperatura de Cristalização

Toda mudança física ou química de qualquer substância, corresponde a uma variação na entalpia, quando isto é promovido por meio da variação de temperatura,

constitui-se a base de técnicas de análise de perfil térmico, como o DSC (calorimetria exploratória diferencial). Na análise de DSC, mede-se a variação de entalpia da substância de acordo com a quantidade de energia elétrica fornecida para o sistema em função da variação da temperatura, assim as áreas sob os picos serão proporcionais as variações de entalpia (H) que ocorrem em cada evento térmico (LUCAS *et al.*, 2001).

A Figura 5.4 apresenta uma típica curva de DSC, onde verifica-se a ocorrência de três eventos térmicos: (i) transformação endotérmica, (ii) transformação exotérmica e (iii) transição de segunda ordem:



**FONTE:** Adaptado de Lucas et al., 2001.

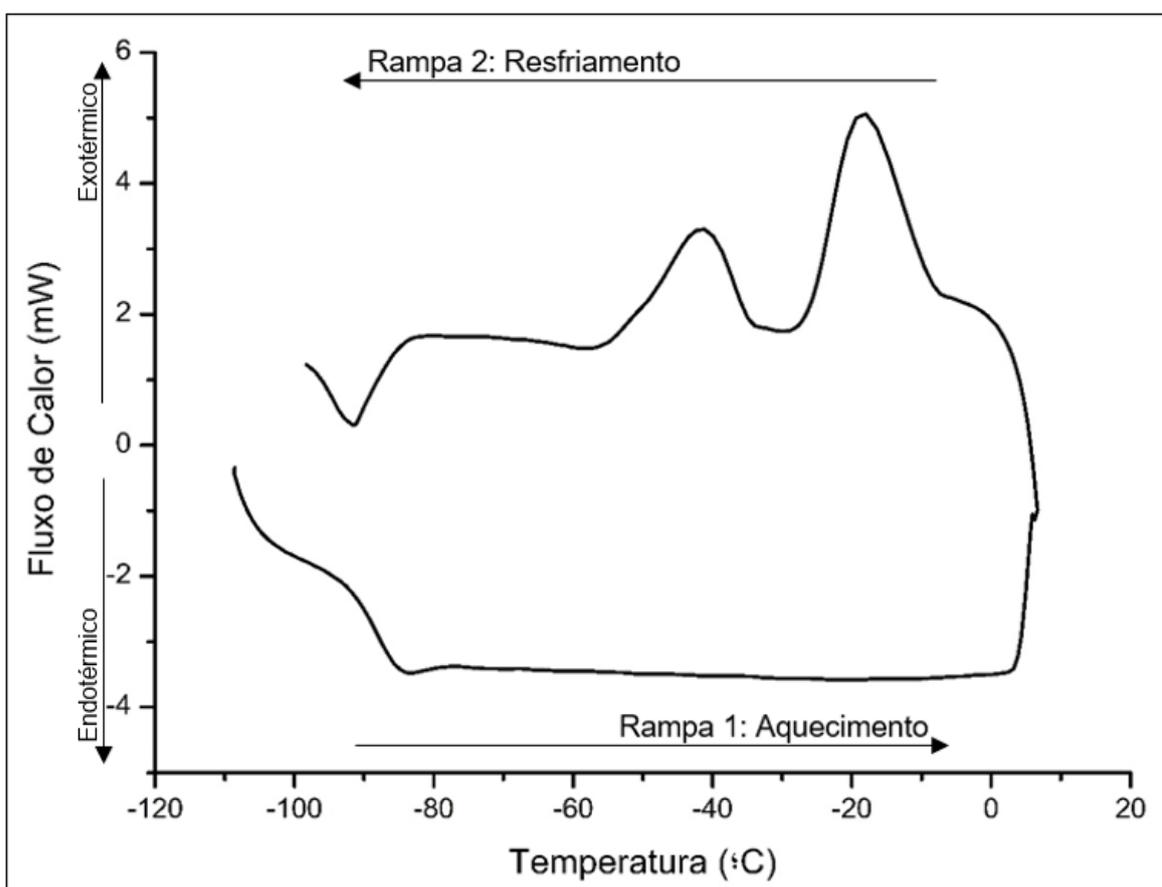
**Figura 5.4:** Exemplo de curva de DSC.

Uma exemplo de transição vítrea de segunda ordem é a temperatura de transição vítrea, T<sub>g</sub>, onde não há variação de entalpia, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (Figura 5.4). O DSC também é aplicado para determinar temperaturas de cristalização, T<sub>c</sub>, e temperatura de fusão, T<sub>m</sub>, observados nos eventos exotérmicos e endotérmicos, respectivamente, da Figura 5.4 (LUCAS *et al.*, 2001).

O líquido iônico que apresentou maior eficiência na purificação do biodiesel foi analisado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) a fim de averiguar os

eventos térmicos, e conseqüentemente determinar a temperatura de cristalização. A Figura 5.5 apresenta a curva de DSC para o L9.

Na Figura 5.5 tem-se a ocorrência de três eventos térmicos, sendo o primeiro uma mudança da linha de base, caracterizando uma transição vítrea que é observada na mesma temperatura, tanto na fase de aquecimento, quanto na de resfriamento. Posteriormente observa-se a formação de dois picos exotérmicos, sendo que a formação de picos subseqüentes ocorre em materiais poliméricos ou de baixa pureza, como misturas eutéicas, sendo a temperatura de fusão adotado na máxima temperatura do pico principal, conforme ASTM E794-06 e E793-06, logo a temperatura de fusão para o L9 é igual a  $-17,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**FONTE:** Autor.

**Figura 5.5.** Curva de DSC para determinação da temperatura de cristalização do líquido iônico L9.

Os líquidos iônicos, são caracterizados por se apresentarem no estado líquido a temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , resultado da diminuição da temperatura de

cristalização da mistura eutética que forma o DES, que ocorre por sua vez devido ao fato da ligação de hidrogênio e interação complexa entre o ânion haloide ( $\text{Cl}^-$ ) do sal e o HBD serem energeticamente favorecidas quando comparada às energias intermoleculares dos constituintes puros (HAYYAN *et al.*, 2015). Temos que as temperaturas de fusão/cristalização para o cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol, são iguais à 302 °C, 18 °C e -7 °C, respectivamente, sendo estes valores superiores a temperatura de fusão/cristalização da combinação destes três constituintes que origina o líquido iônico L9 (-17,98 °C) (HAYYAN, *et al.*, 2015; TAN, *et al.*, 2016).

A temperatura de cristalização é uma propriedade física do líquido iônico do tipo DES que depende da intensidade das interações iônicas formadas entre os componentes da mistura. Os autores Hayyan, *et al.* (2015) determinaram a temperatura de cristalização do líquido iônico do tipo DES, formado por cloreto de colina e trietilenoglicol, em uma razão molar de 1:3, como sendo igual a -19,83 °C. Tan, *et al.* (2016), aplicou o mesmo procedimento para o líquido iônico a base de cloreto de colina e glicerol, em uma razão molar de 1:2, determinando seu ponto de cristalização igual a -40°C. Deste modo, observa-se que a temperatura de cristalização da mistura L9 é consideravelmente influenciada pela presença do HBD trietilenoglicol.

No perfil térmico de misturas e polímeros, segundo Lucas *et al.* (2001), a velocidade de resfriamento pode levar a cristalização parcial da mistura, que se dá a uma temperatura mais elevada, assim, grande parte dos cristais já estarão formados antes que a temperatura de análise seja suficiente para iniciar a cristalização total da mistura. Este comportamento é observado na curva de DSC do líquido iônico L9 (Figura 5.5), onde os picos endotérmicos subsequentes são formados à -17,98 e -41,14 °C. Lucas *et al.* (2001), salienta que apesar de ser possível aumentar a resolução da análise aumentando a taxa de resfriamento, outros fatores influenciam a formação de picos subsequentes, como a largura dos picos, grau de cristalinidade, história térmica, tamanho da amostra, precisão do equipamento, etc.

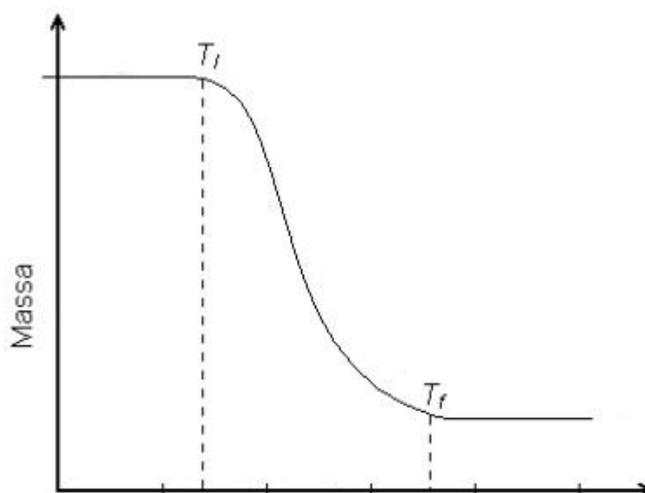
Mesmo sendo possível alterar a velocidade de resfriamento para a qual se desejar ou que for mais conveniente, há nível de comparação com dados da

literatura, recomenda-se seguir a normas vigentes, como foi realizado neste trabalho, que empregou as normas ASTM E794-06 e E793-06 para determinar a temperatura de cristalização do solvente L9.

### 5.6.3. Temperatura de Decomposição

A análise termogravimétrica (TGA) é definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), como apresentado na Figura 5.6 (LUCAS *et al.*, 2001).

No exemplo da Figura 5.6 é possível identificar em um exemplo de termograma duas temperaturas,  $T_i$  e  $T_f$ , sendo definidas como a menor e a maior temperatura, respectivamente, nas quais podem ser detectadas uma variação de massa (LUCAS *et al.*, 2001).



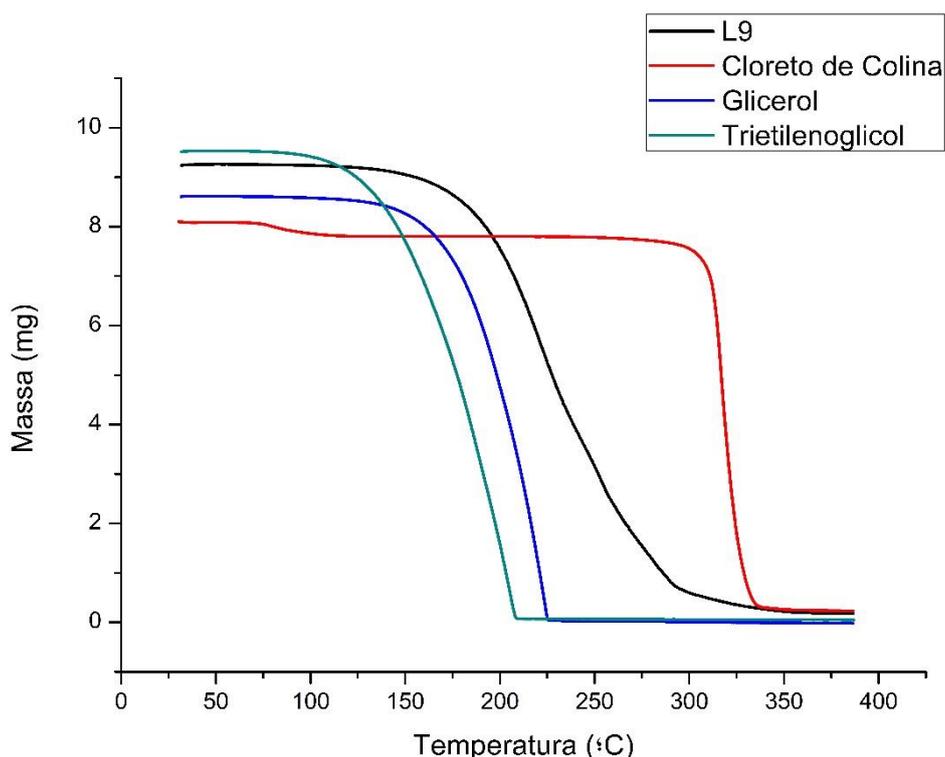
**FONTE:** Adaptado de Lucas *et al.*, 2001.

**Figura 5.6:** Curva de decomposição térmica de um material.

Entre as aplicações da termogravimetria, que auxiliam principalmente as áreas de conhecimento em química e geologia, está a determinação da temperatura de decomposição ( $T_d = T_i$ ) e temperatura de decomposição final ( $T_{df} = T_f$ ), que são

propriedades importantes para a melhor definir a aplicabilidade do material em processos industriais.

As análises termogravimétricas foram realizadas sobre o líquido iônico L9 e seus precursores (cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol), para determinar o perfil térmico do solvente e sua relação com o as substâncias que compõe a mistura eutética. A Figura 5.7 apresenta o termograma obtido por meio do TGA.



**Figura 5.7.** Termograma do líquido iônico L9, cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol.

Os perfis térmicos observados por meio do termograma (Figura 5.7) mostra que a degradação ou volatilização das substâncias analisadas ocorre em etapa única, indicando alta pureza da amostra, ou, no caso de misturas como o solvente L9, a existência de intensa interação molecular por meio das ligações de hidrogênio e *van der Waals*. A decomposição das substâncias ocorreu na ordem TEG<G<L9<CHCl, indicando que a presença do HBA, cloreto de colina, aumentou a resistência térmica do solvente L9, que é um fator positivo, uma vez que permite

a utilização do mesmo sobe condições de temperatura mais agressivas, sem que ocorra sua degradação.

A Tabela 5.12 apresenta os valores de  $T_d$  e  $T_{df}$  determinados para o líquido iônico L9 e seus componentes puros, bem como resultados encontrados na literatura para fins de comparação.

**Tabela 5.12.** Temperatura de decomposição ( $T_d$ ) e decomposição final ( $T_{df}$ ) experimentais e encontradas na literatura para líquidos iônicos (L9 e CHCl:G) e substâncias puras (CHCl, G e TEG).

Substância/LI	Experimental (°C)		Literatura (°C)	
	$T_d$	$T_{df}$	$T_d$	$T_{df}$
Cloreto de Colina	299,9	338,5	299,9 <sup>1</sup> ; 294 <sup>6</sup>	319 <sup>6</sup>
Glicerol	130,2	227,9	213 <sup>1</sup> ; 190 <sup>2</sup> ; 192,1 <sup>4</sup> ; 148 <sup>6</sup>	360 <sup>1</sup> ; 242 <sup>2</sup> ; 224 <sup>6</sup>
Trietilenoglicol	92,5	210,1	140 <sup>2</sup> ; 170 <sup>3</sup>	242 <sup>2</sup> ; 250 <sup>3</sup>
L9	146,8	359,3	-	-
CHCl:G (1:2)	-	-	215,8 <sup>4</sup> ; 163 <sup>6</sup>	306 <sup>6</sup>
CHCl:G (1:5)	-	-	174,15 <sup>5</sup>	322,71 <sup>5</sup>

1- Schlemmer & Sales (2010); 2- Erdemi & Baykal (2015); 3- Ghaedi *et al.* (2017); 4- Delgado-Mellado *et al.* (2018); 5- Dias (2016); 6- Paveglio (2016).

As temperaturas de decomposição ( $T_d$ ) e decomposição final ( $T_{df}$ ) determinadas para as substâncias puras, cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol, por meio da TGA (Tabela 5.12), de modo geral, aproximam-se dos valores determinados por outros autores. No entanto, algumas comparações com dados da literatura apresentam grandes divergências, como as  $T_d$ 's do glicerol e do trietilenoglicol, sendo essa incoerência possivelmente relacionada a baixa estabilidade térmica destas substâncias.

Os HBD's, glicerol e trietilenoglicol, possuem menores  $T_d$  e  $T_{df}$  que o HBA, cloreto de colina, influenciando na propriedade da mistura, o líquido iônico L9, que apresenta  $T_d$  associada a composição de voláteis e baixa resistência térmica dos HBD's e a  $T_{df}$  associada a decomposição e alta resistência do HBA. Este

comportamento é observado para os líquidos iônicos análogos apresentados na Tabela 5.12, compostos por cloreto de colina e glicerol.

## 6. CONCLUSÕES

A lavagem do biodiesel de soja foi avaliada empregando treze diferentes líquidos iônicos do tipo DES, baseados na mistura eutética do cloreto de colina (HBA) e três HBD's, glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol. O líquido iônico L9, composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (1:2:1), quando misturado ao biodiesel impuro, apresentou os melhores resultados, promovendo o aumento do teor de ésteres totais em até 8,3% e a remoção do glicerol e acilgliceróis (MAG, DAG e TAG), a teores abaixo dos limites requeridos pela resolução da ANP de nº 45.

O líquido iônico L9 apresentou boa solubilização das moléculas de metanol e catalisador, residuais da síntese do biodiesel, no entanto, não foi capaz de atender aos limites máximos determinados pela regulamentação. O teor de umidade no biodiesel após a lavagem com o líquido iônico L9 também não atendeu as exigências da ANP, no entanto a técnica se mostrou mais eficiente que a metodologia convencional.

O novo líquido iônico desenvolvido neste trabalho, composto por cloreto de colina, glicerol e trietilenoglicol (1:2:1), mostrou ser capaz de atuar como solvente na purificação do biodiesel de soja, tendo um desempenho similar a água utilizada nas lavagens a úmido, que é uma técnica amplamente empregada nas refinarias de biodiesel do mundo.

As lavagens a úmido utilizaram um grande volume de água para purificar o biodiesel (cerca de  $6 \text{ L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{Biodiesel}}$ ), além de maior quantidade de tempo, devido às várias lavagens e etapa de secagem, o que eleva o custo do processo. Em contrapartida, a lavagem empregando o líquido iônico L9 apresentou grande eficiência utilizando um volume 83% menor de solvente ( $0,3 \text{ L}_{\text{LI}}/\text{L}_{\text{Biodiesel}}$ ), dispensando a necessidade de outras etapas após a lavagem, e ainda podendo ser reutilizado. A economia de recursos financeiros e hídricos, torna-se um atrativo para o setor industrial, que busca constantemente otimizar seus processos e obter uma maior lucratividade.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Alterar as condições de síntese do biodiesel para reduzir as concentrações de metanol e catalisador, analisando a eficiência remoção do L9;
- Testar novas combinação de HBA e HBD, a partir do L9, para alcançar maiores eficiências na remoção de água, metanol e catalisador;
- Estudar a lavagem do biodiesel com a síntese *in situ* do líquido iônico;
- Analisar a influência da agitação na lavagem do biodiesel com L9;
- Realizar estudos de equilíbrio L-L;
- Avaliar a cinética da lavagem sobre um biodiesel bruto e ajustar modelos cinéticos sobre os dados;
- Averiguar possíveis contaminações do LI no biodiesel;
- Realizar a recuperação do líquido iônico;
- Avaliar o efeito da temperatura sobre a densidade e a viscosidade;
- Determinar outras propriedades para o LI, como condutividade, solubilidade, parâmetros de transferência de massa, etc.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P.; BARRON, J. C.; RYDER, K. S.; & WILSON, D; **Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations.** *Chemistry - A European Journal*, v. 13, n. 22, p. 6495-6501, julho. 2007.
- ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K. **Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 29, p. 9142-9147, julho. 2004.
- ABBOTT, A. P.; CULLIS, P. M.; GIBSON, M. J.; HARRIS, R. C.; RAVEN, E. **Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid.** *Green Chemistry*, v. 9, n. 8, p. 868-872, abril. 2007a.
- ABBOTT, A. P.; MCKENZIE, K. J. **Application of ionic liquids to the electrodeposition of metal.** *Physical Chemistry*, v. 8, n. 37 pg. 4265-4279, julho. 2006.
- ALOMAR, M. K.; HAYYAN, M.; ALSAADI, M. A.; AKIB, S.; HAYYAN, A.; HASHIM, M. A. **Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 215, p. 98-103, novembro. 2016.
- ÁLVAREZ V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M. D.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. **Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, n. 1, p. 42-50, dezembro. 2010.
- ANDERSON, J. L.; DING, R.; ELLERN, A.; ARMSTRONG, D. W. **Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 2, p. 593-604, janeiro. 2005.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 03 Mai. 2019.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Informações de Mercado.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de>

biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado. Acesso em: 03 Mai. 2019a.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 45**, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. **Refining technologies for the purification of crude biodiesel**. *Applied Energy*, v. 88, n. 12, p. 4239–4251, dezembro. 2011.

AZADI, P.; MALINA, R.; BARRETT, S. R. H.; KRAFT, M. **The Evolution of the biofuel science**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 1479-1484, setembro. 2017.

BANGA, S.; VARSHNEY, P.K. **Effect of impurities on performance of biodiesel: a review**. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 69, p. 575–579, agosto. 2010.

BAUMGÄRTNER, T. R. S. **Cultivo e extração de óleo das microalgas *Scenedesmus sp.* e *Spirulina sp.* para a síntese de ésteres visando à produção de biodiesel**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2011. 124 p. Tese (Doutorado).

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. **Comparison of purification methods for biodiesel**. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 459-465, novembro. 2008.

BESSA, A. M. M. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico hidróxido de colina como catalisador**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2015. 83 p. Dissertação (Mestrado).

BEWLEY, B. R.; BERKALIEV, A.; HENRIKSEN, H.; BALL, D. B.; OTT, L. S. **Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents**. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 419-423, outubro. 2015.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification**

- reactions: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, junho. 2012.
- BOUAID, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study.** *Bioresource Technology*, v. 100, n. 7, p. 2234-2239, abril. 2009.
- BRASIL. Lei nº 11.097/2005, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial da União**, 2005.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. **Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids.** *Transactions of the ASAE*, v. 44, n. 6, p. 1429-36. 2001.
- CASTILHO-ALMEIDA E. W.; DOS SANTOS, E. F.; DE MIRANDA, A. M.; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; DE ALMEIDA W. B. **Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja.** *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, outubro. 2012.
- CHIAPPE, C.; PIERACCINI, D. **Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity.** *Journal of Physical organic chemistry*, v. 18, p. 275. 2005.
- CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. **Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte II: composições ternárias.** *Cerâmica*, v. 53, n. 325, p. 68-73, março. 2007.
- COCKS, L. V.; VAN REDE, C. **Laboratory Handbook for Oil and Fat Analysis.** Londres. Acad. Press, 1966. 404 p.
- COSTA, A. C. F. **Estudo das propriedades termofísicas dos solventes eutéticos e desenvolvimento de novas membranas sustentáveis para a separação de CO<sub>2</sub>.** Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2016. 114 p. Dissertação (Mestrado).
- DELGADO-MELLADO, N.; LARRIBA, M.; NAVARRO, P.; RIGUAL, V.; AYUSO, M.; GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ, F. **Thermal stability of choline chloride deep**

- eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 260, 37-43, junho. 2018.
- DEMIRBAS, A. **Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels.** *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14-34, janeiro. 2009.
- DIAS, M. C. G. C. **Caracterização do solvente eutético profundo aplicado em extração líquido-líquido.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2016. 135 p. Dissertação (Mestrado).
- DONNER, S. D., KUCHARIK, C. J. **Corn based ethanol production compromises goal of reducing nitrogen export by the Mississippi river.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*. v. 105, n. 4, p. 513–518, março. 2008.
- DUPONT, J.; CONSORTI, C. S.; SPENCER, J. **Room Temperature Molten Salts: Neoteric "Green" Solvents for Chemical Reactions and Processes.** *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, v. 11, n. 4, p. 337-344, 2000.
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. **Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization.** *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, p. 513-522, maio. 2007.
- ERDEMI, H.; BAYKAL, A. **Dielectric properties of triethylene glycol-stabilized  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 165, n. 1, p. 156-167, setembro. 2015.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S. O.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, janeiro. 2005.
- FLORINDO, C.; OLIVEIRA, F. S.; REBELO, L. P. N.; FERNANDES, A. M.; & MARRUCHO, I. M. **Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 10, p. 2416-2425, agosto. 2014

- GABRIEL, S.; WEINER, J., **Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins**, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, v. 21, n. 2, p. 2669-2679, dezembro. 1888.
- GARC, G.; APARICIO, S.; ULLAH, R.; ATILHAN, M. **Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications**. *Energy Fuels*, v. 29, n. 4, p. 2616-2644, fevereiro. 2015.
- GHAEDI, H.; YOUB, M.; SUFIAN, S.; LAL, B.; UEMURA, Y. **Thermal stability and FT-IR analysis of Phosphonium-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond donors**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 242, p. 395-403, setembro. 2017.
- HAO, C.; ZHAO, L.; YUE, X.; PANG, Y.; ZHANG, J. **Density, dynamic viscosity, excess properties and intermolecular interaction of triethylene glycol+N,N'dimethylformamide binary mixture**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 274, p. 730-739, janeiro. 2019.
- HAYYAN, M.; AISSAOUI, T.; HASHIM, M. A.; ALSAADI, M. A.; HAYYAN, A. **Triethylene glycol based deep eutectic solvents and their physical properties**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 50, p. 24-30, maio. 2015.
- HAYYAN, M.; ALI, M.; AL-SAAD, M. A.; HAYYAN, A.; ALNASHEF, I. M.; MIRGHANI, M. E. S. **Chemosphere Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents**. *Chemosphere*, v. 93, n. 2, p. 455-459, setembro. 2013.
- HAYYAN, M.; ALI, M.; HAYYAN, A.; AL-SAAD, M. A.; ALNASHEF, I. M.; MIRGHANI, M. E. S.; SAHEED, O. K. **Are deep eutectic solvents benign or toxic?** *Chemosphere*, v. 90, n. 7, p. 2193-2195, fevereiro. 2013a.
- 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, n. 1, p. 116-120, janeiro. 2010.
- HELWANI Z.; OTHMAN M. R.; AZIZ N.; FERNANDO W. J. N.; KIM J. **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a**

- review.** *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, dezembro. 2009.
- HO, K. C.; SHAHBAZ1, K.; RASHMI W.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **Removal of glycerol from palm oil-based biodiesel using new ionic liquids analogues.** *Journal of Engineering Science and Technology*, edição especial, p. 98-111, janeiro. 2015.
- ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; BAKHSHI N. N. **Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil.** *Chemical Engineering Journal*, v. 140, n. 1-3, p. 77-85, julho. 2008.
- JIAO, D.; SHI, C.; YUAN, Q.; AN, X.; LIU, Y. **Mixture design of concrete using simplex centroid design method.** *Cement and Concrete Composites*, v. 89, p. 76-88, maio. 2018.
- JUAN J. C; KARTIKA D. A; WU T. Y; HIN T. Y. Y. **Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview.** *Bioresource Technology*, v. 102, n. 2, p. 452–460, janeiro. 2011.
- KONDAMUDI N.; MOHAPATRA S. K.; MISRA M. **Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis.** *Applied Catalysis A: General*, v. 393, n. 1-2, p. 36-43, fevereiro. 2011.
- KROON, M. C.; FRANCISCO, M.; BRUINHORST, A.; VAN DEN & KROON, M. C. **Low-Transition-Temperature Mixtures ( LTTMs ): A New Generation of Designer Solvents.** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 52, n. 11, p. 3074-3085, março. 2013.
- KROSSING, I.; SLATTERY, J. M.; DAGUENET, C.; DYSON, P. J.; OLENIKOVA, A.; WEINGA, H. **Why Are Ionic Liquids Liquid ? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies.** *Journal of the American Chemical Society*, v.128, n. 41, p. 13427-13434, outubro. 2006.
- LAM M. K.; LEE K. T.; MOHAMED A. R.; **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review.** *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 4, p. 500-518, agosto. 2010.

- LIMA, V. S.; FLUMIGNAN, D. L. **Desenvolvimento e avaliação do método analítico para determinação dos teores de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por fotometria de chama.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 6, n. 1, p. 21-28. 2017.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro. E-papers, 2001. 366 p.
- MENDES, T. C. **Desenvolvimento e aplicação de líquidos iônicos na extração e eletrodeposição de metais: estudo de caso da recuperação eletrolítica de cobre proveniente de resíduo sólido industrial.** Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 169 p. Tese (Doutorado).
- MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; QUERINI, C. A. **Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst.** *Bioresource Technology*, v. 102, n. 11, p. 6385-6391, junho 2011.
- MIJALLI, F.S.; NASER, J.; JIBRIL, B.; AL-HATMI, S. S.; GANO, Z. S. **Ionic liquids analogues based on potassium carbonate.** *Thermochimica Acta*, v. 575, p. 135-143. 2014.
- Ministério de Minas e Energia. **Produção de biodiesel atinge 452 milhões de litros, maior volume nos últimos dez anos.** 2018. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/producao-de-biodiesel-atinge-452-milhoes-de-litros-maior-volume-nos-ultimos-dez-anos). Acesso em: 03 Mai. 2019.
- Ministério do Meio Ambiente. **Diagnóstico da produção do biodiesel no Brasil.** 2017. Disponível em: <http://www.mma.gov>. Acesso em: 02 Set. 2017.
- MORRISON, H. G.; SUN, C. C.; NEERVANNAN, S. **Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 378, n. 1-2, p. 136-139, agosto. 2009.

- NAVAS, M. B.; LICK, I. D.; BOLLA, P. A.; CASELLA, M. L.; RUGGERA, J. F. **Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel.** *Chemical Engineering Science*, v. 187, p. 444-454, setembro. 2018.
- NIAWANTIL, H.; ZULLAIKAHL, S.; RACHIMOELLAHL, M. **Purification of Biodiesel by Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent.** *AIP Conference Proceedings*, v. 1840, n. 1, maio. 2017.
- OHNO, H.; YOSHIKAWA, M.; MIZUMO, T. **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids.** 2 ed. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc., 2011. 420 p.
- OLIVER-BORBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. **Ionic liquids and catalysis Recent progress from knowledge to applications.** *Applied Catalysis A: General*, v. 373, n. 1-2, p. 1-56, janeiro. 2010.
- PAVEGLIO, G. C. **Síntese, caracterização e aplicação de solventes eutéticos em reações envolvendo formação ou derivatização de heterociclos.** Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2016. 240 p. Tese (Doutorado)
- PINTO, Fernanda Vieira. **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis.** *Boletim mensal do biodiesel*, fev. 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2386-boletim-mensal-do-biodiesel>. Acesso em: 31 Ago. 2017.
- PINTO, R. R. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2016. 183 p. Tese (Doutorado).
- PERIC, B.; Sierra, J.; Martia, E.; Cruanas, R.; Garaua, M. A.; Arningb, J.; Bottin-Weberb, U.; Stolte, S. **(Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids.** *Journal Of Hazardous Materials*, v. 261, p. 99-105, outubro. 2013.
- PERNAK, J.; KUBIS-FEDER, J.; RAMANI, A.; ROBERTSON, J.; CIENIECKA-ROSL, A.; SEDDON, K. R. **Synthesis, anti-microbial activities and anti-**

**electrostatic properties of phosphonium-based ionic liquids.** *Green Chemistry*, v. 7, n. 12, p. 855-862, outubro. 2005.

Petroleum Production Statistics, U.S. **Energy Information Administration.**  
Disponível em:  
[http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa\\_pnla/\\_arquivos/item\\_4.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/item_4.pdf). Acesso em: 31 Ago. 2017.

RODRIGUES-RACK, J. N.; COTTING, L. N.; POLTRONIERI, T. P.; SILVA, R. C.; GIOIELLI, L. A. **Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura do leite e óleo de girassol.** *Food Science and Technology*, v. 30, p. 258-267, 2010.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A. **Preparação, caracterização e degradação de blendas ps/tps usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 1, p. 6-13. 2010

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, fevereiro. 2011.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **Eutectic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst.** *Separation and Purification Technology*, v. 81, n. 2, p. 216-222, setembro. 2011

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **Using Deep Eutectic Solvents for the Removal of Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel.** *Journal of Applied Sciences*, v.10, n. 24, p. 3349-3354, junho. 2010.

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A.; ALNASHEF, I. M. **Using Deep Eutectic Solvents Based on Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide for the Removal of Glycerol from Palm-Oil-Based Biodiesel.** *Energy & Fuels*, v. 25, n. 6, p. 2671-2678, maio. 2011a.

SILVA, B. J.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; MELO, L. R. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Uso de técnicas estatísticas para modelar a resistência à flexão de corpos cerâmicos contendo resíduo de granito.** *Revista Matéria*, v. 17, n. 1, p. 919-930, fevereiro. 2012.

- SINGH, A.; WALVEKAR, R.; SHAHBAZ, K.; KHALID, M.; GUPTA, T. C. S. M.; YIN, W. W. **Thermophysical properties of glycerol and polyethylene glycol (PEG 600) based DES.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 252, p. 439-444, fevereiro. 2018.
- STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIĆ, O. S.; POVRENOVIĆ, D. S.; VELJKOVIĆ, V. B. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 1-15, abril. 2014.
- STRACKE, M. P. **Líquidos iônicos: síntese, caracterização, utilizando como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias.** Porto alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. 194 p. Tese (Doutorado).
- TAN, T.; ZHANG, M.; WAN, Y.; QIU, H. **Utilization of deep eutectic solvents as novel mobile phase additives for improving the separation of bioactive quaternary alkaloids.** *Talanta*, v. 149, p. 85-90, março. 2016.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.** *Bioresour Technol*, v.92, n. 3. p. 297-305, maio. 2004.
- VIEGAS, I. M. A.; BARRADAS FILHO, A. O.; MARQUES, E. P.; PEREIRA, C. F.; MARQUES, A. L. B. **Oxidative stability of biodiesel by mixture design and a four-component diagram.** *Fuel*, n. 219, p. 389-398, maio. 2018.
- VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: identificação e quantificação.** São Paulo. Varela, 2006. 120 p.
- WALL, J.; VAN GERPEN, J.; THOMPSON, J. **Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes.** *Transactions of the ASABE*, v. 54, n. 2, p. 535-341, março. 2011.
- WALDEN, P. **Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze (Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts).** *Bulletin del'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg*, v. 8, n.6, p. 405-422. 1914.

- WELTON, T. **Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.** *Chemical Reviews*, v. 99, n. 8, p.2071-2084, julho. 1999.
- WU, L.; WEI, T.; TONG, Z.; ZOU, Y.; LIN, Z.; SUN, J. **Bentonite-enhanced biodiesel production by NaOH-catalyzed transesterification of soybean oil with metanol.** *Fuel Processing Technology*, v. 144, p. 334-340, abril. 2016.
- YUAN, Z. **Bioenergy: Principles and Technologies.** v. 2, Boston. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017. 476 p.
- ZHANG, Q.; VIGIER, K. D. O.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. **Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications.** *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 21, p. 7108-7146, julho. 2012
- ZHAO, H; BAKER, G. A. **Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 1, p. 3-12, janeiro. 2013.