



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN
Departamento de Química Fundamental - DQF

FELIPE CUNHA DA SILVA TRINDADE

**Estudo multivariado da esterificação de óleo de fritura, utilizando líquido
iônico como catalisador, visando a produção de biodiesel**

Recife
2019

FELIPE CUNHA DA SILVA TRINDADE

Estudo multivariado da esterificação de óleo de fritura, utilizando líquido iônico como catalisador, visando a produção de biodiesel

Dissertação de Mestrado submetida ao programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Claudete Fernandes Pereira

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

T833e Trindade, Felipe Cunha da Silva
Estudo multivariado da esterificação de óleo de fritura, utilizando líquido iônico como catalisador, visando a produção de biodiesel / Felipe Cunha da Silva Trindade. – 2019.
63 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Claudete Fernandes Pereira
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Esterificação. 2. Biodiesel. 3. Óleo de fritura. I. Pereira, Claudete Fernandes (orientadora). II. Título.

543 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-47

FELIPE CUNHA DA SILVA TRINDADE

***ESTUDO MULTIVARIADO DA ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE FRITURA, UTILIZANDO
LÍQUIDO IÔNICO COMO CATALISADOR, VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 28/02/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Claudete Fernandes Pereira (Orientadora)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^o Ricardo Oliveira da Silva

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Suzana Moreira de Lima

Instituto Federal de Pernambuco

Por toda a ajuda direta e indireta, incentivos e paciência, dedico este trabalho à minha família, amigos e orientadores.

AGRADECIMENTOS

- Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Deus, pela vida, saúde, sabedoria;
- Agradecimentos a minha família, pelos exemplos, conselhos e carinho, em especial aos meus pais e avô;
- À minha orientadora Claudete F. Pereira pela paciência, dedicação, puxões de orelha, críticas construtivas e ótimas ideias que me fizeram um pesquisador melhor;
- À minha namorada Eunice Freitas pela paciência, conselhos e força nos momentos mais difíceis;
- Aos meus amigos do DQF, que são muitos graças a Deus, pelas dicas e ajuda em diversos momentos em que esse trabalho foi sendo construído.
- Especialmente aos amigos: Fernando, Mário, Edson, André, Isabelle, Talita, Cláudia e Arthur;
- Para Emmanoelle França que me ajudou muito com os experimentos;
- Em memória da minha professora Olga M. Marques, pois sem ela não teria me interessado tanto pela pesquisa científica;
- A todos os professores do DQF que de alguma forma ajudaram no trabalho;
- Ao CNPQ, pela bolsa concedida;
- Ao INCTAA pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Processos de esterificação ácida têm sido cada vez mais comuns em produção de biodiesel, devido a utilização de matérias-primas de baixo custo que são, em sua maioria, óleos residuais com alto índice de acidez e, portanto, o processo mais comum, que é a transesterificação, não pode ser usado pois resultaria numa reação de saponificação. Devido aos problemas relacionados ao uso de ácidos inorgânicos (corrosão de equipamentos, difícil manuseio, desperdício de água de lavagem, entre outros) nos processos de esterificação, tem-se buscado catalisadores alternativos que sejam mais eficientes e mais econômicos que os usuais. O presente trabalho descreve o uso de um líquido iônico sintetizado a partir de trietilamina e ácido sulfúrico, os quais são reagentes mais baratos que outros utilizados em diversos líquidos iônicos encontrados na literatura e que resultou em um líquido iônico de Brønsted-Lowry com alto índice de acidez e de fácil manuseio. Inicialmente foram realizados testes com ácido oleico para atestar a eficiência do líquido iônico sintetizado que resultaram na diminuição máxima da acidez de 200,28 mg KOH/g para 7,93 mg KOH/g, o que representa uma conversão de 96,04%. Em seguida foi empregado um planejamento fatorial com alguns fatores que poderiam influenciar no processo de esterificação de um óleo residual (índice de acidez 5,06 mg KOH/g óleo), sendo eles: razão molar álcool/óleo (6:1, 12:1 e 18:1), temperatura (25°C, 50°C e 75°C) e tempo de reação (1, 3 e 5 horas), mantendo-se o catalisador constante em 7% m/m. A partir desse planejamento, verificou-se que os fatores significativos foram a razão molar e a temperatura, alcançando-se uma conversão máxima de 52,69%, com índice de acidez final de 2,39 mg KOH/g de óleo. A partir desses resultados, foi feito um novo planejamento fatorial 2^3 , utilizando-se os fatores: quantidade do catalisador (10%, 15% e 20% m/m), razão molar álcool/óleo (12:1, 15:1 e 18:1) e temperatura (50°C, 75°C e 100°C), mantendo-se o tempo constante em 2 horas. O melhor resultado alcançado com esse planejamento consistiu de conversão de 69,39% e acidez final de 1,55 mg KOH/g utilizando-se temperatura de 50°C, razão molar álcool/óleo 18:1, 20% m/m de catalisador e 2 horas de tempo de reação.

Palavras-Chave: Esterificação. Óleo de fritura. Biodiesel. Líquido Iônico. Planejamento fatorial.

ABSTRACT

Esterification processes have been increasingly common in biodiesel production due to the use of low-cost raw materials, mostly high-acidic waste oils, for which the common process of transesterification cannot be used for resulting in a saponification reaction. Due to problems related to the use of inorganic acids (equipment's corrosion, difficult to handle, waste washing water, among others) in the processes of esterification, alternative catalysts that are more efficient and economic than the usuals. The present work describes the use of an ionic liquid synthesized from triethylamine and sulfuric acid, which are cheaper than the other reagents found in the literature used for the same purpose, resulting in a Brønsted-Lowry, acidic and easy to handle ionic liquid. Initially tests were carried out using oleic acid to attest the capacity of the synthesized ionic liquid which resulted in a decrease of acidity from 200.28 mg KOH/g to 7.93 mg KOH/g, which represents a conversion of 96.04%. A factorial design was employed for factors that could influence the esterification process of waste oils (acid value 5.06 mg KOH/g oil), being: alcohol/oil molar ratio (6:1, 12:1 and 18:1), temperature (25°C, 50°C and 75°C) and reaction time (1, 3 and 5 hours), keeping the catalyst constant at 7 wt%. It was verified that the significant factors were the alcohol/oil molar ratio and the temperature reaching a maximum conversion of 62.69%, with final acidity of 2.39 mg KOH/g. From these results, a new factorial design 2^3 was performed, using the factors: catalyst weight (10, 15 and 20 wt%), alcohol/oil molar ratio (12:1, 15:1 and 18:1) and temperature (50°C, 75°C and 100°C), keeping the time constant, 2 hours. The best result achieved from the second factorial design was the conversion of 69.39% and final acidity of 1.55 mg KOH/g using 50°C, 18:1 alcohol/oil molar ratio, catalyst 20 wt% and 2 hours for reaction time.

Keywords: Esterification. Waste cooking oil. Biodiesel. Ionic liquid. Factorial design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de Transesterificação de triacilgliceróis.....	16
Figura 2 – Reação de Esterificação de ácidos graxos.	16
Figura 3 – Produção Global de Biocombustíveis e Projeção até 2030 em megatonelada de óleo equivalente.....	17
Figura 4 – Reação de Saponificação de ácidos graxos.....	18
Figura 5 – Mecanismo geral e detalhado da reação de esterificação.	20
Figura 6 – Síntese das possíveis aplicações dos líquidos iônicos nas diferentes áreas de pesquisa.....	23
Figura 7 – Série de cátions e ânions mais comumente usados em líquidos iônicos.....	24
Figura 8 – Exemplo de líquido iônico com mecanismo de acidez de Brønsted-Lowry.....	25
Figura 9 – Quimiometria como matéria interdisciplinar.	28
Figura 10 – Desenho de um planejamento fatorial 2^3 completo.	30
Figura 11 – Gráfico de Resíduos em função dos valores preditos pelo modelo.	34
Figura 12 – Esquema da Síntese do LI desenvolvido no trabalho e estrutura final.	37
Figura 13 – Esquema com equipamentos para esterificação.....	40
Figura 14 – Foto do LI sintetizado.....	42
Figura 15 – Espectro de RMN ^1H para o $[\text{ET}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$	43
Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C para o $[\text{ET}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$	44
Figura 17 – Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança....	47
Figura 18 – Gráfico quadrado dos efeitos significativos.....	48
Figura 19 – Gráfico de Pareto para o segundo planejamento fatorial.....	50
Figura 20 – Gráfico em Cubo de estimativa dos efeitos.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matriz de Planejamento Fatorial 2^3	30
Tabela 2 – Tabela de análise de variância	32
Tabela 3 – Níveis e Codificação dos fatores para o planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central	38
Tabela 4 – Configuração do Planejamento Fatorial 2^3 com 3 pontos centrais	38
Tabela 5 – Codificação e níveis para o planejamento fatorial 2^3	38
Tabela 6 – Matriz de planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais	39
Tabela 7 – Acidez relativa entre LI e ácido sulfúrico	44
Tabela 8 – Solubilidade do LI em diferentes solventes polares e apolares	45
Tabela 9 – Matriz do Planejamento fatorial 2^3 e resultados de Conversão	46
Tabela 10 – Estimativa dos efeitos para o planejamento 2^3	47
Tabela 11 – Matriz de planejamento com os resultados do segundo planejamento 2^3	49
Tabela 12 – Estimativa dos efeitos para o segundo planejamento 2^3	50
Tabela 13 – Testes com etanol variando a razão molar	52
Tabela 14 – Testes com etanol variando a temperatura, mantendo-se razão molar A/O, catalisador, tempo de reação constantes	53
Tabela 15 – Testes comparativos com metanol e etanol variando a razão molar	54
Tabela 16 – Testes com etanol variando o Tempo	54
Tabela 17 – Melhores condições encontradas após todos os ensaios	55
Tabela 18 – Testes com ácido oleico e etanol	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGLs	Ácidos Graxos Livres
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BAIL	<i>Brönsted Acid Ionic Liquid</i>
BBD	<i>Box-Behnken Design</i>
[BMIM][HSO ₄]	Butil-metil imidazol hidrogeno sulfato
[BSMIM][CF ₃ SO ₃]	1-sulfobutil-3-metil-imidazol trifluorometanosulfonato
CCD	<i>Central Composite Design</i>
DMD	<i>Doehlert Matrix Design</i>
[Et ₃ NH][HSO ₄]	triethylamônio hidrogenossulfato
FFD	<i>Full Factorial Design</i>
LI	Líquido Iônico
LITA	Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente
MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
MQ	Média Quadrática
[NMP][CH ₃ SO ₃]	N-metil-2-pirrolidônio metil sulfato
SQ	Soma Quadrática

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	BIODIESEL	16
3.2	PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	18
3.2.1	Esterificação	19
3.3	CATALISADORES UTILIZADOS PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE AGL	21
3.4	LÍQUIDOS IÔNICOS	22
3.4.1	Propriedades dos Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente (LITA)	23
3.4.2	Líquidos Iônicos de Brønsted-Lowry	25
3.5	QUIMIOMETRIA	27
3.5.1	Planejamento de experimentos e metodologia de superfície de respostas	28
4	PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	36
4.2	SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [ET ₃ NH][HSO ₄]	36
4.3	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E PLANEJAMENTO FATORIAL	37
4.4	MEDIDAS DE ÍNDICE DE ACIDEZ E CONVERSÃO	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR E DO ÓLEO DE FRITURA	42
5.2	PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 INICIAL	45
5.4	TESTES ADICIONAIS	52
6	CONCLUSÃO	57
7	PERSPECTIVAS	58
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem-se procurado alternativas aos combustíveis fósseis comumente usados pela sociedade contemporânea como gasolina e diesel, os quais possuem matérias-primas esgotáveis e poluem o meio-ambiente devido, entre outras coisas, às altas emissões de CO₂. Uma das vias encontradas foi a introdução de biocombustíveis, os quais são produzidos a partir de fontes renováveis e tem baixo potencial de poluição, pois sua cadeia produtiva é menos agressiva ao meio ambiente e o produto final emite menos CO₂ (MISHRA; GOSWAMI, 2017).

Porém, a partir do momento em que se introduziram os biocombustíveis na cadeia produtiva mundial, encontrou-se um gargalo quanto à matéria-prima utilizada, pois em geral, essas custam mais caro que as utilizadas para produzir os combustíveis fósseis, além dos problemas relacionados às plantações de vegetais que seriam utilizados para consumo humano que estavam sendo substituídas por outras que seriam destinadas à produção de etanol ou biodiesel por exemplo. Isso levou a uma problemática em relação a oferta de alimentos para a população que estava sendo prejudicada, além da evidente alta no preço dos alimentos e também do biocombustível (DAS; THAKUR; DEKA, 2014).

No caso do biodiesel, para contornar a questão da matéria-prima (que chega a ter um peso de 90% sobre o preço final do produto), os pesquisadores buscaram utilizar óleos de novos vegetais não comestíveis ou mesmo óleos residuais que possuem baixo valor agregado e que seriam descartados no caso do óleo de fritura. O problema de utilizar esse tipo de óleo é que os mesmos possuem alto teor de ácidos graxos livres, o que dificulta o uso de catalisadores básicos para realizar a transesterificação dos triglicerídeos presentes no óleo pois a presença dos ácidos graxos levaria a uma reação de saponificação (MA; HANNA, 1999).

Para tratar o alto índice de ácidos graxos presentes no óleo, primeiro se faz uma esterificação desses ácidos e depois a transesterificação, assim pode-se evitar que ocorra a reação de saponificação. Para catalisar essa reação, geralmente se utilizavam ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. Porém, devido aos problemas associados ao gasto de água para lavagem no fim da reação devido a dificuldade de se separar o catalisador do produto, o que leva a um custo alto de produção e a problemas ambientais, buscou-se novos tipos de catalisadores como enzimas, zeólitas, MOFs e líquidos iônicos para minimizar problemas como o desperdício de água para melhorar o desempenho do processo como um todo (MISHRA; GOSWAMI, 2017).

No presente trabalho escolheu-se trabalhar com os líquidos iônicos (LI), os quais são sais com ponto de fusão abaixo dos 100°C, geralmente formados por cátions orgânicos e ânions com orgânicos ou inorgânicos, o que gera espécies químicas assimétricas que não conseguem o mesmo grau de empacotamento de sais comuns com altos PF, por isso possuem o ponto de fusão tão abaixo de sais inorgânicos. Esses compostos possuem uma grande variedade de estrutura e propriedades químicas para atuar tanto como solventes em diversos tipos de reações orgânicas como também como catalisadores (ZHANG *et al.*, 2017a).

Considerando os aspectos citados, o presente trabalho descreve a síntese de um líquido iônico com propriedades de um ácido de Brønsted-Lowry que funcionará como um catalisador para ser utilizado em reações de esterificação de ácido oleico e de óleos residuais com alto teor de ácidos graxos livres. Esse tipo de LI foi escolhido por ter um custo menor que aqueles já descritos na literatura para este fim, por ser de fácil obtenção e com um potencial de acidez considerável para ser aplicado em esterificações ácidas (WENG *et al.*, 2006).

A partir da síntese do LI, procedeu-se com estudos quimiométricos através da utilização de planejamentos fatoriais para mapear quais os fatores que mais influenciam no rendimento da reação e assim determinar os melhores parâmetros de síntese e por fim chegar a uma conclusão quanto à eficiência do líquido iônico para a conversão de ácidos graxos em ésteres visando a produção de biodiesel.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de um líquido iônico de baixo custo, trietilaminossulfato, usado como catalisador em reações de esterificação de um óleo de fritura com alto índice de acidez visando a produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

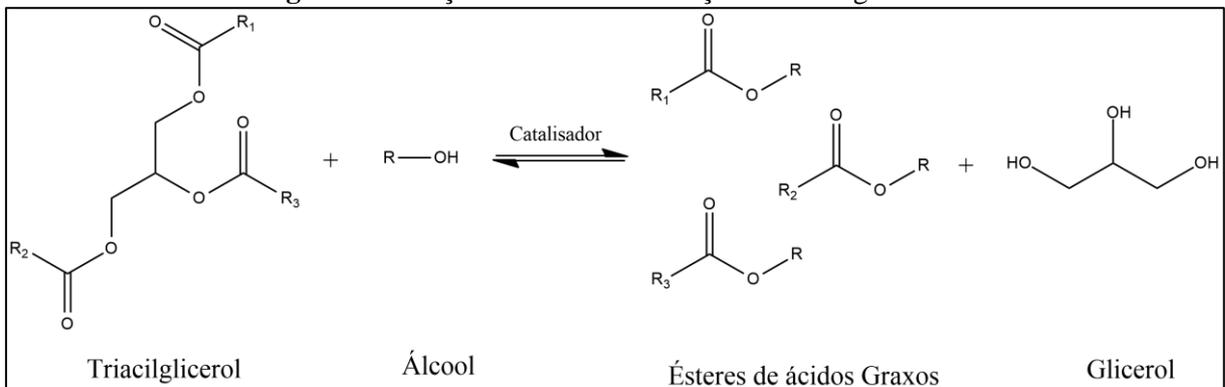
- Sintetizar um líquido iônico com acidez elevada;
- Caracterizar o líquido iônico utilizado no trabalho;
- Realizar estudos multivariados dos principais fatores que afetam a reação de esterificação do óleo de fritura utilizando planejamento fatorial;
- Realizar reações de esterificação com ácido oleico com as melhores condições encontradas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIODIESEL

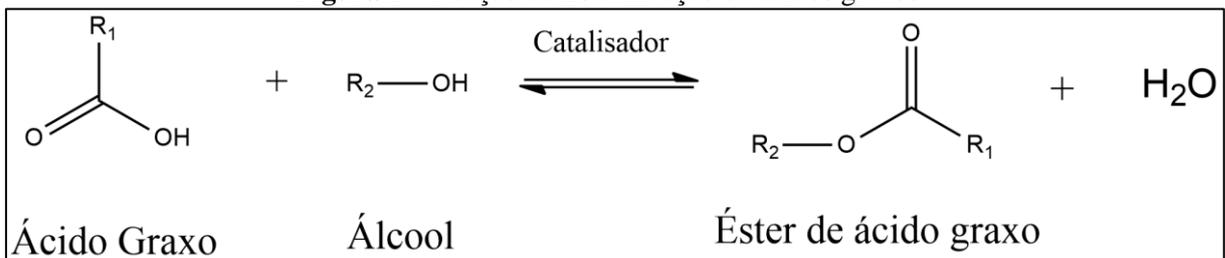
O biodiesel é definido como um combustível obtido a partir de processos químicos conhecidos como transesterificação (Figura 1) e também esterificação (Figura 2). Através dessas reações são produzidos os alquil ésteres carboxílicos de cadeia longa. Esses ésteres produzidos devem sofrer tratamentos e análises para atestar sua pureza e especificações físico-químicas a fim de atender as especificações de qualidade e só assim serem chamados de Biodiesel (BRASIL, 2014).

Figura 1 – Reação de Transesterificação de triacilgliceróis.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2 – Reação de Esterificação de ácidos graxos.



Fonte: Próprio autor.

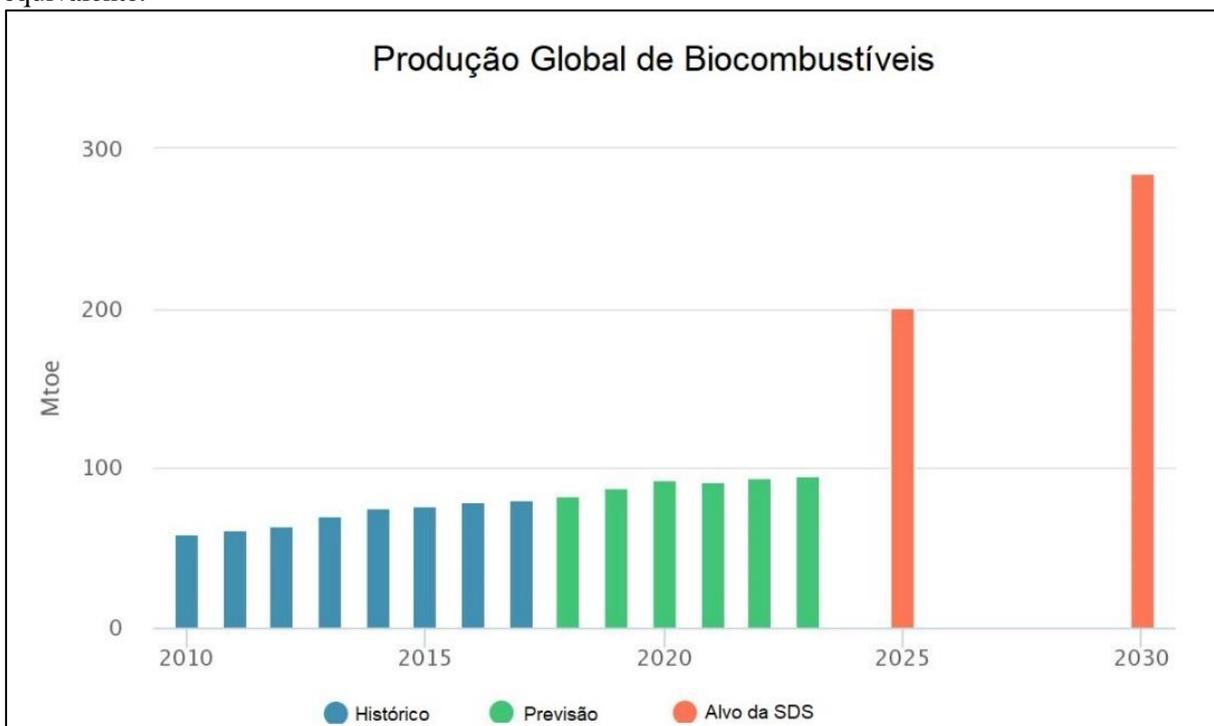
Como matéria-prima (ou reagentes) para a reação de transesterificação, pode-se ter os materiais graxos (triglicerídeos ou triacilgliceróis) que reagem com um álcool primário (usualmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador para produzir ésteres e glicerol. Já no caso da esterificação, ocorre a reação de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) presentes no óleo para formação de éster (GO *et al.*, 2016).

O biodiesel é bastante atrativo ao mercado por ser menos prejudicial ao meio ambiente, em comparação ao diesel obtido do petróleo, devido à baixa taxa emissão de

monóxido e dióxido de carbono e de materiais particulados em geral, ser menos tóxico (MISHRA; GOSWAMI, 2017), é proveniente de fontes renováveis e, além disso, pode ser estocado com mais segurança (TADEVOSYAN, 2017). No entanto, o uso de biodiesel de primeira geração, conhecido por ter como matéria-prima óleos provenientes de vegetais comestíveis como soja, girassol, coco e palma, levou a uma crise de interesses entre os que querem produzir combustíveis e os que produzem alimentos (MISHRA; GOSWAMI, 2017). Essa crise aumentou consideravelmente o preço da matéria-prima, que em média corresponde a cerca de 80% do custo final do biocombustível (GUO *et al.*, 2011; HAAS *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2003).

Esse fator é um dos desafios encontrados para o crescimento rápido na produção do biodiesel e de outros combustíveis provenientes de fontes naturais como é observado no estudo da IEA (International Energy Agency) de 2017 (Figura 3), o qual demonstra que, para atingirmos a meta estabelecida pela cúpula de desenvolvimento sustentável de Nova Iorque de 2015, aprovada por todos os 193 países membros da ONU (Organização das Nações Unidas), precisa-se triplicar a produção desses combustíveis. Para tal, medidas como utilização de novas matérias-primas, desenvolvimento de novas tecnologias e diminuir os custos de produção são primordiais para que o objetivo seja alcançado (AGENCY, 2017).

Figura 3 – Produção Global de Biocombustíveis e Projeção até 2030 em megatonelada de óleo equivalente.

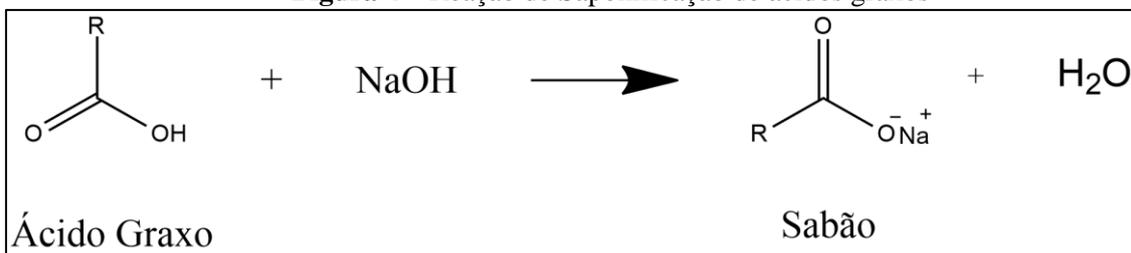


Fonte: AGENCY, 2017.

Uma solução que vem sendo estudada ao longo da última década é a utilização de óleos vegetais não comestíveis como pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) (OLIVEIRA, 2013); (DAS; THAKUR; DEKA, 2014) e semente de algodão (SURESH; SINHA; MURUGAVELH, 2016). O biodiesel produzido por essa via é chamado de biodiesel de segunda geração. Nesta geração, também entram os óleos residuais como óleos de fritura e as gorduras animais. Essa mudança no perfil da matéria-prima tende a diminuir o valor do produto final, tornando o mesmo bem mais competitivo no mercado e ainda eliminar um rejeito do meio ambiente, no caso da utilização de óleos residuais.

Um dos problemas associados ao uso dessas matérias-primas de segunda geração é o alto teor de ácidos graxos livres (AGLs) presentes em sua composição, o que pode levar a reações indesejadas quando se utilizam os catalisadores convencionais (catalisadores básicos como hidróxido de potássio). Se o teor de ácidos graxos supera 1% massa/massa da composição do óleo, ocorre a reação de saponificação (Figura 4) ao invés da reação de transesterificação (MA; HANNA, 1999).

Figura 4 – Reação de Saponificação de ácidos graxos



Fonte: Próprio autor.

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

A técnica largamente utilizada para tratamento desses óleos com alto teor de AGL é a esterificação. É necessário diminuir o teor de acidez da matéria-prima e, posteriormente, tratar os triglicerídeos restantes para se chegar ao biodiesel (ELSHEIKH *et al.*, 2014). Partindo deste princípio, têm-se buscado mecanismos, catalisadores e equipamentos diferentes para melhorar o rendimento da reação.

A produção de ésteres ainda pode se dar pela utilização de catalisadores heterogêneos para efeito de redução de custos com água de lavagem e facilidade de separação do catalisador do meio reacional e, ainda, há a possibilidade de reutilizar o catalisador por várias

vezes. Existem trabalhos utilizando *Metal Organic Frameworks* (MOFs) (WAN *et al.*, 2015), estruturas à base de sílica como suporte para líquidos iônicos (ZHEN *et al.*, 2014), entre outros.

Além dos vários tipos de catálise, outro método utilizado para melhorar as condições de síntese é a utilização de diferentes tipos de reatores para produzir biodiesel a fim de reduzir a quantidade de água de lavagem utilizada ou mesmo ampliar a ação dos catalisadores no meio reacional. É o caso do reator de membrana catalítica que possui um grande potencial para aplicações comerciais, com boa conversão e seletividade para produção de biodiesel (ABDURAKHMAN *et al.*, 2018).

Outro método proposto é a conversão de ácidos graxos em lubrificantes biológicos, com a utilização de ácido perclórico, e posterior esterificação, com líquido iônico, dos ácidos graxos que sobraram para produzir biodiesel. Essa técnica visa aproveitar toda a gama de compostos presentes nos óleos residuais (DE HARO *et al.*, 2018).

3.2.1 Esterificação

Os ésteres são compostos com alto valor agregado, os quais são largamente utilizados pela indústria química nos mais variados setores como produtos para cosméticos, fármacos e alimentícios, pois muitos ésteres são aromatizantes. Consequentemente, nas últimas décadas houve um aumento no interesse dos pesquisadores pelo desenvolvimento de novos métodos para sintetizar esses compostos (HALLETT; WELTON, 2011).

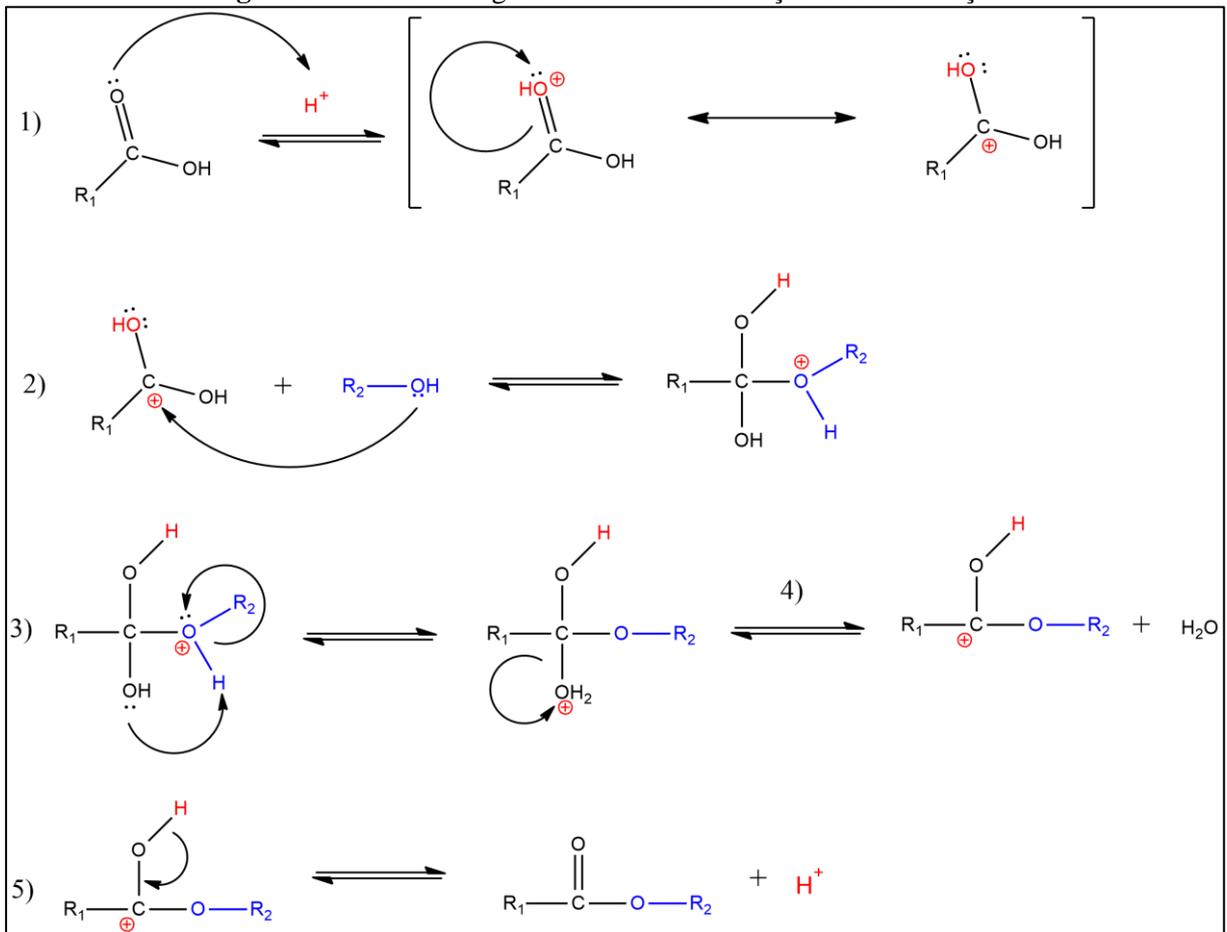
Na reação de esterificação, os ácidos graxos livres (AGLs) são convertidos a ésteres através de uma reação de condensação com álcoois em que se utilizam catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores mais comumente usados são ácidos minerais como H_2SO_4 e H_3PO_4 (LOTTERO *et al.*, 2005).

Como relatado na literatura, a reação só ocorre em direção à formação de éster se houver um excesso de um dos reagentes (no caso, promove-se um excesso de álcool) ou se algum dos produtos for removido continuamente do meio reacional. Isso acontece por que o ácido catalisa tanto a reação direta como a reação inversa (hidrólise dos ésteres) (LEÃO, 2009).

O mecanismo detalhado da reação de esterificação já foi elucidado e tem-se entendido que o mesmo possui um intermediário tetraédrico. A reação ocorre em 5 etapas (Figura 5) sendo a primeira etapa a captura de um hidrogênio do catalisador pelo oxigênio da carbonila

do ácido carboxílico (1). A segunda etapa (2) consiste na formação de um grupo eletropositivo muito forte que será atacado por um grupo nucleofílico para formação de um composto tetraédrico. Na terceira etapa (3) há a transferência de um próton de um dos oxigênios para outro, o que torna o grupo OH- um ótimo grupo de saída. Na etapa (4) há a liberação de uma molécula de água e por fim, na quinta etapa (5) há a perda de um próton para formação do éster e regeneração do catalisador (ZENG *et al.*, 2012).

Figura 5 – Mecanismo geral e detalhado da reação de esterificação.



Fonte: Próprio Autor.

A esterificação já foi feita em óleos vegetais não comestíveis como pinhão manso onde se obteve bons resultados com diminuição do índice de acidez de 14% m/m para 1,5% m/m através de uma reação de esterificação, tendo etanol e ácido sulfúrico como reagente e catalisador respectivamente (OLIVEIRA, 2013).

Também já se esterificou óleos crus como o óleo de palma (ELSHEIKH *et al.*, 2014). Nesse trabalho os autores se basearam em um processo de dois estágios com esterificação seguida de transesterificação para aumentar o teor final de ésteres. O biodiesel produzido

estava dentro das especificações exigidas nas normas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

Nos últimos anos, há uma tendência em esterificação de óleos de fritura, devido ao seu baixíssimo custo em comparação aos óleos vegetais comerciais, que ainda são largamente utilizados para produzir biodiesel. Com processo em dois estágios, os autores conseguiram rendimentos acima de 95% utilizando líquido iônico como catalisador e metanol (KHIRATKAR *et al.*, 2018a; MASRI *et al.* 2018; ULLAH; AZMI BUSTAM; MAN, 2015;).

Se percebe uma busca por novos tipos de catalisadores para esse tipo de reação, seja em busca de melhores rendimentos ou redução de custos da produção, visto que há uma grande variedade de reagentes (tanto em termos de óleos quanto em álcoois) sendo usadas na produção de biodiesel (ELSHEIKH *et al.*, 2014; ROMAN, 2018; ULLAH; AZMI BUSTAM; MAN, 2015).

3.3 CATALISADORES UTILIZADOS PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS COM ALTO TEOR DE AGL

Nas reações de esterificação, quando óleos com alto teor de ácidos graxos são empregados, em geral, são utilizados catalisadores ácidos, sendo os mais comumente usados os ácidos minerais inorgânicos como ácido sulfúrico e ácido fosfórico (EZE; PHAN; HARVEY, 2018).

Atualmente se têm buscado novos tipos de catalisadores para essas reações. Catalisadores esses que tenham vantagens em relação aos já citados, como por exemplo, facilidade de separação do meio reacional após a síntese, que sejam menos nocivos ao meio-ambiente e que sejam menos agressivos aos equipamentos envolvidos no processo (menos corrosivos) (KHIRATKAR *et al.*, 2018a).

Basicamente, existem dois tipos de processos catalíticos, os homogêneos e os heterogêneos. A catálise homogênea ocorre em apenas uma fase no meio reacional, ou seja, catalisador e reagentes estão na mesma fase. Geralmente, esse tipo de catálise possui melhores taxas de conversão, os catalisadores são mais baratos e são difíceis de serem separados do meio reacional (JAMIL *et al.*, 2018).

A catálise heterogênea ocorre em mais de uma fase, geralmente o catalisador sendo um sólido e o meio reacional sendo líquido ou gasoso. Em sua grande maioria, os catalisadores utilizados na catálise heterogênea são mais caros, porém, podem ser separados

do meio reacional com muita facilidade. Além disso, há economia de água de lavagem, pois os catalisadores desse tipo são removidos por centrifugação, por exemplo (WU *et al.*, 2016).

Há ainda a catálise enzimática, a qual é a mais onerosa dentre as já citadas. As suas vantagens incluem maior seletividade no meio reacional, requerem condições mais brandas de operação (menor temperatura, por exemplo) e podem ser reutilizadas facilmente (JAMIL, *et al.*, 2017). Porém, podem sofrer uma grande queda em sua atividade devido a formação de subprodutos reacionais como o glicerol. Há trabalhos utilizando lipases obtidas a partir de microrganismos visando a produção de biodiesel com rendimentos acima de 95%, utilizando líquidos iônicos, MOFs e zeólitas como meios de suporte para melhorar a estabilização da enzima no meio reacional (ABRAHAMSSON *et al.*, 2015; GAMBA; LAPIS; DUPONT, 2008).

3.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais orgânicos encontrados na forma líquida em temperatura ambiente (WALDEN, P. 1914), os quais, dentre várias características que serão citadas nesse trabalho, são de fácil manipulação e possuem viscosidade comparável a dos óleos vegetais (SHELDON, 2001).

Depois da descoberta desses compostos por volta de 1914, houve poucos avanços em síntese e aplicação dessas espécies, até que no fim da década de 1970 e início da década de 1980, começou-se a utilizar os líquidos iônicos como solventes orgânicos e também para fins catalíticos (KOCH; MILLER; OSTERYOUNG, 1976; LI CHUM *et al.*, 1975; WILKES *et al.*, 1982).

Em 1992, foram elaborados os primeiros líquidos iônicos não corrosivos e estáveis ao ar e à água (WILKES; ZAWOROTKO, 1992). Isso despertou um interesse ainda maior dos pesquisadores e impulsionou definitivamente as pesquisas em torno desses compostos.

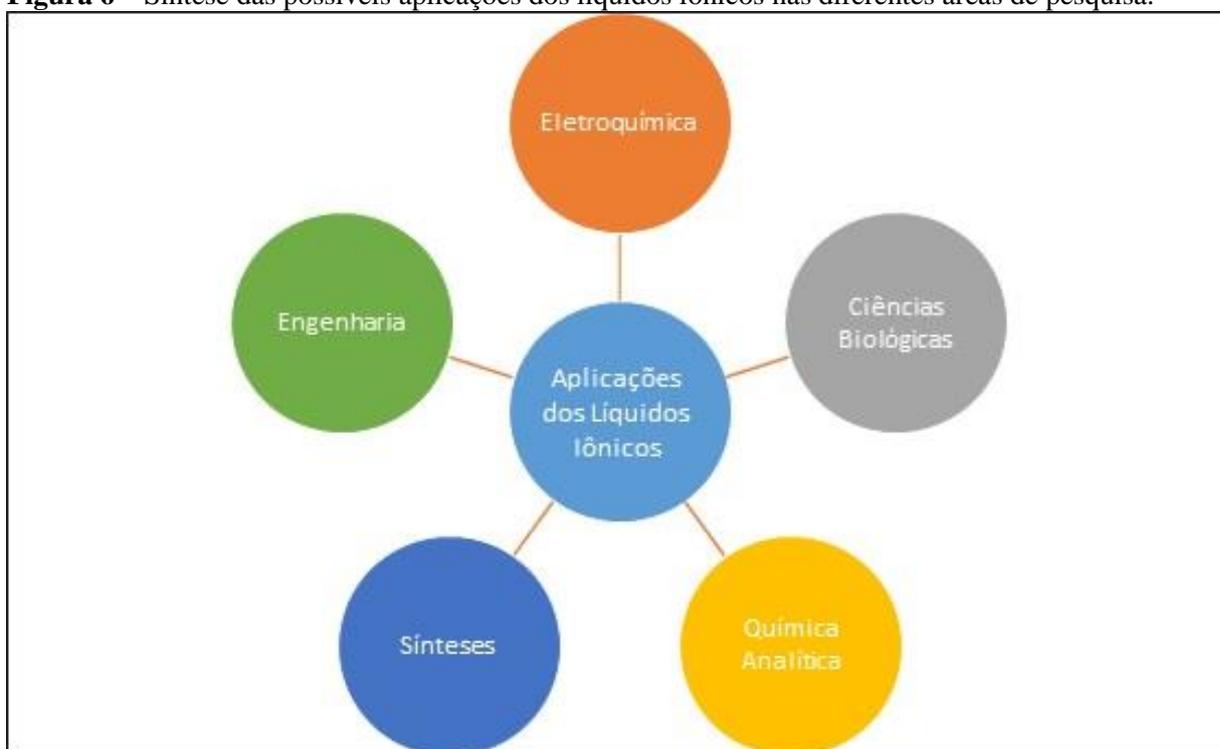
Por fim, por volta dos anos 2000, surgiram os líquidos iônicos para tarefas específicas (do inglês, *Task Specific Ionic Liquids*) ou, simplesmente, líquidos iônicos funcionalizados. Esses compostos são normalmente sintetizados incorporando-se algum grupo funcional ao cátion, embora existam casos em que o ânion é funcionalizado (ZHAO, 2007).

Líquidos iônicos também podem ser sintetizados através de reações de neutralização utilizando aminas e ácidos que são bem mais baratos que outros reagentes utilizados. Esse tipo de síntese é interessante devido à facilidade operacional, aos bons rendimentos e também

pela possibilidade de aplicação industrial já que os custos são menores (HUANG *et al.*, 2004)(WANG *et al.*, 2006).

Como se percebe, os LI podem ter várias configurações, então, é possível aplicá-los nas mais diversas áreas de pesquisa como ilustra a Figura 6. Têm-se diversos trabalhos nas áreas de catálise (QIAO *et al.*, 2017), síntese de polímeros (SUCKOW *et al.*, 2017), ionogéis (RAMOS, 2018), eletrólitos de baterias/células de combustível (WATANABE *et al.*, 2017), em estruturas compartilhadas com MOFs (ZHANG *et al.*, 2017b), entre outros.

Figura 6 – Síntese das possíveis aplicações dos líquidos iônicos nas diferentes áreas de pesquisa.



Fonte: Próprio Autor.

3.4.1 Propriedades dos Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente (LITA)

Os Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente (LITA) são formados, em sua imensa maioria, por cátions orgânicos assimétricos e também por ânions orgânicos ou inorgânicos (Figura 7) que de acordo com seu tamanho, também irão afetar o ponto de fusão do composto final (RAMOS, 2018).

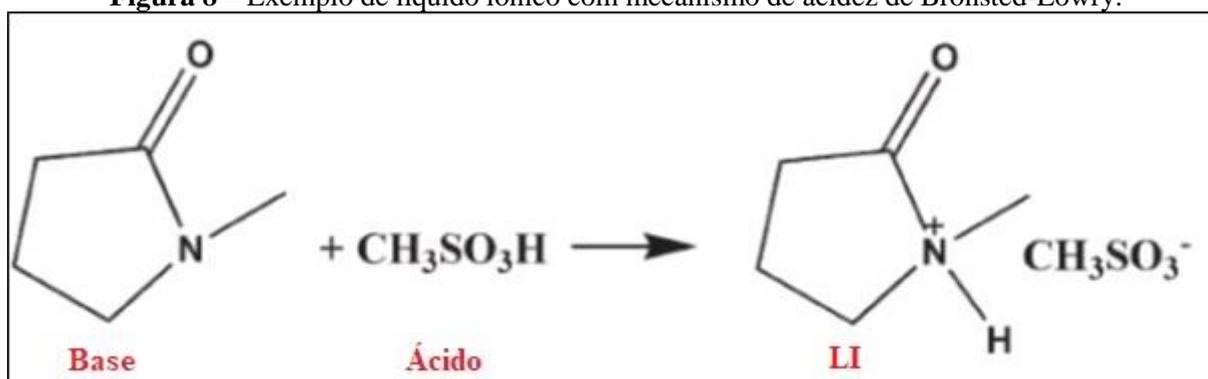
Como existem várias combinações entre cátions e ânions, os líquidos iônicos podem ser básicos, ácidos ou neutros, principalmente, devido ao tipo de ânion escolhido. Para reações de esterificação em geral, são usados líquidos iônicos ácidos, sejam eles classificados como ácidos de Lewis ou de Brønsted-Lowry. Existem trabalhos para esterificação do ácido levulínico (KHIRATKAR *et al.*, 2018b), esterificações de vários aminoácidos (TERNOIS *et al.*, 2010) e também esterificação de ácidos graxos como ácido oleico, ácido palmítico, entre outros (ZHANG *et al.*, 2009).

3.4.2 Líquidos Iônicos de Brønsted-Lowry

Dentre os principais tipos de líquidos iônicos usados para produção de biodiesel estão os *Brønsted Acid Ionic Liquids* (BAILs), os quais têm os maiores índices de acidez e, assim, se comparam aos catalisadores inorgânicos mais comumente usados, como o ácido sulfúrico, por exemplo (MUHAMMAD *et al.*, 2015).

É importante ressaltar que tanto o ânion como o cátion podem funcionar como sítios de acidez. Um próton instável proveniente de um nitrogênio de um íon amônio pode funcionar como ácido de Brønsted (Figura 8) tanto quanto um ânion hidrogenossulfato em reações de esterificação (ZHANG *et al.*, 2007).

Figura 8 – Exemplo de líquido iônico com mecanismo de acidez de Brønsted-Lowry.



Fonte: ZHANG *et al.*, 2007.

A principal vantagem desses líquidos iônicos quando comparados aos catalisadores usuais se dá pela sua facilidade de separação do meio reacional, a qual pode se dar, por exemplo, por uma simples destilação. Desse modo, esses catalisadores podem ser reaproveitados várias vezes sem prejuízo de sua capacidade catalítica (DING *et al.*, 2018).

Outra característica interessante é o fato deles não serem corrosivos, assim, não causam danos às tubulações ou recipientes em que estejam inseridos. Isso já é um fator de economia para fins industriais. Também são bem mais fáceis de manusear que os ácidos inorgânicos em geral. Esses fatores contribuem para tornar os líquidos iônicos catalisadores competitivos (ULLAH; AZMI BUSTAM; MAN, 2015).

Neste trabalho utilizou-se um BAIL com custo relativamente baixo e facilidade de síntese. Esse BAIL é obtido a partir de uma amina e ácido sulfúrico e citado na literatura em diferentes reações orgânicas fazendo o papel de catalisador e solvente ao mesmo tempo em reações hidrolíticas (WENG *et al.*, 2005) quanto no craqueamento de alguns tipos de éteres (WANG, *et al.*, 2006).

HAN *et al.* 2009, utilizaram um BAIL à base de piridina e ácido sulfúrico para esterificar diferentes óleos vegetais encontrados na China. Foram estudados, de forma univariada, os parâmetros razão molar do catalisador para o óleo e do álcool (metanol) para o óleo, além da temperatura. Verificou-se que aumentar as razões molares e a temperatura melhorou a conversão, estabelecendo-se os níveis: 0,06:1 (catalisador:óleo) e 12:1 (álcool:óleo) e 170°C de temperatura. Os autores conseguiram determinar através de técnica cromatográfica uma conversão em ésteres de 93,5%.

LIANG; YANG, 2010, estudaram como o tempo de reação, razão molar metanol:óleo, dosagem do catalisador (também um BAIL), presença de água e a acidez do óleo influenciaram no rendimento da reação. Foi observado um aumento de rendimento para reações de até 7 horas e quando se variou a quantidade de catalisador de 1 mmol para 2,5 mmol. Os autores conseguiram uma acidez final de cerca de 0,4 mg KOH/g partindo de óleos com acidez de 2 até 8 mg KOH/g.

ELSHEIKH *et al.* (2011), fizeram estudos univariados variando a concentração do catalisador, razão molar metanol:óleo, temperatura, agitação e tempo de reação visando melhorar o rendimento da reação. Guo *et al.*, (2011). Além disso, também estudaram os mesmos fatores mudando apenas os tipos de líquido iônico e óleo. A melhor conversão foi de 91,2% chegando a uma acidez final de 0,24 mg KOH/g.

ZHAO, *et al.* (2013), fizeram estudos com BAILS dicatiônicos, os quais foram caracterizados de acordo com sua solubilidade, estabilidade térmica e acidez. Além disso, estudou-se a razão molar, temperatura e influência de diferentes álcoois no rendimento da esterificação de diferentes ácidos carboxílicos. A melhor conversão chegou a 94%, sendo a mesma determinada por GC-MS.

ULLAH; AZMI BUSTAM; MAN, 2015, utilizaram óleo de fritura no trabalho e continuaram estudando os mesmos fatores anteriormente descritos e adicionalmente estudando qual a influência do tipo de cátion no poder de conversão dos líquidos iônicos. Os autores utilizaram líquidos iônicos a base de imidazol e ácido sulfúrico e verificaram que um tempo de reação de 1 hora, temperatura de 160 °C, concentração do catalisador de 5% em massa em relação ao óleo, razão molar metanol:óleo de 15:1 e velocidade de agitação de 500 rpm foram as melhores condições utilizadas. Partindo de uma acidez de 4.04 mg KOH/g os autores conseguiram conversões de até 95% com acidez final de 0,41 mg KOH/g.

MASRI *et al.* (2018) realizaram um estudo comparativo entre agitação via ultrassom e mecânica na reação de esterificação de ácido oleico com líquido iônico a base de trimetilamina, 1,4-butano sultona e ácido sulfúrico e observaram melhores resultados utilizando ultrassom, tendo rendimentos até 50% maiores. As melhores condições encontradas foram: tempo de reação de 1 hora, razão molar de 9:1 metanol:óleo, temperatura de 60 °C e 0,4% em mol de catalisador/óleo. A melhor conversão obtida foi de 89%.

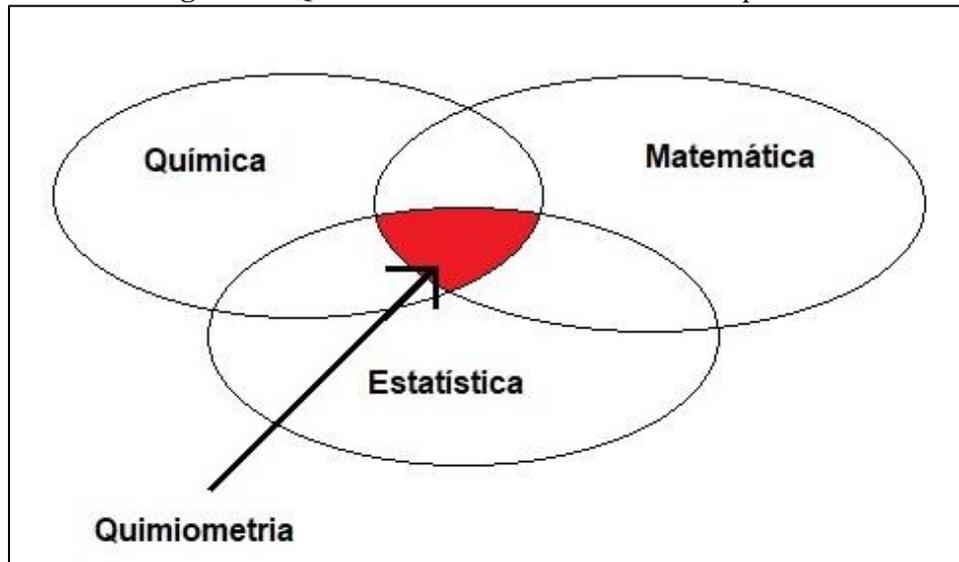
Com base nos trabalhos citados, percebe-se que existem quatro fatores que podem influenciar fortemente no rendimento da reação de esterificação, são eles: razão molar álcool:óleo, temperatura, tempo de reação e dosagem do catalisador. Esses fatores se mostraram bastante significativos em trabalhos univariados e podem ser melhor explorados utilizando-se ferramentas-de análise multivariada.

3.5 QUIMIOMETRIA

Quando um analista está lidando com uma série de experimentos que envolvem muitos dados, se faz necessário organizá-los a fim de minimizar possíveis erros que possam interferir nos experimentos e também utilizar ferramentas para interpretar a grande quantidade de dados que serão gerados (FERREIRA, 2015).

Portanto a quimiometria é uma ferramenta de base interdisciplinar (Figura 9), a qual se utiliza de conceitos matemáticos e estatísticos para possibilitar a extração e interpretação de informações obtidas de um sistema que se quer analisar, podendo ser um sistema químico ou não (MASSART *et al.*, 1997). Ainda segundo o mesmo autor, as informações obtidas sobre o sistema podem ajudar na confirmação (ou não) de hipóteses previstas sobre os experimentos, e também para utilizar os dados obtidos para construção de modelos de regressão que descrevem como a resposta está relacionada com as variáveis do sistema.

Figura 9 – Quimiometria como matéria interdisciplinar.



Fonte: FERREIRA, 2015.

Com o passar dos anos as áreas de aplicação da Quimiometria cresceram. Podendo a mesma ser separada em três grandes áreas: planejamento e otimização de experimentos, calibração multivariada e reconhecimento de padrões (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

No presente trabalho utilizou-se planejamentos de experimentos para avaliar a influência de diferentes fatores em reações de esterificação de óleos residuais empregando-se líquidos iônicos como catalisadores. A seguir descreve-se as técnicas de planejamento de experimentos e a metodologia de superfície de respostas.

3.5.1 Planejamento de experimentos e metodologia de superfície de respostas

A utilização de técnicas para planejar os experimentos é baseada em princípios estatísticos e visa extrair o máximo de informação útil sobre o sistema que está sendo estudado, fazendo o menor número de experimentos possível. Portanto, pode-se economizar tempo, esforço e recursos quando comparado à técnica univariada, onde um fator é variado de cada vez, enquanto se mantém outros fixos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Para efeito de padronização de informações, a propriedade de interesse que está sendo estudada será chamada de **resposta**. As variáveis que serão estudadas, que em princípio podem influenciar a resposta, serão chamadas de **fatores**. Essas variáveis serão codificadas em **níveis** que assumirão certos valores escolhidos pelo analista. A função que irá descrever como se dá essa influência é chamada de **superfície de resposta** (MASSART *et al.*, 1997).

Como se pode perceber, há dois tipos de variáveis em um planejamento. A resposta e os fatores. A resposta é uma variável dependente, a qual será sinalizada pela letra “y”, e os fatores são variáveis independentes e serão sinalizadas pela letra “x”. A equação do modelo, também chamada de função resposta ou superfície de resposta, devido ao seu caráter multivariado, é uma função tipicamente demonstrada pela Equação 1, (LUNDSTEDT *et al.*, 1998):

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (1)$$

Finalmente, para realizar um planejamento experimental corretamente, deve-se considerar 5 etapas (LEARDI, 2009):

- 1 Definir claramente o objetivo dos experimentos;
- 2 Detectar todos os fatores que possam ter influência na resposta;
- 3 Planejar como o procedimento será realizado como um todo;
- 4 Realizar os ensaios;
- 5 Analisar os dados obtidos no planejamento.

Para encontrar os efeitos que possam estar envolvidos no sistema, os fatores sofrerão mudanças simultâneas e deliberadas através de uma série de experimentos. Também será necessário a repetição de experimentos para obter uma estimativa válida do erro experimental, salientando que devem ser repetições autênticas. Ainda sobre o planejamento, é primordial que os experimentos sejam feitos em ordem aleatória para eliminar fatores indesejáveis que tornem os erros experimentais dependentes e/ou tendenciosos (FISHER, 1971).

Por fim, pode-se realizar blocagens no planejamento, onde o experimento é particionado a fim de se levar em conta algum fator que não se esteja interessado em levar em conta, mas que se sabe que influencia a resposta de alguma forma. Assim, se tem uma precisão maior na comparação dos fatores de interesse e também se elimina parte da variabilidade transmitida por esses componentes indesejáveis (CORTES; SIMPSON; PARKER, 2018).

O modelo mais simples de planejamento experimental utilizado é o fatorial 2^k ou fatorial completo, que possui um número de ensaios igual a 2^k , onde k é o número de variáveis estudadas. Nesse planejamento os níveis são definidos como -1 e +1 (inferior e

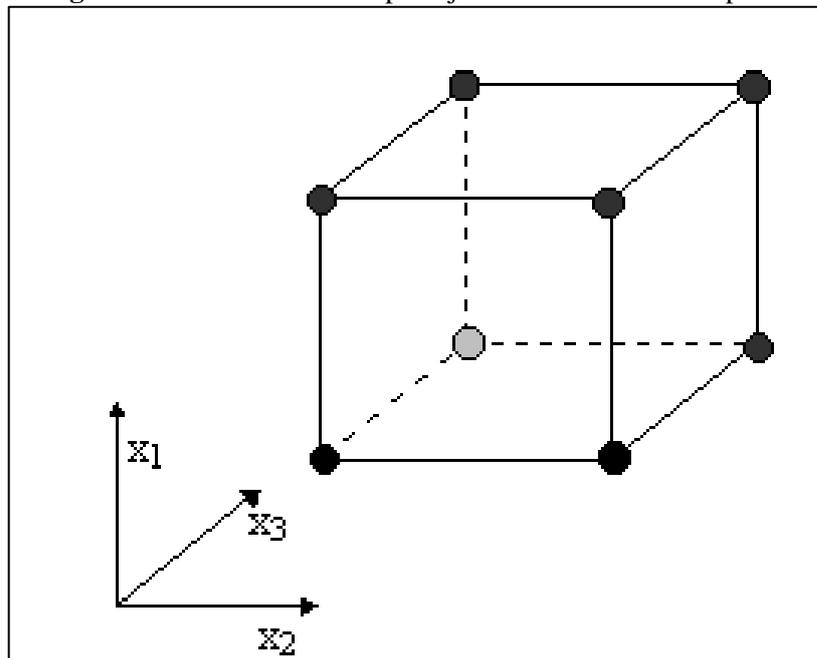
superior) e as variáveis podem ser quantitativas ou qualitativas. A matriz de planejamento tem a forma da Tabela 1 (LEARDI, 2009).

Tabela 1 – Matriz de Planejamento Fatorial 2^3 .

Número do Ensaio	Variáveis		
	X_1	X_2	X_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Uma representação gráfica (Figura 10) desse tipo de planejamento pode ser feita através de um cubo, onde cada eixo é uma variável do planejamento.

Figura 10 – Desenho de um planejamento fatorial 2^3 completo.



Fonte: <https://goo.gl/m4HoYN> (Acessado em: 03/01/2019)

Além do fatorial completo, existem outros tipos de planejamento que podem ser usados para triagem dos fatores como o fatorial fracionado e o Plackett-Burman que são conhecidos por serem econômicos e eficientes. Já para ensaios visando obter a superfície de resposta, pode-se usar outras metodologias de planejamento tais como: Central Composite

Design (CCD), Box-Behnken Design (BBD), Matriz Doehlert (DMD), Planejamento Fatorial Completo com 3 níveis (3-FFD), entre outros (CANDIOTI *et al.*, 2014).

Após a triagem da significância dos fatores, procede-se a um planejamento para obtenção da superfície de resposta e, então, à etapa de modelagem. Na etapa de modelagem, verifica-se os efeitos que cada fator tem na resposta e constrói-se um modelo de regressão tal como o da Equação 2. Através de testes verifica-se se a regressão é estatisticamente significativa e se está livre de erros sistemáticos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

Onde: β_0 é o efeito médio geral, β_i e β_{ij} são efeitos relacionados às variáveis e as interações entre elas;

x_i é a variável;

Y é a resposta;

ε é o erro aleatório.

Existem diversos modos para se avaliar a significância de um modelo ou sua falta de ajuste, uma delas é a análise de variância (ANOVA). De acordo com a Equação 3, a avaliação do modelo se dará através de um teste de hipóteses da seguinte forma (CANDIOTI *et al.*, 2014):

$$\begin{aligned} H_0 : \beta_i = \beta_{ij} = \dots = \beta_k = 0 \\ H_1 : \beta_k \neq 0 \text{ para pelo menos um } k \end{aligned} \quad (3)$$

Rejeitar a hipótese nula implica que pelo menos uma das variáveis da regressão contribui significativamente para o modelo.

A análise de variância procede com a partição da soma dos quadrados dos desvios total (também chamada de soma quadrática total, SQ_T) em duas partes, sendo uma a soma quadrática do modelo (SQ_R) e a outra a soma quadrática dos resíduos (SQ_r) de acordo com a Equação 4 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (4)$$

Ou seja, uma parte da variação é descrita pela equação da regressão e o restante pelos resíduos. Quanto maior a fração descrita pela regressão, melhor o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado através da razão descrita pela Equação 5.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (5)$$

Sendo R^2 o coeficiente de determinação do modelo. R^2 varia de 0 a 1, sendo 1 uma regressão perfeita, sem resíduos, ou seja, quanto mais próximo do valor de 1, melhor será o ajuste do modelo.

A partir dos valores das somas quadráticas, pode-se construir uma tabela de análise de variância (Tabela 2), onde estão contidos dados sobre a regressão, resíduos, falta de ajuste e erro. A partir da soma quadrática e do número de graus de liberdade de cada termo, pode-se obter as médias quadráticas (MQ), que também pode ser usada para testar a significância da regressão (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Tabela 2 – Tabela de análise de variância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de G. L.	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_j - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_j)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	-

Quando a hipótese nula é aceita, ou seja, quando $H_0 : \beta_i = \beta_{ij} = \dots = \beta_k = 0$, pode-se demonstrar que a razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos segue uma distribuição F (Equação 6):

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \approx F_{GL_R, GL_r} \quad (6)$$

Sendo GL_R e GL_r os números de graus de liberdade da média quadrática devido a regressão e média quadrática residual, respectivamente. A Equação 6 só vale para $\beta_1 = 0$, assim testa-se a hipótese nula usando o valor calculado a partir das médias quadráticas. Assim, compara-se o valor tabelado de F com o valor calculado a partir da razão descrita pela Equação 6 e quanto maior o valor do F calculado, em relação ao tabelado, maior a significância da regressão (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Também é possível utilizar as médias quadráticas para avaliar uma possível falta de ajuste do modelo. Para tanto, calcula-se a razão das médias quadráticas relacionadas à falta de ajuste e ao erro puro e compara-se com o F tabelado (Equação 7). Neste caso, quanto maior a razão, maior será a falta de ajuste do modelo, sempre destacando que só é possível realizar esse teste tendo repetições autênticas (ROMAN, 2018).

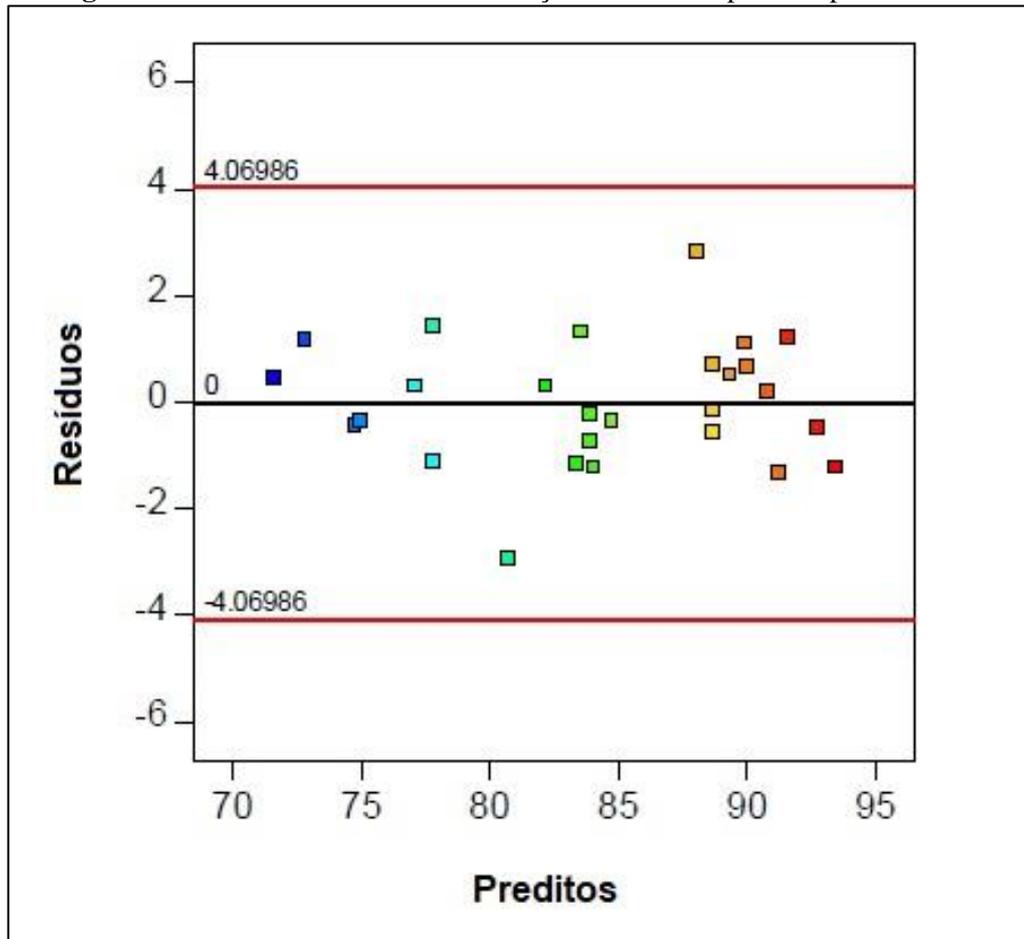
As hipóteses para esse teste se dão da mesma forma descrita para analisar a significância da regressão. Ou seja, se a hipótese nula é aceita ($H_0 : \beta_i = 0$), a razão das médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro seguem uma distribuição F. Para testar, calcula-se a razão das médias quadráticas e compara-se com o F tabelado, se o valor calculado for maior que o tabelado, a hipótese nula é rejeitada e há evidência de falta de ajuste no modelo.

$$\frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \approx F_{GL_{faj}, GL_{ep}} \quad (7)$$

Onde: GL_{faj} e GL_{ep} são os graus de liberdade relacionados à falta de ajuste e ao erro puro, respectivamente.

Outro modo de analisar o ajuste do modelo é utilizando o gráfico de preditos vs resíduos exemplificado na Figura 11. Esse gráfico nos dá uma ideia da aleatoriedade dos experimentos realizados e assim pode-se perceber a presença de erros sistemáticos, caso esses estejam presentes. Portanto, é importante que os ensaios realizados sejam feitos de forma aleatória e que os resíduos estejam dentro da faixa de desvio exemplificada na Figura 11 para que seja conferido o ajuste do modelo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Figura 11 – Gráfico de Resíduos em função dos valores preditos pelo modelo.



Fonte: ROMAN, 2018

Com o modelo ajustado, pode-se prosseguir à análise das superfícies de resposta buscando entender melhor a influência e importância dos fatores sobre a resposta. Além disso, elas também podem indicar possíveis caminhos para se otimizar as condições reacionais, o que seria uma segunda etapa, a etapa de deslocamento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Existem exemplos de trabalhos na literatura envolvendo produção de biodiesel via esterificação utilizando líquidos iônicos de Brønsted-Lowry como o desenvolvido por Li *et al.* (2014), que otimizaram 4 fatores, sendo eles: razão molar (1:1, 3:1 e 5:1 metanol:ácido oleico), temperatura (100°C, 120°C e 140°C) e dosagem de catalisador (8%, 10% e 12% m/m), utilizando um planejamento experimental do tipo Box-Behnken. As melhores condições encontradas nesse estudo foram a utilização de 10% em peso de catalisador, razão molar de 4:1 (metanol:ácido oleico) e 130°C. A melhor conversão em oleato de metila neste trabalho foi de 97% medida por GC-MS.

ZHANG *et al.* (2017), realizaram experimentos semelhantes aos descritos por Li *et al.* (2014), apenas adicionando o fator tempo de reação. Eles escolheram níveis de temperatura variando de 50°C, 60°C e 70°C, tempo de reação de 2, 3 e 4 horas, dosagem de catalisador de 8%, 10% e 12% e razão molar de 6:1, 8:1 e 10:1 metanol:óleo. Foi verificada grande influência (positiva) da razão molar seguida pelo tempo de reação, temperatura e por último, dosagem do catalisador. A melhor conversão, medida por GC-MS, foi de quase 99%.

ROMAN, (2018), fez estudos multivariados analisando razão molar metanol:ácido oleico variando de 5:1, 10:1 e 15:1, temperatura de 80°C, 95°C e 110°C, dosagem do catalisador (5%, 10% e 15% m/m) e tempo de reação de 4, 6 e 8 horas utilizando BAILs. Conclui-se no trabalho que o fator mais relevante foi a razão molar álcool:ácido oleico e a menos relevante foi a temperatura. A melhor conversão neste trabalho foi de cerca de 93% com acidez final de 13.04 mg KOH/g biodiesel.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os reagentes, éter dietílico (Honeywell/EUA), álcool Etílico Absoluto 99,8% (NEON/Brasil), hidróxido de potássio (NEON), ácido oleico (CROMATO), ácido sulfúrico concentrado 95-97% (Merck/Alemanha) e trietilamina (DINÂMICA) utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

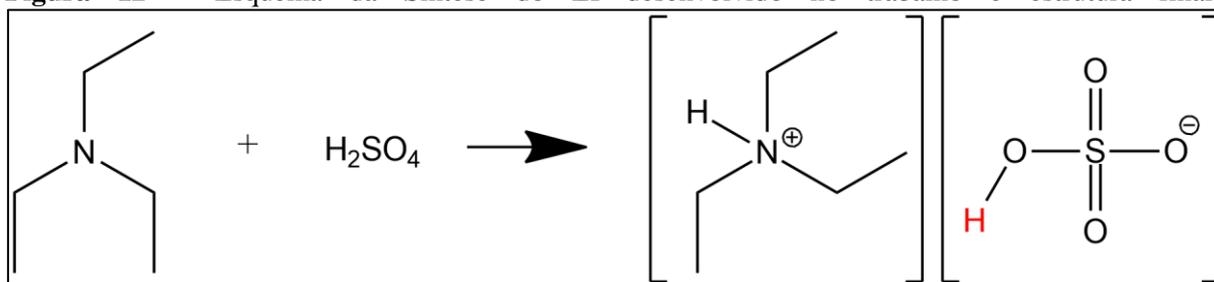
Os óleos residuais utilizados no presente trabalho foram coletados em comércios da região metropolitana do Recife e misturados utilizando um agitador mecânico. Após a mistura o óleo foi aquecido até 100°C por 15 minutos para remoção de qualquer quantidade de água presente e posteriormente filtrado (Papel de filtro quantitativo, faixa azul) para retirada de impurezas. O óleo foi caracterizado através de análise de acidez de acordo com a norma europeia EN 14104 (ECS, 2003).

4.2 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [ET₃NH][HSO₄]

O líquido iônico trietilamônio hidrogenosulfato [Et₃NH][HSO₄] (Figura 12) utilizado como catalisador nas reações de esterificação foi obtido segundo o estudo de (WENG *et al.*, 2006). A metodologia utilizada nesse trabalho é a mesma utilizada pelo autor citado. O composto trata-se de um líquido iônico de Brønsted-Lowry (BAIL) com caráter ácido.

A síntese do líquido iônico foi feita em um balão de fundo redondo de 100 mL imerso em um banho de gelo sobre um agitador magnético. Nessa síntese foi utilizado clorofórmio como solvente, ele foi adicionado ao balão de fundo redondo e em seguida se adicionou a trietilamina. A mistura ficou um tempo sob forte agitação até ter sua temperatura estabilizada no banho de gelo e então se acoplou um funil de adição ao balão de fundo redondo e adicionou-se o ácido sulfúrico em quantidade equimolar à trietilamina. Esse ácido foi gotejado na mistura contida no balão e por fim a amostra foi retirada para secagem em rota- evaporador para retirada do solvente.

Figura 12 – Esquema da Síntese do LI desenvolvido no trabalho e estrutura final.



Fonte: Próprio Autor.

Para a caracterização do LI, foram feitas análises de RMN ^1H e ^{13}C utilizando-se o espectrômetro de ressonância magnética nuclear VARIAN, modelo VNMRS400 (400 MHz) para o núcleo de ^1H e 75 e 100 MHz para o núcleo de ^{13}C , localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Para essas análises, empregou-se DMSO- d_6 como solvente. As janelas de aquisição dos espectros de ^1H e ^{13}C foram, -2 a 14 ppm e -10 a 230 ppm, respectivamente.

Estudou-se a acidez do líquido iônico frente ao ácido sulfúrico, medindo-se o pH de soluções de ambos utilizando-se água destilada. Foram preparadas soluções de 1%, 2% e 3% de cada e medidas em pHmetro de bancada calibrado com três soluções tampão (pH 4, 7 e 10) (ZHAO *et al.*, 2013).

Também foi realizado um estudo de solubilidade em diversos solventes polares e apolares utilizando cerca de 0,25 g de LI e 10 mL de cada solvente. Se o LI se solubilizasse completamente no solvente, seria considerado solúvel, caso contrário, insolúvel. As seguintes substâncias foram testadas: água, etanol, acetona, ácido acético, diclorometano, ciclohexano, tolueno, acetonitrila, n-hexano, dimetilformamida (DMF) e acetato de etila (ZHAO *et al.*, 2013).

4.3 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E PLANEJAMENTO FATORIAL

Com o objetivo de mapear quais fatores poderiam ser mais relevantes na conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos, inicialmente foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , com ponto central (em triplicata), onde se variou o tempo de reação (A), a razão molar álcool/óleo (B) e a temperatura de reação (C), mantendo-se a concentração de catalisador constante em 7% m/m (Tabela 3).

Tabela 3 – Níveis e Codificação dos fatores para o planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central.

Fatores	Níveis		
	-	0	+
Tempo (A)	1 h	3 h	5 h
Razão Molar (B)	6:1	12:1	18:1
Temperatura (C)	25°C	50°C	75°C

A metodologia empregada prevê um total de 11 ensaios para entender como a resposta (conversão) é influenciada por cada um dos fatores estudados. A Tabela 4 apresenta os fatores codificados e os valores reais, bem como os ensaios a serem realizados (na ordem padrão).

Tabela 4 – Configuração do Planejamento Fatorial 2^3 com 3 pontos centrais.

Ensaio	Parâmetros					
	Valores Codificados			Valores Reais		
	A	B	C	Tempo (h)	Razão Molar (A/O)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	1	6:1	25
2	1	-1	-1	5	6:1	25
3	-1	1	-1	1	18:1	25
4	1	1	-1	5	18:1	25
5	-1	-1	1	1	6:1	75
6	1	-1	1	5	6:1	75
7	-1	1	1	1	18:1	75
8	1	1	1	5	18:1	75
9	0	0	0	3	12:1	50
10	0	0	0	3	12:1	50
11	0	0	0	3	12:1	50

Após avaliação dos resultados desse primeiro planejamento, procedeu-se com um planejamento fatorial 2^3 , com ponto central (triplicata), utilizando-se novos níveis para os fatores razão molar álcool/óleo e temperatura substituindo o fator tempo (mantido constante em 2 horas nesse planejamento) pelo fator concentração do catalisador (% m/m), conforme pode ser observado na Tabela 5. A matriz completa desse planejamento, na ordem padrão, é apresentada na Tabela 6.

Tabela 5 – Codificação e níveis para o planejamento fatorial 2^3 .

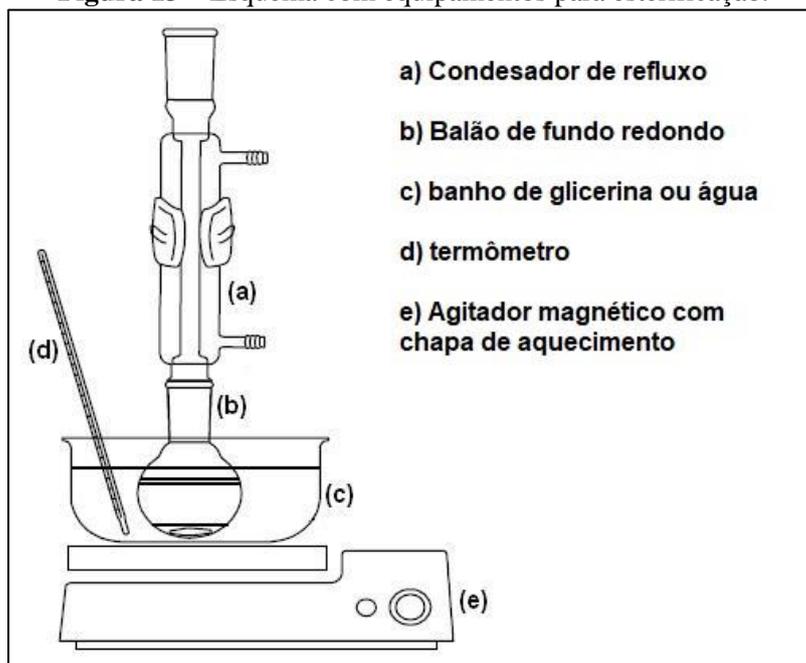
Fatores	Níveis		
	-	0	+
% Catalisador (m/m) (A)	10%	15%	20%
Razão Molar (A/O) (B)	12:1	15:1	18:1
Temperatura (C)	50°C	75°C	100°C

Tabela 6 – Matriz de planejamento fatorial 2³ com 3 pontos centrais.

Ensaio	Parâmetros					
	Valores Codificados			Valores Reais		
	A	B	C	% Catalisador (m/m) (h)	Razão Molar (A/O)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	10	12:1	50
2	1	-1	-1	20	12:1	50
3	-1	1	-1	10	18:1	50
4	1	1	-1	20	18:1	50
5	-1	-1	1	10	12:1	100
6	1	-1	1	20	12:1	100
7	-1	1	1	10	18:1	100
8	1	1	1	20	18:1	100
9	0	0	0	15	15:1	75
10	0	0	0	15	15:1	75
11	0	0	0	15	15:1	75

Após os planejamentos fatoriais, foram feitas esterificações utilizando ácido oleico com as melhores condições encontradas no planejamento e também com outros parâmetros encontrados na literatura para ter uma melhor comparação com os trabalhos da literatura, as quais utilizam bastante esse ácido como padrão para testar reações de esterificação com líquidos iônicos.

As reações de esterificação foram realizadas em balão de fundo redondo de 100 mL utilizando banho de glicerina sobre um agitador magnético (Marca: FISATOM, modelo 752A) com controles de agitação e temperatura. Um condensador de refluxo foi acoplado ao balão em todos os ensaios (Figura 13).

Figura 13 – Esquema com equipamentos para esterificação.

Fonte: <https://goo.gl/gXHEeW> (Acessado: 06/01/2019)

Após os ensaios, separou-se a fase orgânica com um funil de separação e depois a amostra foi coletada em tubos de Falcon. Depois foi utilizada uma centrífuga, sob rotação de 3000 RPM por 10 minutos para separar melhor o que restou da mistura de água/etanol/catalisador da fase orgânica no tubo de Falcon, para então coletar a amostra para as análises.

4.4 MEDIDAS DE ÍNDICE DE ACIDEZ E CONVERSÃO

Para a medida do índice de acidez do óleo de fritura, antes da esterificação e após a esterificação, empregou-se o método volumétrico baseado na norma europeia EN 14104 (ECS, 2003), conforme descrito a seguir.

Após a separação de fases, coletou-se 0,5 g de óleo que foi transferido para um Erlenmeyer de 50 mL. A seguir, adicionou-se 10 mL de uma solução etanol/éter dietílico (1:2) e 4-5 gotas de fenolftaleína e procedeu-se a titulação com KOH 0,01 mol L⁻¹. O resultado obtido é expresso em índice de acidez (Equação 8), que corresponde a quantidade em miligramas de KOH requeridos para neutralizar os ácidos graxos livres presentes na amostra.

$$\text{Índice de Acidez (IA)} \left(\frac{\text{mg de KOH}}{\text{g da amostra}} \right) = \frac{V_{\text{KOH}} * C_{\text{KOH}} * MM_{\text{KOH}}}{m_o} \quad (8)$$

Onde V_{KOH} é o volume da solução de KOH gasto na titulação (mililitros), C_{KOH} é a concentração da solução padronizada de hidróxido de potássio (mol.L^{-1}), MM_{KOH} é a massa molar do KOH (56.1 g.mol^{-1}) e a m_o é a massa medida de óleo no Erlenmeyer.

Já a conversão foi calculada comparando-se o valor do índice de acidez inicial com o final de acordo com a Equação 9.

$$\text{Conversão (Y)(\%)} = \frac{(IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{óleo esterificado}})}{IA_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (9)$$

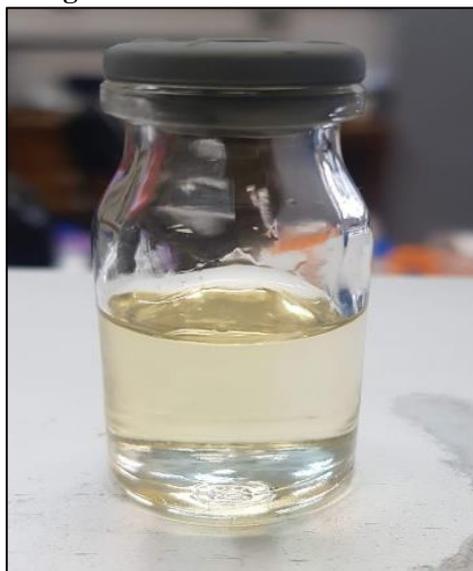
Y é a conversão do óleo de fritura em porcentagem, IA_{inicial} é o índice de acidez inicial do óleo de fritura, $IA_{\text{óleo esterificado}}$ é o índice de acidez calculado após a esterificação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR E DO ÓLEO DE FRITURA

O líquido iônico sintetizado apresentou um aspecto oleoso, transparente e um pouco amarelado como pode ser observado na Figura 14.

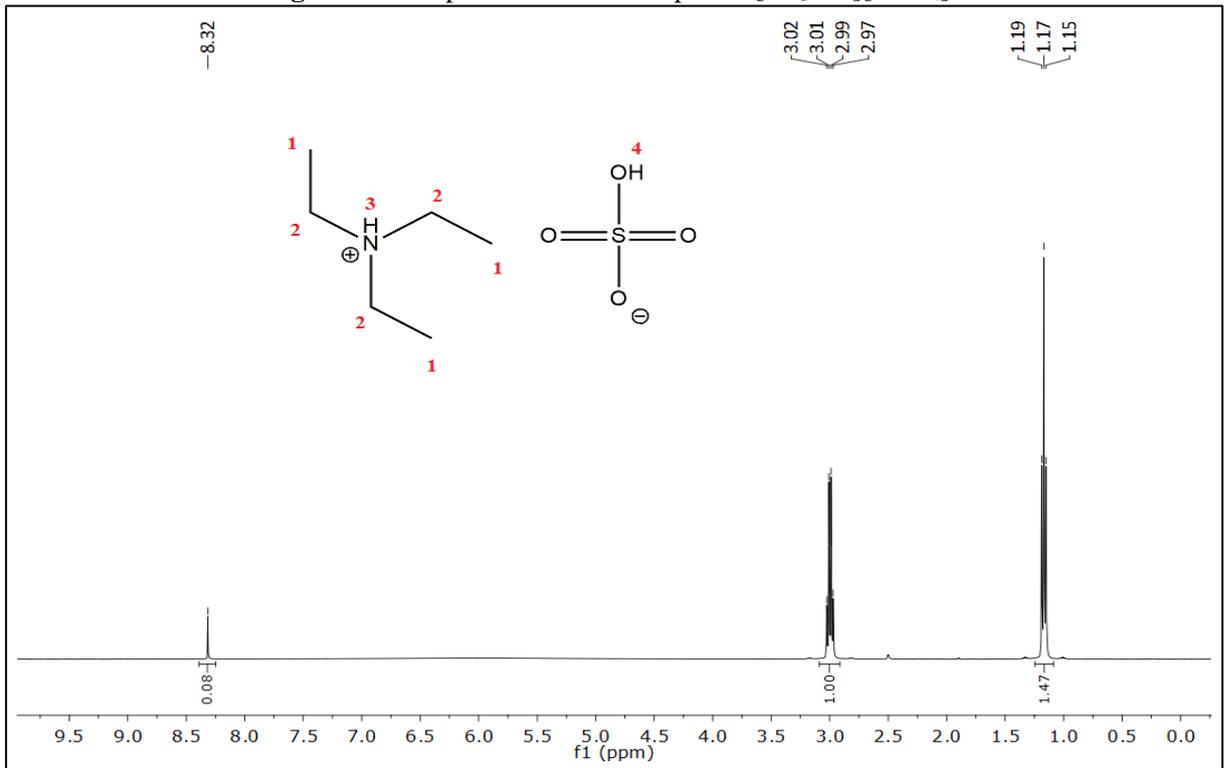
Figura 14 – Foto do LI sintetizado.



Fonte: Próprio autor.

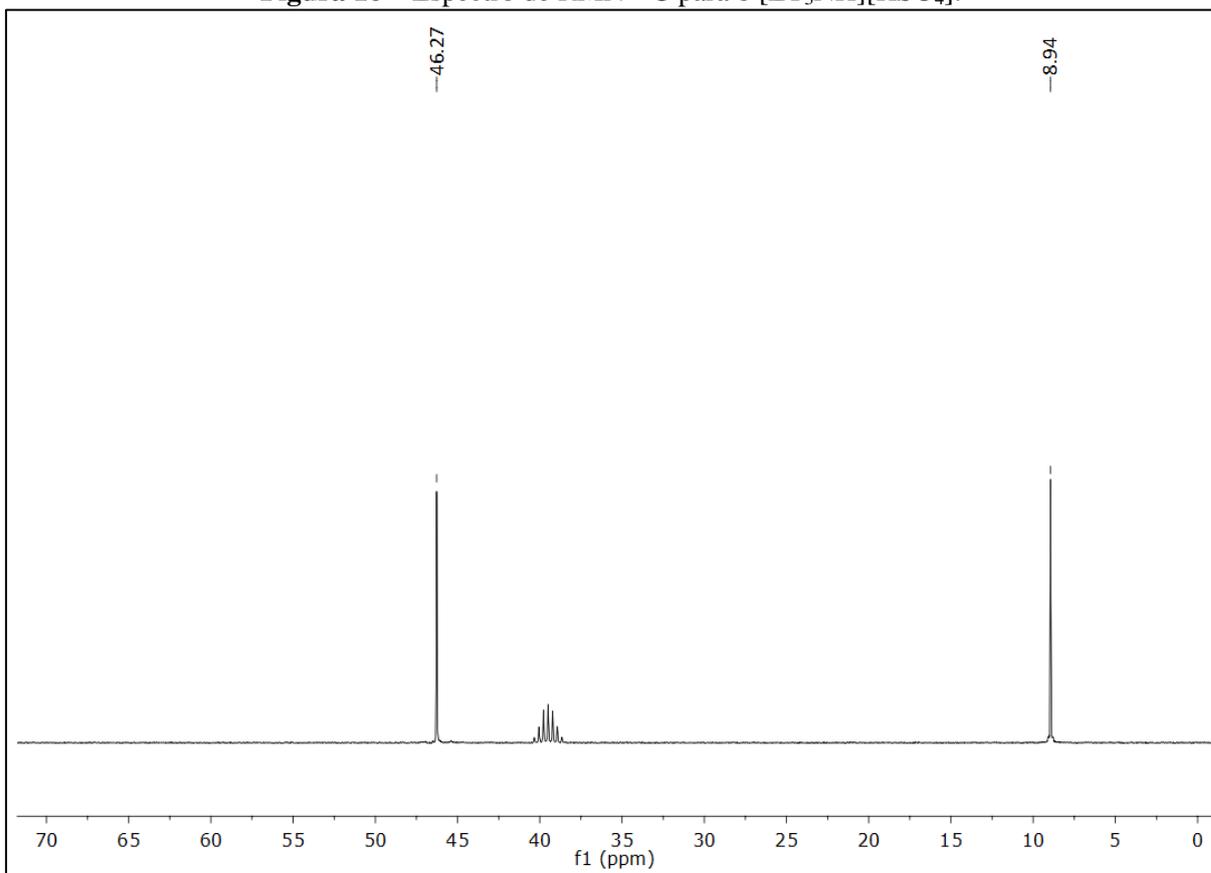
Os espectros relacionados às análises de RMN (Figura 15 e Figura 16) demonstram que o resultado para a análise de ^1H está de acordo com o esperado e também com o obtido por (WENG *et al.*, 2006). O autor obteve os seguintes sinais em suas análises: ^1H RMN (DMSO- d_6): δ (ppm) 1.144 (t, 3H), 3.05 (m, 2H), 8.94 (s, 1H).

Figura 15 – Espectro de RMN ^1H para o $[\text{ET}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$.



Fonte: Próprio autor.

Como já demonstrado na Seção 4.2, a estrutura do líquido iônico utilizado neste trabalho apresenta um cátion proveniente da trietilamina e um ânion hidrogenossulfato. O tripleto em 1,17 representa os hidrogênios do carbono tipo 2, em seguida tem-se o quarteto em 3,00 que é referente aos hidrogênios do carbono número 1. Por fim, há em 8,32 um singlete, o qual é referente ao hidrogênio número 3. O hidrogênio número 4 não foi detectado (Figura 15).

Figura 16 – Espectro de RMN ^{13}C para o $[\text{ET}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$.

Fonte: Próprio autor.

Já a análise de RMN para o ^{13}C (Figura 16) mostra claramente os dois carbonos presentes no líquido iônico em 8,94 ppm e 46,27 ppm, enquanto em torno de 40 ppm tem-se o solvente utilizado na análise.

Após a caracterização por RMN, procedeu-se com um teste de determinação da acidez do líquido iônico frente ao ácido sulfúrico (o ácido mais comumente utilizado em esterificações ácidas) de acordo com o procedimento descrito no item 4.2. Os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 – Acidez relativa entre LI e ácido sulfúrico.

Catalisador / Concentração	1%	2%	3%
$[\text{ET}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$	1,59	1,40	1,19
H_2SO_4	0,88	0,65	0,41

A acidez do líquido iônico foi comprovada com o teste de acidez, mostrando que o mesmo é um candidato a substituir o ácido sulfúrico, pois além de ter boa acidez é menos agressivo ao meio ambiente e mais fácil de ser manuseado.

O teste de solubilidade do LI foi realizado com os reagentes contidos na Tabela 8 de acordo com a metodologia proposta no item 4.2.

Tabela 8 – Solubilidade do LI em diferentes solventes polares e apolares.

Solvente	Solubilidade	Solvente	Solubilidade
Água	S	Éter dietílico	I
Etanol	S	Tolueno	I
Acetona	S	Acetonitrila	S
Ácido acético	S	n-Hexano	I
Diclorometano	S	Dimetilformamida	S
Cicloexano	I	Acetato de etila	I

O estudo demonstrou que o líquido iônico não pode ser dissolvido em solventes apolares, o que é interessante, pois o mesmo não ficará na mesma fase de produtos apolares formados e pode ser mais facilmente separado, mostrando um potencial para ser utilizado como catalisador.

Por fim, vale lembrar que líquidos iônicos podem ser utilizados como solventes em reações orgânicas, portanto, esse BAIL sintetizado também pode ser utilizado como solvente polar.

O óleo de fritura utilizado no presente trabalho teve seu índice de acidez determinado, conforme descrito no item 4.4. O índice de acidez encontrado para o óleo foi de 5.06 mg KOH/g de óleo.

5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ INICIAL

Conforme descrito na parte experimental, inicialmente, investigou-se a influência dos fatores temperatura, razão molar e tempo sob as reações de esterificação do óleo de fritura. Os resultados de conversão obtidos para cada experimento de esterificação realizado de acordo com o planejamento fatorial estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz do Planejamento fatorial 2³ e resultados de Conversão.

Parâmetros							
Ensaio	Valores Codificados			Valores Reais			Resultados
	A	B	C	Tempo (h)	Razão Molar (A/O)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	-1	-1	-1	1	6:1	25	37,57
2	1	-1	-1	5	6:1	25	40,07
3	-1	1	-1	1	18:1	25	32,69
4	1	1	-1	5	18:1	25	37,69
5	-1	-1	1	1	6:1	75	31,29
6	1	-1	1	5	6:1	75	23,87
7	-1	1	1	1	18:1	75	45,12
8	1	1	1	5	18:1	75	52,69
9	0	0	0	3	12:1	50	37,30
10	0	0	0	3	12:1	50	36,44
11	0	0	0	3	12:1	50	41,49

Como já explicado na seção 4.3, a conversão foi obtida a partir da acidez do óleo de fritura comparando-a com a acidez depois da esterificação. A melhor conversão obtida nesse planejamento foi a referente ao experimento 8, chegando a 52,69%, o que equivale a uma diminuição na acidez do óleo de 5,07 mg KOH/g de óleo para 2,39 mg KOH/g de óleo.

Além disso, pode-se destacar os aspectos econômicos de outros pontos do ensaio como por exemplo os ensaios 1 e 2, nos quais foram obtidas conversões em torno de 40% utilizando uma razão molar no menor nível e temperatura ambiente o que acarretaria um menor gasto energético do processo. Em seguida, prosseguiu-se com a análise estatística do planejamento fatorial com o cálculo da estimativa dos efeitos.

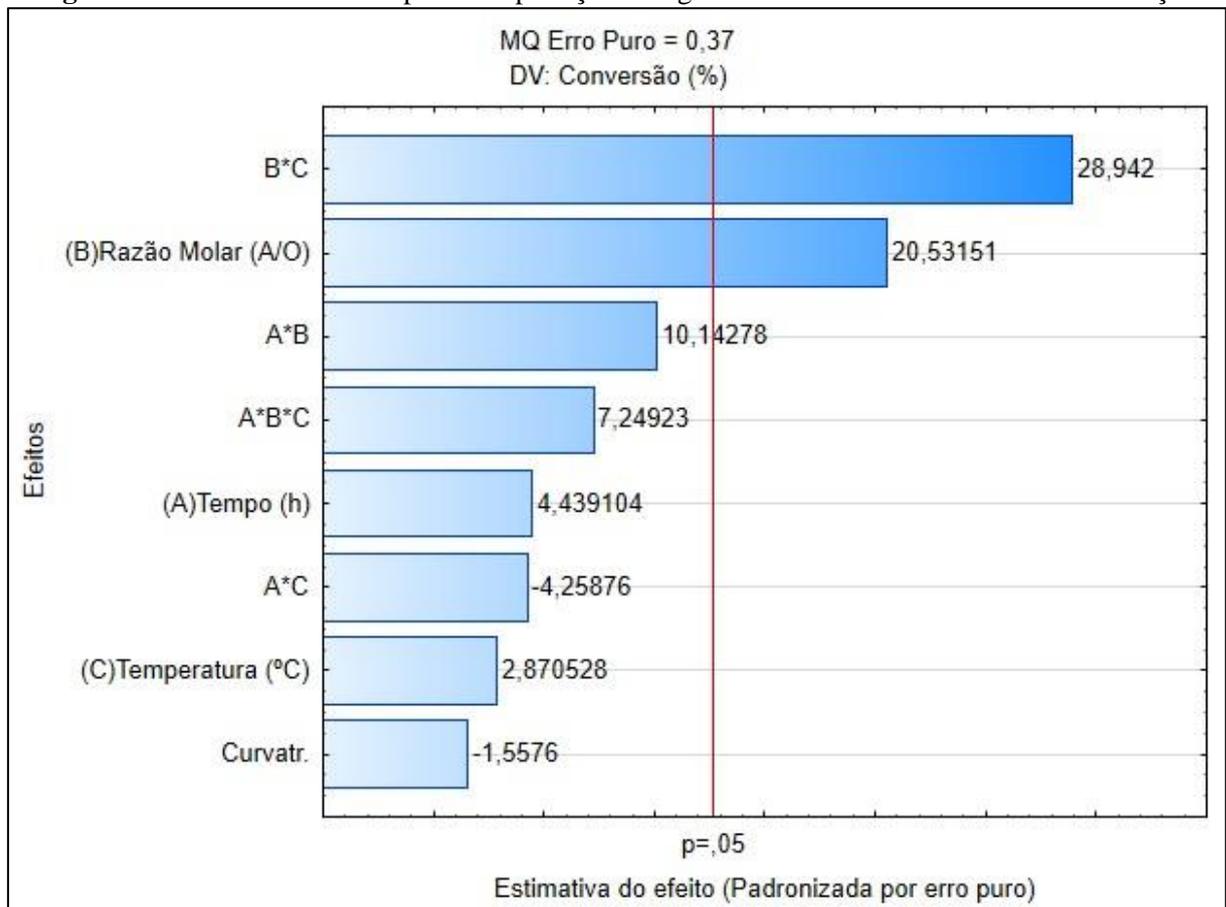
O ensaio 11 foi excluído do cálculo da estimativa dos efeitos, pois estava muito diferente dos demais pontos centrais, com conversão em torno de 41%. Isso causaria um erro puro alto que poderia provocar distorções nos cálculos de efeito além de gerar uma falta de ajuste no modelo.

A influência dos fatores na resposta foi analisada através da estimativa dos efeitos, os quais foram calculados a partir dos dados de conversão da Tabela 9 e relacionados com o erro-padrão dos efeitos. Os resultados estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Estimativa dos efeitos para o planejamento 2³.

	Estimativa	Erro puro
Média Global	37,62	0,22
Efeitos Principais		
A	1,91	0,43
B	8,85	0,43
C	1,24	0,43
Efeitos de Interação		
AB	4,37	0,43
AC	-1,84	0,43
BC	12,48	0,43
Efeitos de Segunda Interação		
ABC	3,12	0,43

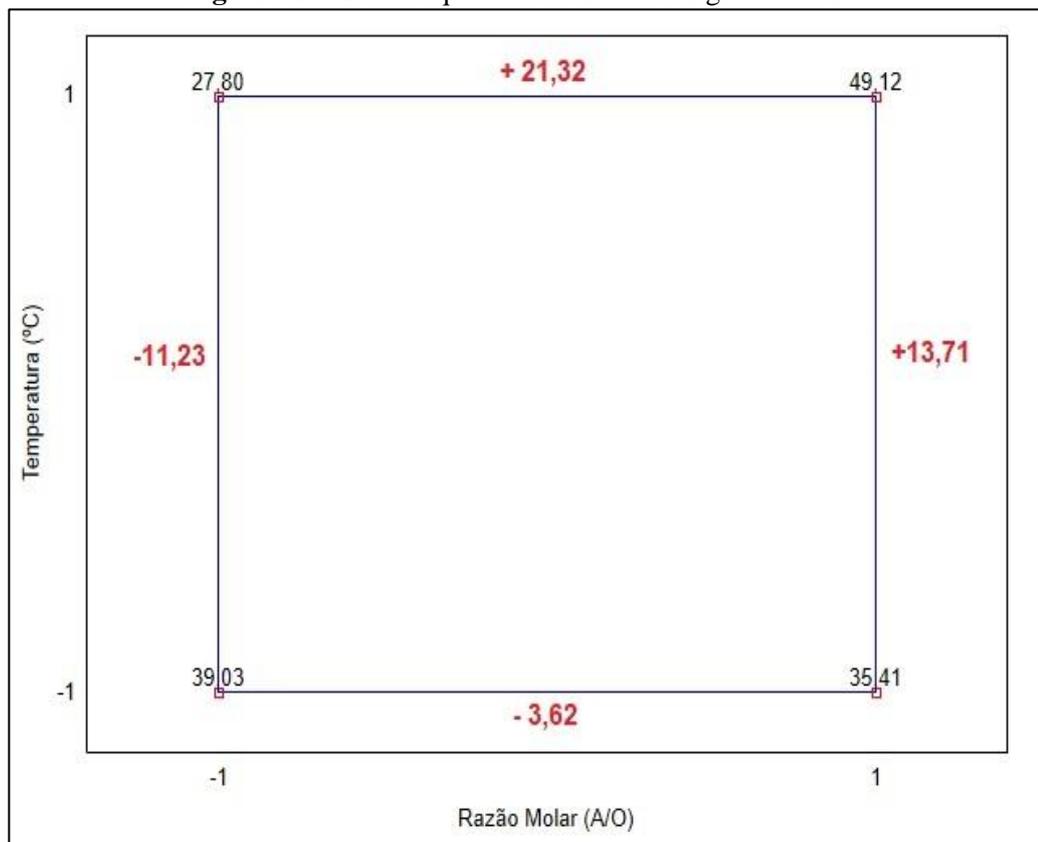
Os efeitos considerados estatisticamente significativos (diferentes de zero), a 95% de confiança, foram o efeito principal B (Razão Molar álcool:óleo) e o efeito de interação da razão molar e temperatura (BC). Tal resultado é evidenciado pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Gráfico de Pareto para interpretação da significância dos efeitos a 95% de confiança.

Fonte: Próprio autor.

Como foi observado um efeito de interação significativo, fez-se a interpretação conjunta dos efeitos Razão Molar e Temperatura (Figura 18). Verifica-se que a mudança na razão molar do nível inferior para o nível mais superior, só aumenta a conversão (21,32%) se a temperatura estiver no nível superior. Do mesmo modo, só há aumento da conversão (13,71%) quando a temperatura varia do nível inferior para o superior, se a razão molar estiver no nível superior. Assim, melhores resultados de conversão são obtidos com esses fatores citados no níveis superiores (Razão molar A/O 18:1 e Temperatura de 75°C).

Figura 18 – Gráfico quadrado dos efeitos significativos.



Fonte: Próprio autor.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por (ZHANG *et al.*, 2009), que verificaram uma melhoria na conversão em cerca de 10% com o aumento da temperatura até 70°C. Em contrapartida, os autores usaram uma faixa menor de razão molar, variando de 1,25:1 até 3,5:1 e chegaram à conclusão de que a melhor razão é de 2 mols de etanol para 1 mol de ácido oleico, com tempo de reação de 8 horas, utilizando-se um líquido iônico ([NMP][CH₃SO₃]) como catalisador.

A maioria dos trabalhos descritos na literatura utiliza metanol como reagente devido a sua maior reatividade, porém é possível comparar os fatores entre os trabalhos. ELSHEIKH *et*

al., (2011), conseguiram melhorar os rendimentos em até 50% utilizando uma razão molar de 12:1 metanol:óleo, trabalhando com óleo de palma com índice de acidez de 2,72 mg KOH/g e utilizando um sistema com refluxo à 170 °C (melhor resultado).

ULLAH, *et al.*, (2015) conseguiu ótimas conversões (acima de 90%) com razão molar de 15:1 trabalhando com metanol e óleo de fritura com acidez de 4,06 mg KOH/g. A temperatura foi bem acima da utilizada neste trabalho (160°C), concentração do catalisador em 5% m/m e 1 hora de reação.

Com base nesses resultados, partiu-se então para a avaliação do segundo planejamento fatorial cujos resultados estão expressos na Tabela 11. Esse planejamento visou explorar melhor as condições de temperatura e razão molar, além de avaliar a influência da quantidade de catalisador.

Tabela 11 – Matriz de planejamento com os resultados do segundo planejamento 2³.

Ensaio	Parâmetros						Resultados
	Valores Codificados			Valores Reais			
	A	B	C	% Catalisador (m/m)	Razão Molar (A/O)	Temperatura (°C)	
1	-1	-1	-1	10	12:1	50	60,29
2	1	-1	-1	20	12:1	50	55,80
3	-1	1	-1	10	18:1	50	66,31
4	1	1	-1	20	18:1	50	69,39
5	-1	-1	1	10	12:1	100	41,87
6	1	-1	1	20	12:1	100	47,73
7	-1	1	1	10	18:1	100	65,41
8	1	1	1	20	18:1	100	59,25
9	0	0	0	15	15:1	75	61,46
10	0	0	0	15	15:1	75	59,87
11	0	0	0	15	15:1	75	59,17

Percebe-se que o aumento na concentração do catalisador de 7% m/m no primeiro planejamento para os novos valores, influenciou significativamente no poder de conversão do líquido iônico. O melhor resultado para esse planejamento foi o obtido com o ensaio número 4, que atingiu uma conversão de 69,39%, diminuindo a acidez do líquido iônico para 1,55 mg KOH/g de óleo. Ou seja, um aumento de 16,7% em comparação ao melhor resultado obtido com o primeiro planejamento.

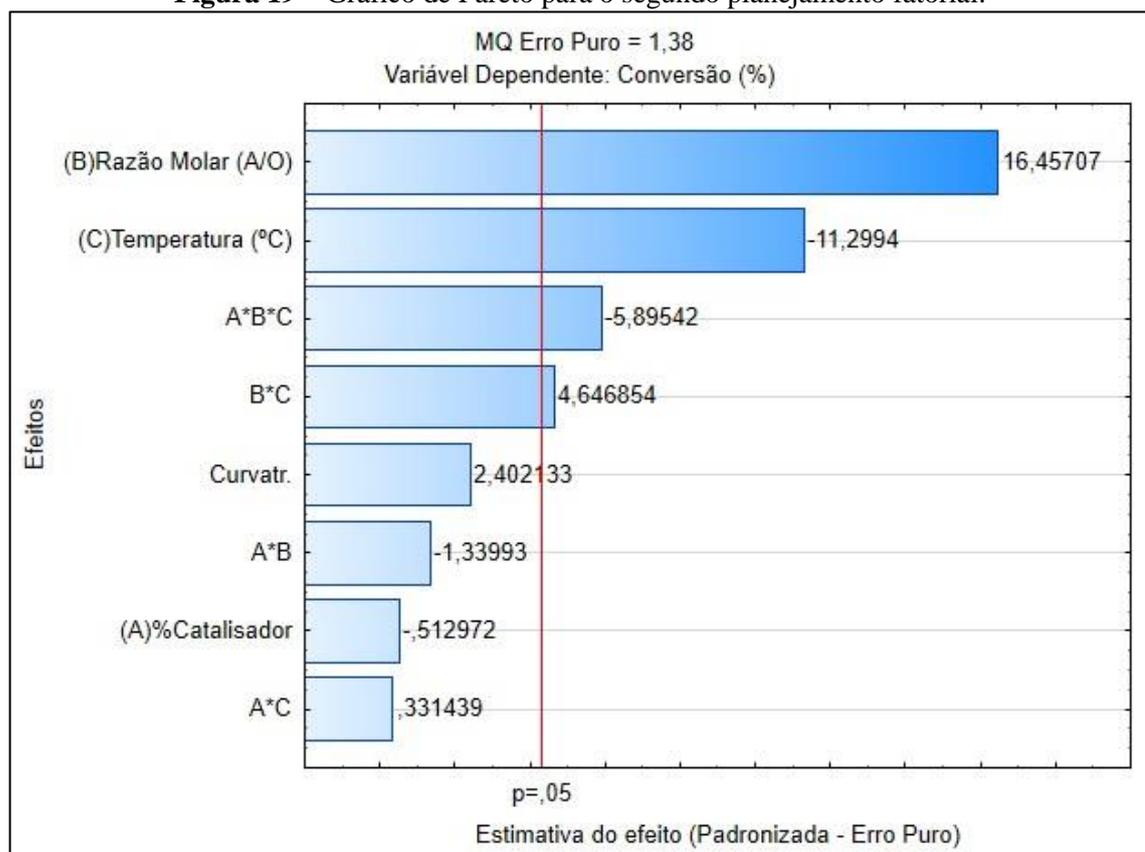
A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para análise da significância dos efeitos. Percebe-se que foram significativos os efeitos principais da razão molar, temperatura, a interação razão molar e temperatura e a interação dos três fatores. Tais resultados são

evidenciados através do gráfico de Pareto (Figura 19). Dessa forma, procedeu-se a interpretação conjunta dos três fatores (Figura 20).

Tabela 12 – Estimativa dos efeitos para o segundo planejamento 2³.

	Estimativa	Erro puro
Média Global	58,26	0,42
Efeitos Principais		
A	-0,43	0,83
B	13,67	0,83
C	-9,38	0,83
Efeitos de Interação		
AB	-1,11	0,83
AC	0,28	0,83
BC	3,86	0,83
Efeitos de Segunda Interação		
ABC	-4,90	0,83

Figura 19 – Gráfico de Pareto para o segundo planejamento fatorial.



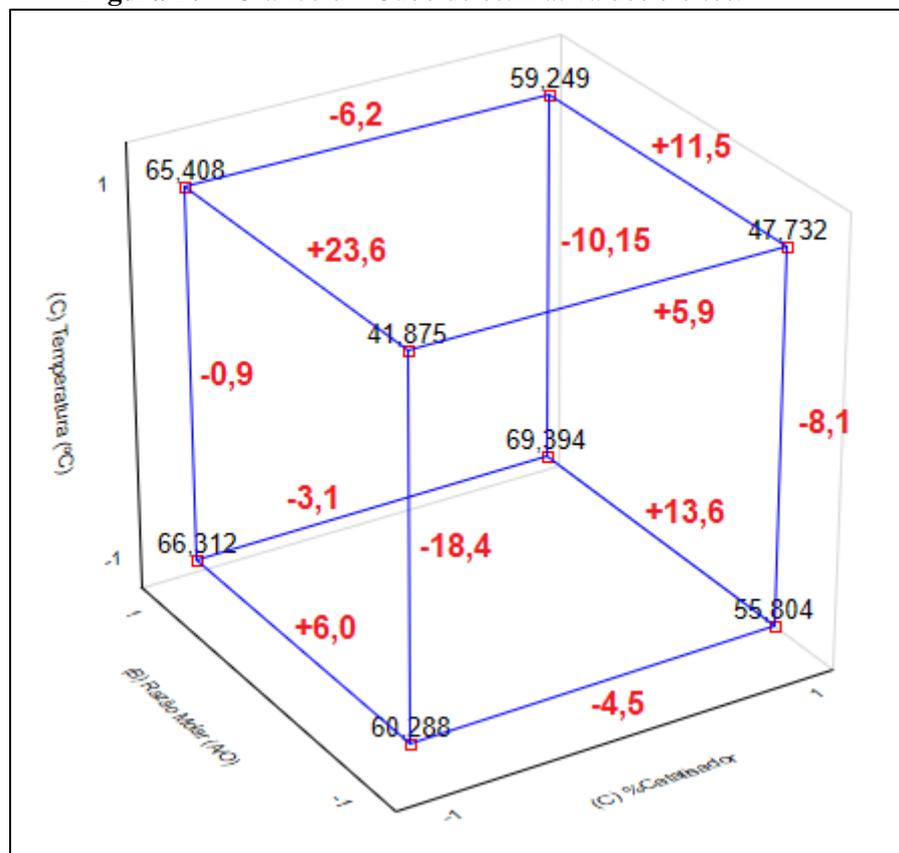
Fonte: Próprio autor.

Avaliando-se o cubo, para os três fatores (quantidade de catalisador, razão molar e temperatura), verifica-se que a razão molar continua sendo o efeito mais significativo na

conversão dos ácidos graxos em ésteres, visto que leva a aumentos nas conversões quando muda do nível inferior para o nível superior, e quantidade de catalisador e temperatura são utilizados no nível superior. No entanto, a mudança tanto da quantidade de catalisador quanto da temperatura do nível inferior para o superior, mesmo no nível superior do catalisador, diminui a conversão do óleo em éster. Tal efeito de interação desses três fatores, diminui, em média, a conversão em 5,89%.

Dessa forma, verifica-se que a maior conversão foi obtida quando utilizou-se a razão molar no nível superior, temperatura no nível inferior e o catalisador no nível superior, o que resultou numa conversão próxima a 70%.

Figura 20 – Gráfico em Cubo de estimativa dos efeitos.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos, interação de segunda e terceira ordem significativos, sugerem que uma ampliação do planejamento experimental, no sentido de aumentar os níveis de razão molar estudados e explorar novas condições de temperatura e quantidade de catalisador, devem ser realizadas a fim de conseguir melhores conversões e também explorar a

metodologia de superfície de resposta para otimização da reação de esterificação do óleo residual utilizando-se líquido iônico como catalisador.

5.4 TESTES ADICIONAIS

Ao fim dos estudos dos planejamentos fatoriais, resolveu-se investigar de forma mais profunda os níveis dos fatores já trabalhados anteriormente além de outros aspectos como mudança no tipo de álcool que foi utilizado no trabalho. Percebe-se que a partir dos resultados obtidos com os dois planejamentos, percebeu-se que a razão molar é o fator mais relevante para a esterificação, sendo o nível superior utilizado (18:1) o mais viável. A concentração do catalisador apresenta uma importância significativa, visto que sua mudança de 7% para níveis maiores (até 20%) melhorou de modo geral as conversões obtidas (segundo planejamento), chegando à conversão de quase 70%, requerendo, portanto, uma melhor investigação para que seja possível se chegar a uma conversão que possibilite a transesterificação do óleo de fritura com o propósito de se obter biodiesel ao final do processo.

Visando evidenciar essa significância da razão molar álcool/óleo, foram realizadas três reações de esterificação, mantendo-se temperatura, catalisador e temperatura constantes, 50°C, 20% (m/m) e 2 horas, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Testes com etanol variando a razão molar.

Ensaio	Acidez Final (mg KOH/g óleo)	Conversão (%)
50°C / A/O 12:1 / 20% Cat. / 2 h	2,94	55,80
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,55	69,39
50°C / A/O 21:1 / 20% Cat. / 2 h	1,48	70,75

Percebe-se que o aumento na razão molar de 12:1 para 18:1, melhorou significativamente (13,59%) a conversão. No entanto, o aumento da razão molar para para 21:1, praticamente não alterou (aumento de cerca de 1%) a conversão nas condições estudadas. Resultados semelhantes são descritos na literatura.

ULLAH, *et al.* (2015), descreveram a razão molar 15:1 metanol:óleo como melhor condição encontrada para esterificar o óleo de fritura com tempo de 1 hora e 160 °C de temperatura, além de 5% (em massa) de catalisador. Eles conseguiram converter uma acidez inicial de 4.03 mg KOH/g para uma menor que 0,5 mg KOH/g.

DAS *et al.* (2014), utilizaram um BAIL para esterificar óleo de pinhão manso com índice de acidez 8,15 mg KOH/g e encontraram, através de estudos univariados, a razão molar metanol/óleo de 12:1 como melhor condição. As demais condições utilizadas foram: 10% m/m de catalisador, temperatura de 70°C e tempo de reação de 6 horas. A maior conversão foi de 93,9% com uma redução para 0,49 mg KOH/g.

ROMAN, (2018), utilizou um BAIL para esterificações de ácido oleico e, utilizando razão molar de 15:1 metanol:óleo, 110°C, 8 horas de reação e 15% de catalisador em massa (relacionado ao ácido oleico), reduziu o índice de acidez de 183 mg KOH/g para até 13,04 mg KOH/g, com conversão de 92,83%.

Esses trabalhos reforçam a evidência de que em vários casos de processos de esterificação com líquidos iônicos como catalisador, uma grande quantidade de álcool é requerida para aumentar as taxas de conversão dos óleos em ésteres.

Utilizando-se então a razão molar A/O de 18:1, concentração do catalisador 20% (em massa) e tempo de reação de 2 horas, foram então realizados testes para avaliar a influência da temperatura (Tabela 14).

Tabela 14 – Testes com etanol variando a temperatura, mantendo-se razão molar A/O, catalisador, tempo de reação constantes.

Ensaio	Acidez Final (mg KOH/g óleo)	Conversão (%)
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,55	69,39
75°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,43	71,74
100°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	2,06	59,25

Como pode ser verificado através dos resultados obtidos, houve uma melhora na conversão quando a temperatura aumentou de 50°C para 75°C, porém esse aumento foi de apenas 2%, o que foi considerado insignificante baseado no fato de que esse aumento não compensaria o gasto energético proveniente de um aumento de 50% na temperatura de trabalho. Já à temperatura de 100°C, percebe-se uma queda na conversão, o que pode ser atribuído ao ponto de ebulição do catalisador (aproximadamente 93°C) e ao ponto de ebulição do etanol (aproximadamente 78°C).

Comparando-se a melhor temperatura obtida no presente trabalho com aquelas descritas na literatura (ROMAN, 2018; ULLAH *et al.*, 2015; ELSHEIKH *et al.*, 2014) o presente resultado mostra-se bastante atraente por ser uma condição mais branda que as utilizadas na maioria dos trabalhos.

MASRI, *et al.* (2018) também descreveram a utilização de temperaturas mais baixas (25°C até 60°C) empregando líquido iônico em reações de esterificação ácido oleico, sendo a melhor conversão (89%) obtida à 50°C e utilizando metanol.

Visto que na literatura prevalece a utilização de metanol, por, em tese, ser mais reativo, foram também realizados testes para avaliar a influência do tipo de álcool na esterificação. Os resultados obtidos com esses ensaios estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Testes comparativos com metanol e etanol variando a razão molar.

Ensaio	Acidez Final (mg KOH/g)	Conversão (%)
METANOL		
50°C / Razão Molar 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,56	69,17
50°C / Razão Molar 21:1 / 20% Cat. / 2 h	1,49	70,55
ETANOL		
50°C / Razão Molar 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,55	69,39
50°C / Razão Molar 21:1 / 20% Cat. / 2 h	1,48	70,75

Conforme pode ser verificado através dos resultados dos testes com metanol, não houve melhora na conversão, pelo contrário, foi observada uma leve queda, o que sugere que não há diferença significativa entre os dois tipos de álcool, nas condições experimentais investigadas.

Por fim, estudaram-se tempos maiores de reação, embora o resultado do primeiro planejamento não tenha mostrado que essa variável era significativa, na ocasião, não se variou a concentração do catalisador. Os resultados obtidos com diferentes tempos de reação podem ser observados na Tabela 16.

Tabela 16 – Testes com etanol variando o Tempo.

Ensaio	Acidez Final (mg KOH/g óleo)	Conversão (%)
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	1,55	69,39
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 5 h	1,23	75,69
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 8 h	1,16	77,08

Como se pode perceber a partir dos resultados, o tempo realmente não é significativo para uma maior conversão de ácidos graxos em ésteres, pois se aumentando o tempo em quase três vezes há um aumento apenas de 6,3% e, quando esse é quadruplicado, há um aumento de apenas 7,69% em relação ao ensaio com 2 horas.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, consideram-se como melhores condições experimentais para reação de esterificação de óleos residuais utilizando o líquido iônico trietilaminossulfato as descritas na Tabela 17.

Tabela 17 – Melhores condições encontradas após todos os ensaios.

Fatores	Melhor Condição
Temperatura (°C)	50
Razão Molar Álcool:Óleo	18:1
Concentração do Catalisador (% m/m)	20%
Tempo de reação (horas)	2

A partir das condições encontradas durante o trabalho, realizaram-se testes com ácido oleico para efeito de comparação com outros trabalhos encontrados na literatura e, por ser o ácido oleico um padrão em trabalhos relacionados à esterificação (Tabela 18).

Tabela 18 – Testes com ácido oleico e etanol

Ensaio	Acidez Final (mg KOH/g óleo)	Conversão (%)
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	14,81 ± 0,14	92,61
50°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 5 h	7,93 ± 0,08	96,04
75°C / A/O 18:1 / 7% Cat. / 5 h	32,10 ± 0,55	83,97
75°C / A/O 18:1 / 20% Cat. / 2 h	14,70 ± 0,30	92,66

O líquido iônico foi capaz de reduzir a acidez do ácido oleico de 200,28 mg KOH/g para uma faixa de (7,93 ± 0,08) mg KOH/g, o que representou uma conversão de (96,04% ± 0,04%). Também ficou evidenciado a importância da concentração do catalisador no meio reacional durante os ensaios com ácido oleico e também se percebe que o tempo de reação influencia na conversão, porém em menor grau quando comparado à quantidade do catalisador.

Comparando-se os resultados obtidos com os descritos na literatura, HAN *et al.*, (2009), conseguiram conversão de 93,5%, inferior à descrita no presente trabalho, utilizando-se metanol e ácido oleico com um líquido iônico ácido de Bronsted-Lowry. Também foi verificado, ao contrário dos resultados obtidos no presente trabalho, uma menor eficiência do líquido iônico em temperaturas baixas, sendo utilizada a temperatura de 170°C, razão molar de 12:1 e 4 horas de tempo reacional. Como pode ser verificado, embora tenham utilizado uma razão molar menor, a temperatura de trabalho foi muito superior, o que representa uma desvantagem operacional e custo energético maior, além do tempo reacional ser o dobro do descrito no presente trabalho.

Resultados semelhantes foram descritos por LI *et al.*, (2014), utilizaram um BAIL para esterificar ácido oleico utilizando metanol como álcool e obtiveram conversões de até 97,7%. As condições experimentais foram 130°C de temperatura, tempo de reação de 4 horas, razão molar metanol:óleo 4:1 e peso do catalisador em 10% m/m.

ZHANG *et al.*, (2017), utilizaram um líquido iônico com um ânion baseado no ácido trifluormetanossulfônico [BSMIM][CF₃SO₃] e obtiveram conversões de aproximadamente 99%, utilizando uma quantidade de 11% em peso do catalisador, razão molar do metanol para o ácido oleico de 9:1, tempo de reação de 3 horas e 62 °C de temperatura.

Os resultados obtidos no presente trabalho são também superiores aos descritos por MASRI *et al.*, (2018), os quais utilizaram um LI dicatiônico e ultrassom ao invés de agitação magnética, conseguiram conversão de 89%, para reação de esterificação do ácido oleico empregando razão molar 9:1 (metanol:ácido oleico), temperatura de 60 °C e 1 hora de tempo reacional.

6 CONCLUSÃO

O líquido iônico utilizado neste trabalho foi sintetizado e caracterizado e mostrou viabilidade para ser utilizado como catalisador em reações de esterificação ácida, visto que apresenta alta acidez e baixo potencial de agressividade ao meio ambiente.

Com a técnica de planejamento fatorial, evidenciou-se a influência das variáveis razão molar A/O, temperatura e quantidade de catalisador sob a conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos, sendo as melhores condições experimentais obtidas: razão molar 18:1, temperatura 50°C e 20% (m/m) catalisador, além de tempo de 2 horas. Sob essas condições, obteve-se uma diminuição na acidez de 5,06 mg KOH/g de óleo, para cerca de 1,55 mg KOH/g de óleo, representando uma conversão de 69,39% em ésteres etílicos.

Empregando-se as melhores condições obtidas (50°C, 18:1 M A/O, 20% Catalisador e 2 horas) para o óleo residual ao ácido oleico, obteve-se conversão de 92,61%, a qual é semelhante às que estão descritas na literatura o que demonstra uma boa perspectiva para utilização do catalisador para obtenção de biodiesel.

7 PERSPECTIVAS

- Utilizar planejamentos Box-Behnken ou Doehlert para ampliar o planejamento experimental contendo os quatro fatores estudados (quantidade do catalisador, razão molar álcool/óleo, temperatura e tempo reacional);
- Empregar a Metodologia de Superfície de Resposta para estabelecer as melhores condições da reação de esterificação do óleo residual;
- Usar o óleo esterificado na produção de biodiesel;
- Realizar testes de reutilização do catalisador;
- Realizar testes de corrosão do catalisador.

REFERÊNCIAS

ABDURAKHMAN, Y. B. *et al.* Producing Biodiesel from Waste Cooking Oil with Catalytic Membrane Reactor: Process Design and Sensitivity Analysis. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 11, p. 6261–6269, 2018.

ABRAHAMSSON, J. *et al.* A Raman spectroscopic approach to investigate the production of biodiesel from soybean oil using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids with intermediate chain length. **Applied Energy**, v. 154, p. 1–11, 2015.

AGENCY. Disponível em: <https://www.iea.org/tcep/transport/biofuels>. Acessado em: Fevereiro 2019

BRASIL. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25 de agosto de 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2014.

CÂNDIDO, L. G. Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica. **Dissertação de mestrado**. Universidade de Brasília, 2012.

CANDIOTI, L. V. *et al.* Experimental Design and Multiple Response Optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014.

COLE, A. C. *et al.* Novel brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 21, p. 5962–5963, 2002.

CORTES, L. A.; SIMPSON, J. R.; PARKER, P. A. Response surface split-plot designs: A literature review. **Quality and Reliability Engineering International**, v. 34, n. 7, p. 1374–1389, 2018.

DAS, S.; THAKUR, A. J.; DEKA, D. Two-stage conversion of high free fatty acid *Jatropha curcas* oil to biodiesel using brønsted acidic ionic liquid and koh as catalysts. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

DE HARO, J. C. *et al.* Full conversion of oleic acid to estolides esters, biodiesel and choline carboxylates in three easy steps. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 579–585, 2018.

DING, H. *et al.* Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids. **Energy**, v. 144, p. 957–967, 2018.

DONG, K.; LIU, X.; DONG, H.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Multiscale studies on Ionic Liquids. **Chemical Reviews**. v 117. p. 6636-6695. 2017.

ELSHEIKH, Y. A. *et al.* Brønsted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 804–809, 2011.

ELSHEIKH, Y. A. *et al.* Evaluation of catalytic activity of two functionalized imidazolium ionic liquids for biodiesel production by a two-stage process. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 7, p. 998–1006, 2014.

ECS (European Committee for Standardization). **EN 14104: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of acid value**. 2003;3:1–14.

EZE, V. C.; PHAN, A. N.; HARVEY, A. P. Intensified one-step biodiesel production from high water and free fatty acid waste cooking oils. **Fuel**, v. 220, n. December 2017, p. 567–574, 2018.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - conceitos, métodos e aplicações**. Editora da Unicamp. 1ª Edição. 2015.

FISHER, S. R. A. The Design of Experiments. **Hafner Publishing Company**. 8ª Edição. Nova Iorque. 1971.

GAMBA, M.; LAPIS, A. A. M.; DUPONT, J. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 350, n. 1, p. 160–164, 2008.

GO, A. W. *et al.* Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 60. p. 284–305. 2016.

GUO, F. *et al.* One-step production of biodiesel from Jatropha oil with high-acid value in ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 6469–6472, 2011.

HAAS, M. J. *et al.* A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 671–678, 2006.

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3508–3576, 2011.

HAN, M. *et al.* Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2308–2310, 2009.

HUANG, J. *et al.* Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: Heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 11, p. 1397–1399, 2004.

JAMIL, F. *et al.* Current scenario of catalysts for biodiesel production: A critical review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 2, p. 267–297, 2018.

KHIRATKAR, A. G. *et al.* Transesterification of castor oil using benzimidazolium based Brønsted acid ionic liquid catalyst. **Fuel**, v. 231, n. October 2017, p. 458–467, 2018a.

KHIRATKAR, A. G. *et al.* Sulphonic Acid-Functionalized Benzimidazolium Based Poly Ionic Liquid Catalyzed Esterification of Levulinic Acid. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 2, p. 680–690, 2018b.

KOCH, V. R.; MILLER, L. L.; OSTERYOUNG, R. A. Electroinitiated Friedel-Crafts Transalkylations in a Room-Temperature Molten-Salt Medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 98, n. 17, p. 5277–5284, 1976.

LEÃO, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbbico. Rio de Janeiro: Esocola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado). 2009.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 2009.

LI, Y.; HU, S.; CHENG, J.; LOU, W. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**. v 35. p. 396-406. 2014.

LI CHUM, H. *et al.* An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, n. 11, p. 3264–3265, 1975.

LIANG, X.; YANG, J. Synthesis of a novel mult - SO₃H functionalized ionic liquid and its catalytic activities for biodiesel synthesis. **Green Chemistry**. v. 12. p.201-204. 2010.

LIU, S. *et al.* Bronsted-Lewis acidic ionic liquid for the one-pot synthesis of biodiesel from waste oil. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 2, 2013.

LOTERO, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

LUNDSTEDT, T. *et al.* Experimental Design and Optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, p. 3–40, 1998.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 15, 1999.

MASRI, A. N. *et al.* Novel SO₃H-functionalized dicationic ionic liquids – A comparative study for esterification reaction by ultrasound cavitation and mechanical stirring for biodiesel production. **Separation and Purification Technology**, v. 196, n. September 2017, p. 106–114, 2018.

MASSART, D. L. *et al.* **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. Elsevier Science. ISBN: 9780444897244. 1997

MISHRA, V. K.; GOSWAMI, R. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 273–289, 2017.

MUHAMMAD, N. *et al.* An overview of the role of ionic liquids in biodiesel reactions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1–10, 2015.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos**. 4^a Edição. Bookman. Porto Alegre. 2010

- OLIVEIRA, A. D. DE. Monitoramento in-line da etapa de esterificação ácida do processo de produção de biodiesel. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- QIAO, Y. *et al.* Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6881–6928, 2017.
- RAMOS, T. J. S. Líquidos iônicos carboxilatos: síntese, caracterização e sinergismo com íons lantanídeos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- ROMAN, F. F. Biodiesel Production Through Esterification Applying Ionic Liquids As Catalysts. **Dissertação de Mestrado**. Instituto Politécnico de Bragança. Maio, 2018.
- SADAF, S. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, v. 41, p. 220–226, 2018.
- SHELDON, R. Catalytic reactions in ionic liquids Roger. **Chemical Communications**, p. 2399–2407, 2001.
- SUCKOW, M. *et al.* Synthesis of polymeric ionic liquids with unidirectional chain topology by AB step growth polymerization. **Polymer**, v. 111, p. 123–129, 2017.
- SURESH, S.; SINHA, D.; MURUGAVELH, S. Biodiesel production from waste cotton seed oil: engine performance and emission characteristics. **Biofuels**, v. 7, n. 6, p. 689–698, 2016.
- TADEVOSYAN, A. Biodiesel Production through Ionic Liquid Catalysed Esterification Acknowledgments. **Dissertação de Mestrado**. Instituto Politécnico de Bragança, 2017.
- TERNOIS, J. *et al.* Ionic liquids: New opportunities for the chemistry of amino acids, peptides, and pharmaceutical compounds. **ACS Symposium Series**, v. 1038, p. 13–24, 2010.
- ULLAH, Z.; AZMI BUSTAM, M.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 12, p. 670–681, 2015.
- VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 40, 2017.
- WAN, H. *et al.* Encapsulation of heteropolyanion-based ionic liquid within the metal-organic framework MIL-100(Fe) for biodiesel production. **ChemCatChem**, v. 7, n. 3, p. 441–449, 2015.
- WANG, C. *et al.* Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypropanes. **Green Chemistry**, v. 8, n. 7, p. 603–607, 2006.
- WATANABE, M. *et al.* Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 7190–7239, 2017.
- WENG, J; WANG, C; LI, H; WANG, Y. Novel quaternary ammonium ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts in the hydrolytic reaction. **Green Chemistry**, v. 8, p. 96-99, 2006.

WILKES, J. S. *et al.* Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts. **Inorg. Chem.**, v. 21, n. 1980, p. 1263–1264, 1982.

WILKES, J. S.; ZAWOROTKO, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965–967, 1992.

WU, Z. *et al.* Fabrication of Magnetic NH₂-MIL-88B (Fe) Confined Brønsted Ionic Liquid as an Efficient Catalyst in Biodiesel Synthesis. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 12, p. 10739–10746, 2016.

ZENG, Z. *et al.* Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts. **INTECH Open Access Publisher.**, n. 2, 2012.

ZHANG, H. *et al.* A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification. **Green Chemistry**, v. 9, n. 11, p. 1208–1211, 2007.

ZHANG, H. *et al.* Highly efficient synthesis of biodiesel catalyzed by CF₃SO₃H-functionalized ionic liquids: experimental design and study with response surface methodology. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 121, n. 2, p. 579–592, 2017a.

ZHANG, L. *et al.* A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 19, p. 4368–4373, 2009.

ZHANG, S. *et al.* Nanoconfined Ionic Liquids. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 10, p. 6755–6833, 2017b.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 229–240, 2003.

ZHAO, D. Design, Synthesis and Applications of Functionalized Ionic Liquids. **Sciences-New York**, v. 3531, 2007.

ZHAO, D.; LIU, M.; ZHANG, J.; LI, J.; REN, P. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their applications in esterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 99–104, 2013.

ZHEN, B. *et al.* Catalytic performance of acidic ionic liquid-functionalized silica in biodiesel production. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 1, p. 97–104, 2014.