



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALINE MARA MAIA BESSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO O LÍQUIDOIÔNICO HIDRÓXIDO DE COLINA COMO
CATALISADOR**

FORTALEZA

2015

ALINE MARA MAIA BESSA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO HIDRÓXIDO DE COLINA COMO
CATALISADOR**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar e Dr. Hosiberto de Batista Sant'Ana.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- B465p Bessa, Aline Mara Maia.
Produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico hidróxido de colina como catalisador / Aline Mara Maia Bessa. – 2015.
82 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Termodinâmica.
Orientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar.
Coorientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
1. Engenharia química. 2. Biodiesel. 3. Equilíbrio líquido-líquido. I. Título.

ALINE MARA MAIA BESSA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA
UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO HIDRÓXIDO DE COLINA COMO
CATALISADOR

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 25/02/2015.

BANCA EXAMINADORA



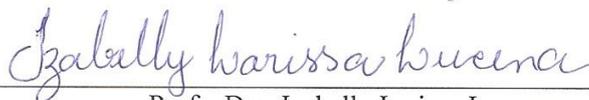
Prof. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará



Prof. Dra. Izabelly Larissa Lucena
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

*Ao meu esposo Fernando e a
minha família por todo amor e
dedicação.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por ter me dado força, saúde e perseverança para enfrentar todos os desafios.
- Aos meus avós maternos Francisco e Maria que foram fundamentais na minha criação e formação moral. Mesmo não estando aqui para compartilhar dessa vitória, sempre farão parte da minha vida.
- A Fernando Henrique Bessa Santiago, companheiro e grande incentivador, por não ter me deixado desistir em nenhuma situação difícil e por ter me dado todo o suporte possível e necessário para a realização deste sonho.
- A minha mãe Maria José Maia, minhas irmãs Silmária K. Maia Barros e Lana Mara Maia Feitoza, meu cunhado Karlos K. do Carmo Silveira e meu padrasto João Alberto Feitoza, pelo apoio, incentivo e confiança em todos os momentos;
- A Prof.^a Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pela confiança, paciência, dedicação, orientação profissional e principalmente pelo exemplo que é para mim.
- Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela confiança, apoio prestado, dedicação e orientação profissional.
- Ao Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes pelo apoio, paciência e orientação profissional.
- A Prof.^a Dra. Luciana Rocha Barros Gonçalves pelo apoio e suporte prestado.
- Aos tios e tias de coração, em especial a Maria da Paz Bessa, que muito torceram e contribuíram para a realização deste sonho.
- Aos amigos Dayanne Lara, Bruna Tarciana, Caio Braga e Emanuel Meneses pelo apoio prestado.
- Aos amigos e companheiros de laboratório, em especial a Francisca Maria, Filipe Xavier, Regiane Pinheiro, Renata Rodrigues, Ana Cristina Abreu, Djany Souza e Raissa Sales pela paciência e pelo apoio prestado.
- A todos aqueles que contribuíram de maneira direta e indireta que foram citados, peço humildes desculpas.

RESUMO

A produção de biodiesel é geralmente realizada por transesterificação alcalina de óleos com baixa quantidade de ácidos graxos livres (AGLs). Visando diminuir os custos de produção do biodiesel, óleos de baixa qualidade ou residuais têm sido investigados como alternativa de fonte graxa, porém problemas na etapa de purificação em decorrência da formação de sabões são encontrados na catálise com hidróxido de sódio. Nesse trabalho, o líquido iônico hidróxido de colina foi produzido e aplicado como catalisador na produção de biodiesel a partir de óleos provenientes da fritura de alimentos. Um planejamento experimental foi realizado para investigar a influência das variáveis: razão molar óleo/álcool, temperatura e concentração de catalisador na conversão de triglicerídeos e AGLs a ésteres metílicos. A concentração de catalisador apresentou maior influência na conversão, seguido pela razão molar óleo/álcool. A variação de temperatura não implicou em alterações consideráveis de conversão. A avaliação cinética mostrou que as maiores conversões foram obtidas com 3 horas de reação. O planejamento estatístico permitiu encontrar condições ótimas: 5,5 % m/m de catalisador, razão molar óleo/metanol de 1/12, temperatura de 40 °C e 3 horas de reação. Propriedades termodinâmicas e índices de acidez foram determinados para os produtos reacionais das reações realizadas no planejamento experimental, com o intuito de fornecer dados para o controle do processo. Os índices de acidez dos produtos de todas as reações apresentaram redução significativa, independente da conversão. Para avaliar a possibilidade de recuperação e reutilização do líquido iônico, o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas contendo água, n-butanol e glicerina, água, n-butanol e hidróxido de colina e a partição do líquido iônico no sistema água, n-butanol e glicerina a 30 °C foram estudados. A solubilidade dos componentes foi avaliada por meio da construção da curva binodal e as composições das fases em equilíbrio foram determinadas através da densimetria. Os resultados mostram que a glicerina se distribui preferencialmente na fase rica em água e que não foi possível quantificar todas as composições das fases do sistema água, n-butanol e hidróxido de colina por se tratar este de um sistema eletrolítico.

Palavras chave: Biodiesel. Óleo residual de fritura. Hidróxido de colina. Equilíbrio líquido-líquido.

ABSTRACT

The production of biodiesel is generally performed by alkaline transesterification oils with low amounts of free fatty acids (FFAs). In order to decrease the costs of production of biodiesel, low quality waste cooking oils or grease have been investigated as a source alternative, but problems in the purification step due to the formation of soap are found in catalysis with sodium hydroxide. In this work, the ionic liquid choline hydroxide was produced and used as catalyst in the production of biodiesel from oils of frying food. An experimental design was carried out to investigate the influence of variables: molar ratio oil/alcohol, temperature and concentration of catalyst in the conversion of triglycerides and free fatty acids to methyl esters. The concentration of catalyst showed higher influence on conversion, followed by the molar ratio of oil / alcohol. The temperature range did not result in significant conversion changes. The kinetic analysis showed that the highest conversions were obtained with 3 hours of reaction. The statistical design allowed find optimal conditions: 5.5% w/w catalyst molar ratio of oil/methanol 1:12, temperature 40 °C and 3 hours of reaction. Thermodynamic properties and acid numbers were determined for reaction products of the reactions carried out in experimental design, in order to provide data for process control. The acid numbers of products of all reactions were significantly reduced, independent of conversion. To evaluate the possibility of recovery and reuse of the ionic liquid, the liquid-liquid equilibrium of systems containing water, 1-butanol and glycerin, water, 1-butanol and choline hydroxide, and the partition in the ionic liquid system water, 1-butanol and glycerin at 30 ° C were studied. The solubility of the components was evaluated by construction of the binodal curve and the compositions of the equilibrium phases were determined by densitometry. The results show that glycerin is distributed preferably in the phase rich in water and it was not possible to quantify all compositions the water phase system, 1-butanol and choline hydroxide in the case that an electrolytic system.

Keywords: Biodiesel. Waste cooking oil. Ionic liquids. Choline Hydroxide. Liquid-liquid equilibria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação de um triglicerídeo com metanol.....	18
Figura 2 - Perfil nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em setembro de 2014.....	19
Figura 3 - Importantes famílias de íons utilizados na produção de líquidos iônicos.....	25
Figura 4 – Produção do hidróxido de colina (C ₁ Ch)(OH).....	29
Figura 5 - Diagrama Ternário.....	32
Figura 6 – Aparato experimental utilizado na produção de hidróxido de colina: (a) Reator; (b) Sistema de filtração; (c) evaporador rotativo.....	36
Figura 7 - Aparato experimental para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido.....	42
Figura 8 - Espectro de ¹ H RMN para o hidróxido de colina.....	44
Figura 9 - Atribuição dos desvios químicos obtidos na análise de H ¹ RMN do (C ₁ Ch)(OH).....	45
Figura 10 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C ₁ Ch)(OH) como catalisador. Condições: razão molar de 1/9; 60 °C; 6 % (■), 4 % (■) e 2 % (■) de catalisador.....	48
Figura 11 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C ₁ Ch)(OH) como catalisador. Condições: 4% de catalisador, 60 °C e razão molar de 1/15 (■) e 1/9 (■).....	48
Figura 12 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C ₁ Ch)(OH) como catalisador. Condições: 6% de catalisador, razão molar de 1/15, 40 °C (■) e 80 °C (■)......	49
Figura 13 - Valores observados <i>versus</i> valores preditos para conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos em 3 horas de reação.....	51
Figura 14 - Superfície de resposta para a conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos em 3 horas de reação.....	51
Figura 15 - Curva de resposta na produção de ésteres metílicos a partir de óleo residual.....	52
Figura 16 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 40 °C.....	53
Figura 17 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 60 °C.....	54
Figura 18 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 80 °C.....	54
Figura 19 - Dados de viscosidade em função da conversão.....	57
Figura 20 - Dados de velocidade do som para diferentes conversões.....	58
Figura 21 - Dados de (■) solubilidade; (●) linhas de amarração; (□) composição global para o sistema Água + 1-Butanol + Glicerina a 30°C.....	61

Figura 22 - Teste de confiabilidade para os dados de equilíbrio do sistema Água + n-Butanol + Glicerina a 30 °C.	62
Figura 23 - Dados Dados de (■) solubilidade; (●) linhas de amarração; (□) composição global para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30°C.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características dos Reagentes	34
Tabela 2 - Parâmetros para especificação do biodiesel estabelecidos pela ANP	35
Tabela 3 - Condições operacionais – esterificação e transesterificação do óleo residual de fritura	35
Tabela 4 - Fatores e níveis do planejamento fatorial.....	37
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial a três níveis e três variáveis para a reação de transesterificação de óleo residual de fritura com hidróxido de colina	38
Tabela 6 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso	40
Tabela 7 – Propriedades do óleo residual de fritura	43
Tabela 8 - Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de fritura....	43
Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas do hidróxido de (2-hidroxi-etil)-trimetilamônio (C1Ch)(OH).....	45
Tabela 10 - Resultado do planejamento fatorial para a produção de ésteres metílicos com óleo residual de fritura utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador em 3 horas de reação.....	46
Tabela 11- Análises dos fatores de perturbação das variáveis independentes: concentração de catalisador (C), razão molar (RM) e temperatura (T) sobre a conversão	47
Tabela 12 - Análise da variância (ANOVA) para a resposta conversão de óleo residual em ésteres metílicos.....	50
Tabela 13 – Parâmetros de caracterização do biodiesel obtido por transesterificação com hidróxido de colina.	55
Tabela 14 – Dados de densidade, viscosidade, velocidade do som e índice de acidez dos produtos reacionais dos ensaios realizados no planejamento experimental.	56
Tabela 15– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + Glicerina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C	60
Tabela 16 – Dados de linha de amarração para o sistema Água (1) + Glicerina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C e coeficiente de distribuição para a glicerina.	61
Tabela 17– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C.....	64
Tabela 18 – Dados de linha de amarração para o sistema Água (1) + Hidróxido de colina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C e coeficiente de distribuição para o(C1Ch)(OH)	65
Tabela 19– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + Glicerina (3) + n-Butanol (4) a 30 °C	67
Tabela 20 – Dados composição das fases em equilíbrio para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + Glicerina (3) + n-Butanol (4) a 30 °C.....	68

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1.	Biodiesel	17
2.2.	Produção de biodiesel	17
2.3.	Álcool utilizado na produção de biodiesel	18
2.4.	Matéria-prima para produção de biodiesel.....	19
2.5.	Óleo residual de fritura	20
2.6.	Catalisadores empregados na produção de biodiesel	21
2.7.	Líquidos iônicos	23
2.8.	Produção de biodiesel utilizando líquidos iônicos.....	25
2.8.1.	<i>Hidróxido de (2-hidroxi-etil trimetilamônio)</i>	28
2.9.	Recuperação do hidróxido de colina	29
2.9.1	<i>Equilíbrio líquido-líquido (ELL)</i>	29
2.10.	Propriedades termodinâmicas	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1.	Reagentes	34
3.2.	Procedimento Experimental	34
3.2.1	<i>Coleta e caracterização do óleo residual de fritura</i>	34
3.2.2	<i>Produção do hidróxido de colina</i>	35
3.2.3	<i>Planejamento experimental para otimização da produção de biodiesel utilizando (C₁Ch)(OH) como catalisador</i>	36
3.2.4	<i>Reações de transesterificação</i>	38
3.2.5	<i>Análise da conversão</i>	39
3.2.6	<i>Índice de acidez</i>	40
3.2.7	<i>Propriedades termodinâmicas</i>	40
3.2.8	<i>Estudos de ELL para recuperação do LI</i>	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1.	Caracterização dos materiais.....	43
4.2.	Planejamento experimental para produção de biodiesel com (C ₁ Ch)(OH)	46
4.3.	Caracterização do biodiesel	55
4.4.	Recuperação do Hidróxido de Colina	59
4.4.1.	<i>ELL - Água + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C</i>	59
4.4.2.	<i>ELL - Água + n-Butanol + Hidróxido de Colina a 30 °C</i>	63
4.4.3	<i>Partição do Hidróxido de Colina</i>	66

4.5.	Comparação entre processo convencional e produção com LI	69
5.	CONCLUSÕES.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	ANEXOS.....	76

1. INTRODUÇÃO

A reação de transesterificação consiste na transformação de óleos vegetais e gorduras animais em ésteres alquílicos (biodiesel) utilizando álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol) e catalisadores básicos como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Em todo o mundo as fontes graxas mais utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados oriundos de diversas oleaginosas, no entanto o alto custo com a matéria-prima (cerca de 70 a 85% do custo de produção) incentiva a pesquisa de novas tecnologias para produção de biodiesel utilizando óleos com alto índice de acidez, ou seja, óleos não refinados e óleos residuais (BAFFES, 2013).

No Brasil, é possível estimar que 329.020 toneladas de óleo residual de fritura são geradas por ano (AMORIM *et al.*, 2010). A maior parte do óleo vegetal utilizado no processo de fritura dos alimentos é disposta nas redes de esgoto podendo ocasionar contaminação dos corpos hídricos, além de encarecer os processos de tratamento de água (XUE, 2013; YAAKOB *et al.*, 2013). Assim, políticas públicas para o recolhimento e a reutilização do óleo de fritura são de extrema importância. Uma alternativa para o reaproveitamento do óleo residual é a sua utilização como fonte graxa para geração de biodiesel, o que implica na redução do custo de produção e na diminuição da poluição causada pela má disposição deste.

Catalisadores homogêneos básicos são amplamente utilizados na produção de biodiesel, devido principalmente ao baixo custo, ampla disponibilidade desses reagentes e baixas temperaturas requeridas para obtenção de altas conversões (DEMIRBAS, 2011). No entanto, a transesterificação alcalina apresenta alta sensibilidade à presença de ácidos graxos livres (AGLs) na matéria-prima, pois os AGLs reagem com NaOH para formar sabão e água. A formação de sabão na produção de biodiesel acarreta diversos problemas como: consumo de catalisador para reação de saponificação o que pode implicar em menores conversões, desperdício de material graxo e formação de emulsão na etapa de purificação com água o que impossibilita a separação das fases (KNOTHE; GERPEN, 2008).

Os catalisadores ácidos são insensíveis aos AGLs, portanto são mais adequados para o uso em óleos com altos índices de acidez (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). As desvantagens do uso de catalisadores ácidos são referentes à corrosão; a necessidade de maiores tempos de reação; maiores razões molares e maiores temperaturas para obter altas

conversões quando comparados com os catalisadores básicos (TALEBIAN-KIAKALAIIEH *et al.*, 2013).

A produção de biodiesel com óleo de alta acidez pode ser realizada em duas etapas, na qual primeira consiste na esterificação com ácidos para transformação dos AGLs em ésteres e redução da acidez para menos de 1%. Na segunda etapa ocorre a conversão dos triglicerídeos por meio da transesterificação alcalina. Apesar de proporcionar altas conversões o custo de produção de biodiesel em duas etapas aumenta por vários motivos, quando comparada com a transesterificação alcalina: o tempo necessário para atingir altas conversões é maior o que gera maiores custos com energia; mais etapas de reação e purificação e problemas na remoção do catalisador ácido que implicam na neutralização do catalisador básico o que pode reduzir a conversão.

O estudo de novos catalisadores para produção de biodiesel utilizando óleos com alta acidez tem sido intensificado. Nesse contexto, os líquidos iônicos (LI) (sais líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C, compostos unicamente por íons) surgiram como alternativa aos catalisadores básicos por eliminar a reação de saponificação e, além disso, reagem tanto com AGLs quanto com triglicerídeos para formação de ésteres metílicos. Duas das principais vantagens da utilização de LIs é a possibilidade de recuperá-los e reutilizá-los no processo.

Diferentes líquidos iônicos com características ácidas e básicas foram analisados como catalisadores para produção de biodiesel. LI ácidos requerem elevadas temperaturas e tempos de reação enquanto que LI básicos levam a maiores conversões em condições de reação mais amenas (menores temperaturas, tempos de reação e razões molares óleo/ álcool). LIs com o cátion colina ((2-hidroxi)etil) trimetilamônio) apresentam maior biodegradabilidade, menor toxicidade, menor custo e maior facilidade de produção quando comparado com LIs mais utilizados, que se baseiam no cátion imidazólio.

Assim, o principal objetivo deste trabalho é a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico básico hidróxido de colina como catalisador. Desta forma, os seguintes objetivos específicos foram abordados:

- Produzir o líquido iônico hidróxido de colina (C₁Ch)(OH);
- Caracterizar o hidróxido de colina (C₁Ch)(OH) quanto a sua estrutura química e propriedades termodinâmicas;
- Caracterizar o óleo residual de fritura quanto a sua estrutura química, densidade, viscosidade e acidez;

- Avaliar a influência de variáveis como concentração de catalisador, temperatura e razão molar álcool/óleo na reação de transesterificação de óleo residual de fritura na catálise com líquidos iônicos via planejamento experimental;
- Caracterizar o biodiesel produzido de acordo com a Resolução nº 45 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP;
- Avaliar a recuperação do hidróxido de colina (C₁Ch)(OH): Determinar dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas glicerina + água + n-butanol e água + (C₁Ch)(OH) + n-butanol a 30 °C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

Devido à preocupação ambiental, interesse na diversificação da matriz energética mundial e o intuito de diminuir a dependência dos países com relação ao petróleo, diversas pesquisas sobre fontes de energia renováveis tem sido desenvolvidas. O biodiesel aparece como uma alternativa ao diesel, por apresentar propriedades compatíveis ao diesel derivado de petróleo (KNOTHE; GERPEN, 2008).

O biodiesel é definido como o derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis. Quando comparado ao diesel convencional apresenta diversas vantagens, como redução na emissão de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono (CO) e material particulado; excelente lubricidade; alto ponto de fulgor o que possibilita armazenamento mais seguro; alto número de cetano; biodegradabilidade e a utilização da biomassa como matéria-prima (KNOTHE *et al.*, 2008; CECRLE *et al.*, 2012). Além de ser virtualmente livre de enxofre e aromáticos; possui teor médio de oxigênio, em torno de 11%. Alguns dos problemas inerentes ao uso de biodiesel estão associados à possibilidade de maior emissão de óxido de nitrogênio (NOx) e a baixa estabilidade quando exposto ao ar (KNOTHE; GERPEN, 2008).

No Brasil, todo óleo diesel comercializado contém obrigatoriamente 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e está em vigor desde janeiro de 2010. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável pela regulamentação e fiscalização das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel.

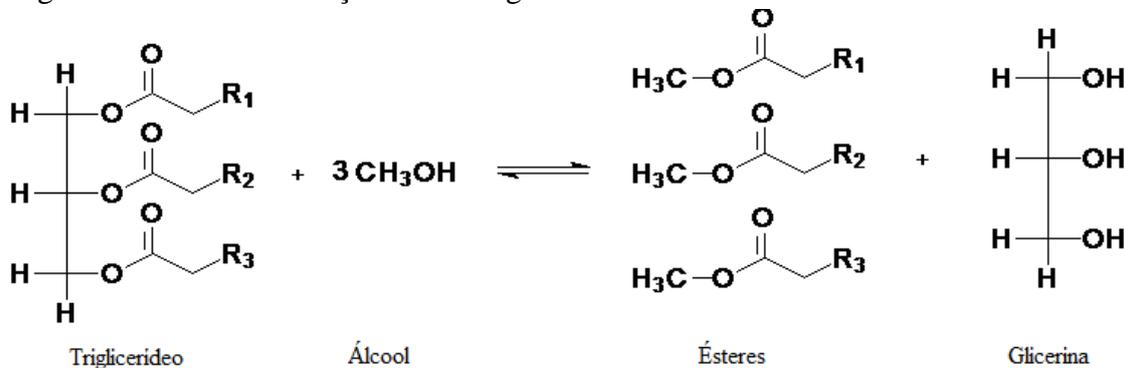
2.2. Produção de biodiesel

Os principais métodos de transformação de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em substâncias que possam ser utilizadas como biocombustíveis são a pirólise; a esterificação e transesterificação (KNOTHE; GERPEN, 2008). A tecnologia mais utilizada para obtenção de

biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais ou residuais. Nessa reação, o óleo ou gordura é misturado a alcoóis de cadeia curta, normalmente metanol ou etanol reagindo na presença de um catalisador homogêneo, originando uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina, conforme mostrado na Figura 1 (QUINTELLA *et al.*, 2009).

Na reação de transesterificação o excesso de álcool é normalmente necessário para forçar o equilíbrio para a formação de produto. Estequiometricamente são necessários 3 mols de álcool para 1 mol de óleo, no entanto na prática, é utilizada uma razão molar de 6:1 e para a reação com metanol e 9:1 com etanol (LÔBO *et al.*, 2009).

Figura 1 - Transesterificação de um triglicerídeo com metanol



Fonte: elaborado pelo autor.

Após a reação de transesterificação o glicerol é removido dos ésteres metílicos por decantação ou centrifugação, geralmente essa separação ocorre de maneira rápida devido à baixa solubilidade do glicerol nos ésteres. A remoção dos resíduos de catalisador; álcool; sais de ácidos graxos; glicerina livre e tri-, di- e monoalçilglicerol é realizada por lavagem aquosa. A água residual é removida através de processo de evaporação e necessita de tratamento antes da disposição final (KNOTHE; GERPEN, 2008).

2.3. Álcool utilizado na produção de biodiesel

Alcoóis de cadeias curta, como metanol; etanol; propanol e butanol, podem ser utilizados na produção de biodiesel. No entanto, o custo e as condições de reação favorecem o uso do metanol e do etanol (KNOTHE; GERPEN, 2008).

O metanol é amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial, por apresentar vantagens em comparação ao uso do etanol. O metanol é mais reativo que o etanol e requer menor temperatura de reação, diminuindo em cerca de 20% do volume no

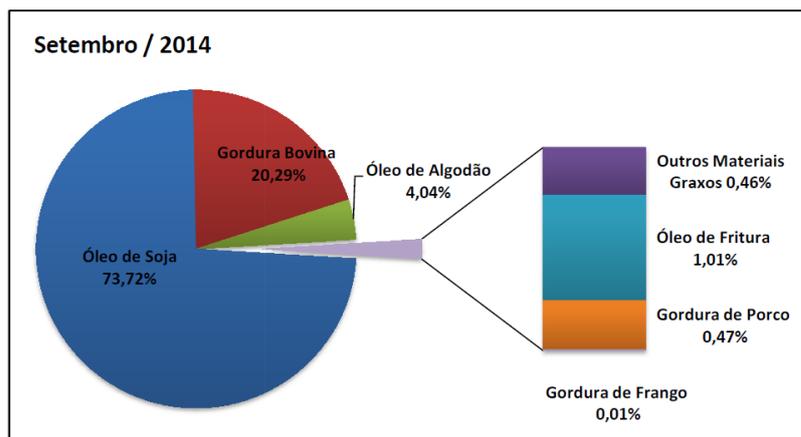
consumo de vapor; O consumo na reação de transesterificação é 45% menor do que o do etanol anidro; para uma mesma taxa de conversão (e condições operacionais), o tempo de reação com o uso de metanol é menos da metade do necessário para o etanol (ARDILA *et al.*, 2013). Porém, o metanol apresenta as desvantagens de ser um combustível fóssil; mais volátil e apresentar maior risco de incêndios, além de ser bastante tóxico (URIESTE *et al.*, 2008).

2.4. Matéria-prima para produção de biodiesel

Em todo o mundo, as matérias-primas graxas mais utilizadas para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados, a escolha da origem do óleo varia de um local a outro de acordo com a disponibilidade. Entre as várias oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as que apresentam um alto teor de óleo na semente, são favoráveis para a produção de biodiesel. Dentre estas podemos destacar as sementes oleaginosas de soja, amendoim, girassol, babaçu, milho, colza, mamona e algodão (KNOTHE; GERPEN, 2008).

No Brasil existe uma grande diversidade de oleaginosas que podem ser empregadas na produção do biodiesel. A Figura 2 apresenta o perfil nacional, em setembro de 2014, de matérias-primas utilizadas na transesterificação (ANP).

Figura 2 - Perfil nacional das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em setembro de 2014



Fonte: Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais de grau alimentício não é economicamente viável em relação ao diesel derivado de petróleo devido, principalmente, ao

alto custo com a matéria-prima que corresponde a cerca de 70 a 85% do custo de produção (KNOTHE; GERPEN, 2008). Além disso, a competição entre a indústria de biodiesel e a alimentícia por óleos vegetais refinados podem elevar os preços dos alimentos e do biodiesel (BAFFES, 2013).

Fontes alternativas de matérias-primas, como o óleo residual de fritura, têm sido bastante estudadas no intuito de tornar a produção de biodiesel viável do ponto de vista econômico (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Na Figura 2 podemos observar que no Brasil a utilização de óleos residuais ainda é pequena, cerca de 1% da produção nacional (ANP).

2.5. Óleo residual de fritura

No Brasil, cerca de 7 Kg/ano de óleo vegetal é utilizado para fritura em cada residência, sendo que no máximo 18% do óleo é absorvido pelo alimento e o restante torna-se resíduo. É possível estimar que 329.020 toneladas de óleo residual de fritura são geradas por ano (AMORIM *et al.*, 2010). A maior parte do óleo vegetal utilizado no processo de fritura dos alimentos é disposta nas redes de esgoto podendo ocasionar entupimento das tubulações e contaminação de cursos d'água, o que encarece o posterior tratamento da água (XUE, 2013; YAAKOB *et al.*, 2013).

O óleo residual de fritura pode ser obtido a partir qualquer óleo vegetal próprio para alimentação (CAMPANELLI *et al.*, 2010). Durante a fritura o óleo vegetal é aquecido, sob condição atmosférica, à temperatura entre 160 e 190°C ocasionando mudanças físicas como acréscimo na viscosidade e no calor específico; alterações na tensão superficial e coloração do óleo devido a degradação do triglicerídeo e formação de outros compostos (CVENGROS e CVENGROSOVA, 2004; GAZMURI e BOUCHON, 2009).

Na fritura, o óleo está sujeito a três tipos de reações: termolítica, oxidativa e hidrolítica. A reação termolítica ocorre na ausência de oxigênio a altas temperaturas, produz alcanos, alcenos, cetonas, CO, CO₂ a partir dos ácidos graxos saturados e a reação dos ácidos graxos insaturados entre si pode gerar polímeros por meio da reação de Diels–Alder (KULKARNI e DALAI, 2006). A reação oxidativa ocorre quando o oxigênio dissolvido no óleo reage principalmente com alcilgliceróis insaturados formando aldeídos saturados e insaturados, hidrocarbonetos, cetonas, alcoóis, ácidos, ésteres, etc (CVENGROS e CVENGROSOVA, 2004).

Das reações que ocorrem durante a fritura a reação hidrolítica é a mais relevante para a transesterificação, pois aumenta a concentração de ácidos graxos livres (AGLs), monoglicerídeos e diglicerídeos presentes no óleo (KULKARNI e DALAI, 2006). Óleos refinados apresentam menos que 0,5 % de AGLs, enquanto óleos residuais contêm entre 2 e 7 % (KNOTHE; GERPEN, 2008). O informe técnico nº11 de 5 de outubro de 2004 publicado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece que a quantidade de ácidos graxos livres no óleo de fritura não deve exceder o limite de 0,9%, além disso o óleo deverá ser descartado.

O reaproveitamento do óleo de fritura para produção de biodiesel diminui o impacto ambiental causado pela má disposição do óleo residual, contribuindo para diminuição da poluição dos cursos d'água e dos gastos com tratamento de água (XUE, 2013; YAAKOB *et al.*, 2013). Além de diminuir aproximadamente 45 % o custo de produção, mesmo com o acréscimo de processos de pré-tratamento do óleo (ZHANG *et al.*, 2003).

Em muitos casos o aquecimento e a filtração do óleo residual de fritura é o suficiente para preparar o óleo para a transesterificação, no entanto pode ocorrer a decomposição do óleo gerando problemas como a formação de produtos indesejados e redução da formação de ésteres. A formação de componentes indesejados pode ser evitada com um pré-tratamento do óleo por meio de diferentes procedimentos como, injeção de vapor, neutralização, filtração a vácuo e evaporação a vácuo (KULKARNI e DALAI, 2006).

Na transesterificação de óleos com alta acidez como o óleo residual de fritura utilizando como catalisador homogêneo o hidróxido de sódio (NaOH) ocorre a reação paralela de saponificação, na qual catalisador é consumido para formação de sabão. O consumo do catalisador para formação de sabão pode reduzir a conversão e o sabão gerado pode ocasionar problemas de separação nas etapas de purificação do biodiesel (KNOTHE; GERPEN, 2008).

2.6. Catalisadores empregados na produção de biodiesel

Existem vários catalisadores para a produção de biodiesel, os quais podem ser divididos em três grupos principais: Catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos. Existe ainda a produção não catalisada que corresponde a produção supercrítica na qual altas pressões e altas temperaturas são empregadas. Os catalisadores homogêneos e heterogêneos podem ser básicos ou ácidos.

Catalisadores homogêneos básicos são amplamente utilizados, devido principalmente ao baixo custo e ampla disponibilidade desses reagentes (DEMIRBAS, 2011). Além disso, a transesterificação com catalisadores básicos requer baixas temperaturas e pressão atmosférica; tempo mínimo de reação, quando comparado com a catalise ácida podendo ser 4000 vezes mais rápido para alcançar altas conversões (LOTERO *et al.*, 2005; KULKARNI e DALAI, 2006).

Apesar das vantagens este processo é altamente sensível à presença de água e de AGLs. Altas concentrações de água provocam a hidrólise do triacilglicerol aumentando a quantidade de AGLs, o qual reage com o catalisador formando sabão e água. A formação de sabão consome o catalisador que seria usado na reação o que dificulta a purificação do biodiesel. Para altas concentrações de AGLs, a separação de fases entre o glicerol e os ésteres é inibida pela formação de emulsão durante a lavagem com água (KNOTHE; GERPEN, 2008). Portanto, a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura por catálise alcalina é bastante complicada.

Os catalisadores ácidos são insensíveis aos AGLs, portanto são mais adequados para o uso em óleos com altos índices de acidez (LAM; LEE; MOHAMED, 2010). As desvantagens do uso de catalisadores ácidos são referentes à corrosão o que aumenta os custos com equipamentos; a necessidade de maiores tempos de reação; maiores razões molares e maiores temperaturas para obter altas conversões quando comparados com os catalisadores alcalinos (TALEBIAN-KIAKALAEH *et al.*, 2013). Além disso, problemas ambientais decorrentes da água ácida proveniente da etapa de purificação do biodiesel limitam o seu uso.

A catálise heterogênea tem se mostrado como uma alternativa para produzir biodiesel em modo contínuo, e eliminar inconvenientes como a reação de hidrólise e a formação de subprodutos indesejáveis, por exemplo, o sabão (WAN OMAR; AMIN, 2011). O emprego de um catalisador heterogêneo torna fácil a separação dos produtos ao final do processo; gera menos poluentes e o catalisador pode ser recuperado e reutilizado diminuindo assim os custos de produção do biodiesel (KNOTHE; GERPEN, 2008). No entanto, a velocidade de reação é menor do que a apresentada na catalise básica devido a dificuldades de transferência de massa (GUAN; KUSAKABE; YAMASAKI, 2009).

Assim como na catálise homogênea, a catálise heterogênea pode ser ácida ou básica. Muitos catalisadores já foram pesquisados para produção de biodiesel. Exemplos de catalisadores ácidos são óxidos de metais sulfatados, resinas de troca iônica ácida, catalisadores amorfos sulfatados e heteropoliácidos (SAKAI *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2013).

Exemplos de catalisadores heterogêneos básicos são óxidos de metais de baixo custo, como cálcio, zinco e sódio (LAM; LEE, 2011).

A transesterificação enzimática é uma alternativa aos métodos tradicionais de produção de biodiesel, visto que apresenta vantagens como, menor gasto energético (baixas temperaturas e pressão); os produtos gerados são de alta pureza; o glicerol é facilmente removido e a purificação de biodiesel é simples. Além disso, as enzimas tem se mostrado insensíveis ao AGLs, característica que as tornam adequadas para reações com óleos residuais de fritura e são capazes de transformar em ésteres alquílicos tanto os triglicerídeos quanto os ácidos graxos livres (YAN *et al.*, 2014).

Na transesterificação as lipases são as enzimas mais utilizadas (GAMBA, 2009). O uso direto de lipases livres apresenta desvantagens, tais como, a necessidade de um controle mais rigoroso de valores de pH e temperatura e a maior possibilidade de solventes orgânicos causarem a desnaturação. A imobilização é um dos métodos mais utilizados pra melhorar as propriedades catalíticas das enzimas. A lipase imobilizada apresenta alta seletividade para o biodiesel, maior atividade e possuem maior estabilidade térmica. As principais desvantagens da lipase imobilizadasão o seu custo muito elevado, baixa taxa de reação e propensão para desativação sobre o uso prolongado ou através desnaturação térmica (CHEN *et al.*, 2009; YAN *et al.*, 2014).

Assim, o desenvolvimento de novos catalisadores que possam ser empregados na produção de biodiesel com óleos de alta acidez é importante para tornar o processo tecnicamente viável. Nesse contexto, os líquidos iônicos (LI) surgiram como alternativa aos catalisadores alcalinos por eliminar a reação de saponificação, além disso, reagem tanto com AGLs quanto com triglicerídeos para formação de ésteres metílicos.

2.7. Líquidos iônicos

Líquidos iônicos (LIs) são sais líquidos a temperaturas inferiores à 100 °C, compostos unicamente por íons (MOHAMMAD FAUZI; SAIDINA AMIN, 2013). A síntese de vários compostos que se adequam a essa característica vem sendo realizada constantemente, pois a grande abrangência dessa definição pode comportar uma grande variedade de sais (RODRIGUES, 2010).

O baixo ponto de fusão dos líquidos iônicos está associado à baixa energia reticular e grande entropia gerada pela união de grandes cátions orgânicos (ou cátion contendo um grupo central inorgânico ligado a cadeias carbônicas) e ânions pouco coordenantes, isso resulta em um estado líquido termodinamicamente favorável (KROSSING *et al.*, 2006).

O estudo de líquidos iônicos para diversas aplicações tem sido intensificado devido, principalmente, as vantagens apresentadas por suas propriedades à temperatura ambiente. Algumas das propriedades que tornam os líquidos iônicos atrativos são: volatilidade baixa, podendo eliminar problemas de armazenamento e ser usado em uma larga faixa de temperatura tornando-os aplicáveis em diversos processos de síntese; alta estabilidade química e térmica; boa capacidade para dissolver uma larga faixa de materiais orgânicos e inorgânicos e são considerados “solventes ecológicos” por serem menos inflamáveis, menos explosivos, menos tóxicos e biodegradáveis (PERIC *et al.*, 2013; ÁLVAREZ, 2010). Além disso, a depender do processo, podem ser reciclados e reutilizados (VISSER; ROGERS, 2003; RENNER, 2001).

Os líquidos iônicos podem ser divididos em dois grupos, os líquidos iônicos apróticos e próticos. Os líquidos iônicos apróticos (LIAs) são aqueles onde há baixa capacidade de doar elétrons e tendem a ter grandes momentos dipolares (separação das cargas parcialmente positivas e as parcialmente negativas dentro da mesma molécula). Os líquidos iônicos próticos (LIPs) são bons doadores de elétrons e formam pontes de hidrogênio, esses LIs apresentam sítios com elétrons não compartilhados (ÁLVAREZ *et al.*, 2010a).

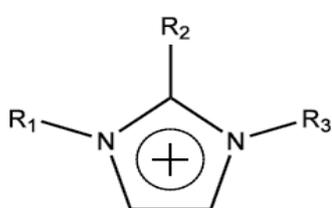
Os líquidos iônicos apróticos, considerados como LIs clássicos são os mais estudados atualmente, no entanto, são bastante caros. Os líquidos iônicos próticos são produzidos através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted (cátion com grupamento amino). Esse grupo amino torna o líquido iônico mais barato que o produzido com cátion imidazólio, além da maior facilidade na síntese e de não gerar resíduos de produção (OLIVIER-BOURBIGOU *et al.*, 2010; ÁLVAREZ *et al.*, 2010a).

Os LIAs são basicamente compostos por cátions orgânicos volumosos como o imidazólio e pirazólio com substituintes alquílicos de cadeia longa e uma larga faixa de ânions. Os LIPs são baseados em aminas substituídas como cátions, por exemplo, monoetanolamina e dietanolamina e ácidos orgânicos, tais como ácido fórmico, ácido propionico como fornecedores de ânions (PERIC *et al.*, 2013). Segundo Peric *et al.*, (2013), os líquidos iônicos próticos apresentam menor toxicidade e maior biodegradabilidade do que os líquidos iônicos apróticos.

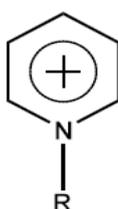
A combinação de diferentes cátions e ânions pode resultar em sais com baixos pontos de fusão, assim é possível sintetizar LIs para atenderem as características necessárias em diferentes processos. A escolha dos cátions e ânions confere aos líquidos iônicos diferentes propriedades, por isso são considerados como solventes projetados (ÁLVAREZ, 2010). A mudança do cátion afeta as propriedades físicas, como ponto de fusão, viscosidade e densidade (SEDDON *et al.*, 2002). A mudança do ânion tem efeito profundo no comportamento químico e a estabilidade do líquido iônico (DAVIS e FOX, 2003). A Figura 3 apresenta importantes famílias de cátions e ânions utilizados na produção de LIs.

Figura 3 - Importantes famílias de íons utilizados na produção de líquidos iônicos

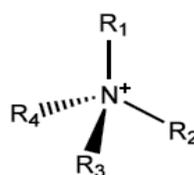
Cátions



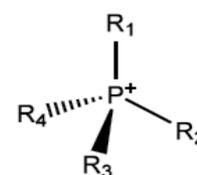
Imidazólio



Piridínio

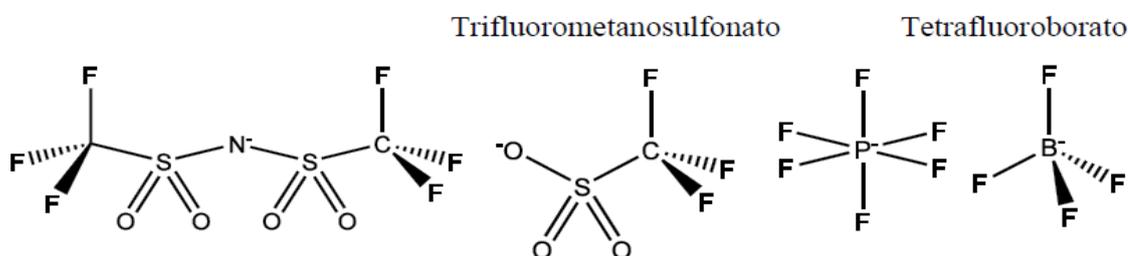


Amônio



Fosfônio

Ânions



bis(trifluorometanosulfonil)imida

Hexafluorofosfato

Outros ânions: Cl⁻, Br⁻, I⁻

Fonte: Rodrigues (2010)

2.8. Produção de biodiesel utilizando líquidos iônicos

Tanto os líquidos iônicos próticos como os apróticos podem ser utilizados na produção de biodiesel (ÁLVAREZ, 2010). A vantagem da possibilidade de selecionar cátions e ânions que compõem o LI para apresentarem imiscibilidade em determinados componentes foi utilizado em uma patente de produção de biodiesel, onde os líquidos iônicos de pirazólio

ou amônio são miscíveis nos reagentes, porém não no biodiesel gerado (SEDDON *et al.*, 2002).

A possibilidade de produzir líquidos iônicos incorporando um grupo funcional específico como parte da estrutura do cátion ou do ânion reforça a sua capacidade de interação com tipos específicos de substâncias. Por exemplo: líquidos iônicos do tipo Brønsted contendo grupos ácidos sulfônicos mostram boas atividades catalíticas para a produção de ésteres (XING *et al.*, 2005).

Diversas pesquisas foram desenvolvidas acerca da produção de biodiesel utilizando líquidos iônicos como catalisadores. A produção de biodiesel em duas etapas utilizando primeiramente líquido iônico para diminuir a quantidade de AGLs seguido por uma catálise alcalina tem sido estudada.

Elsheikh (2013) avaliou a produção de biodiesel de óleo com alto índice de acidez utilizando LIs com diferentes cátions um com o cátion imidazólio (MSBIMHSO₄) e o outro com o cátion pirazólio (MSBPHSO₄) como catalisadores, ambos com um ânion sulfonado. Variáveis como, tipo e concentração de líquido iônico, temperatura, tempo de reação e razão molar álcool/óleo foram testadas. O MSBIMHSO₄ apresentou maior conversão (97,3%) que o MSBPHSO₄ nas seguintes condições: 3,8 wt.% de catalisador; razão molar 21/1; agitação de 600 rpm; temperatura de 160 °C e 3 horas de reação. A conversão total após a catálise alcalina foi de 98,8%. Elsheikh (2013) também investigou a possibilidade de reuso do líquido iônico e concluiu que é possível reutilizá-lo por oito vezes obtendo a mesma conversão. Man *et al.* (2013), utilizou na primeira etapa da produção de biodiesel com óleo bruto de palma o LI trietilamônio hidrogenosulfato (Et₃NHSO₄). A conversão obtida foi de 82,1% quando 5,2 % de catalisador foi empregado a uma razão molar de 1/15 e temperatura de 170 °C por 3 horas. A conversão de 96,9% foi relatada após transesterificação alcalina.

Li *et al.* (2014) estudaram a aplicação de líquidos iônicos ácidos na produção de biodiesel utilizando óleo não-comestível de semente de *Camptotheca acuminata*. Diferentes LIs baseados no cátion imidazólio foram testados e o LI que apresentou maior conversão ([BSO₃HMIM]HSO₄) foram adicionados vários metais sulfatos. Para uma reação sob irradiação de microondas por 60 minutos com razão molar óleo-metanol de 1-5, 5% de catalisador e 60 °C o LI ([BSO₃HMIM]HSO₄Fe₂(SO₄)₃) apresentou uma conversão de 95,7%. Teste de reuso indica que a conversão se manteve acima dos 90% nas três primeiras reações e em torno de 72,3% após 9 reações com o mesmo catalisador.

Líquidos iônicos comerciais acrescentados de cloretos metálicos foram utilizados por GUO *et al.* (2013) na conversão de ácido oléico e de óleo de *Jatropha* em ésteres alquílicos. Uma série de LIs foram usados como catalisadores ou solventes para a síntese de éster a partir de ácido oléico e de metanol, neste caso utilizando uma razão molar óleo/metanol de 2/1, 9 mmol de catalisador, 5 horas de reação a 140°C, [BMIM][TS] foi encontrada a conversão de 93% e foi utilizado para testes com cloretos metálicos. A adição de cloretos metálicos aumentam os sítios ácidos de Lewis possibilitando a redução da temperatura e da quantidade de catalisador sendo o [BMIM][TS]-AlCl₃ apresentou maior conversão a 80 °C (91%). Na transesterificação do óleo de *Jatropha* maiores temperaturas foram necessárias e a conversão máxima alcançada foi de 92,5% de ésteres utilizando o [BMIM][TS]-ZnCl₂.

Mohammad Fauzi, Amin e Mat (2014) avaliaram a esterificação de ácidos graxos utilizando um líquido iônico com o cátion 1-Butil-3-metilimidazólio e com o ânion sulfato de hidrogênio. A significância das variáveis e da interação entre as variáveis do processo foram estudadas através da metodologia de superfície de resposta (RSM). O processo foi otimizado utilizando RSM e as melhores condições encontradas foram 0,06 mol de catalisador, razão molar de 1/9, temperatura de 87 °C por 5,2 horas para uma conversão máxima de 81,8 % de ácido oléico em ésteres metílicos.

Óleos residuais de fritura foram utilizados para a produção de biodiesel utilizando líquidos iônicos. Han *et al.* (2009) aplicaram um LI com características de ácido de Brønsted e contendo um grupo ácido sulfônico para a transformação de óleo residual em ésteres metílicos. A conversão máxima alcançada foi de 93,5% com razão molar metanol/óleo/líquido iônico de 12/1/0,06 a 170 °C por 4 horas.

A maioria das pesquisas utilizaram LIs com características ácidas para produção de biodiesel, no entanto altas temperaturas e longos tempos de reação se mostraram necessárias. Fan *et al.* (2013) avaliaram a aplicação de três líquidos iônicos com características alcalinas na produção de biodiesel a partir de óleo refinado de soja. O hidróxido de colina apresentou maior conversão (95%) nas condições operacionais: razão molar óleo/metanol 1/12, concentração de catalisador 4%, 60 °C e 2,5 horas. A recuperação e reutilização do catalisador foram estudadas e verificou-se que a produtividade reduziu de 95% para 82,5% após 4 reações com o mesmo catalisador.

Um LI alcalino baseado no cátion imidazólio foi utilizado por Luo *et al.* (2013) para transesterificação de óleos de soja, canola e girassol. A produção de biodiesel com o LI [Bmim]Im apresentou conversão máxima de 95% em 1 hora de reação a 60°C, com razão

molar óleo/metanol de 1/6 e com 6% de catalisador. O catalisador foi recuperado e reutilizado mantendo a produtividade em torno de 95% mesmo após 6 reações com o mesmo catalisador.

Na produção de biodiesel por catálise enzimática o líquido iônico não dissolve as enzimas cataliticamente ativas, mantendo-as suspensas e isso evita a desativação. As reações biocatalíticas em líquidos iônicos, quando comparadas com reações em solventes orgânicos tradicionais, apresentam vantagens como, seletividade mais elevada; maiores velocidades e maior estabilidade (GAMBA, 2009). Gamba (2009) avaliou a produção de biodiesel com óleo de soja, utilizando lipase suspensa em líquido iônico ($\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$) e etanol, obtendo uma conversão de 90% em 8 horas de reação a 30 °C.

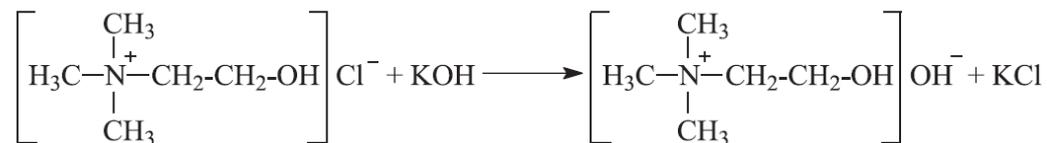
2.8.1. Hidróxido de (2-hidroxietyl trimetilamônio)

Líquidos iônicos baseados no cátion Colina (2-hidroxietyl-trimetilamônio) têm ganhado bastante atenção nos últimos anos, devido principalmente a suas características de biocompatibilidade e potencial para diversas aplicações industriais, como por exemplo, a utilização como surfactante catiônico quando possui uma ou duas cadeias aquiladas longas (8 ou mais átomos de carbono) (SOROMENHO, 2011). Couling *et al.* (2006) estudaram a toxicidade de líquidos iônicos baseados em cátions de imidazólio, piridínio e amônio quaternário com o crustáceo dáfnia (*Daphnia Magna*) e verificaram que os líquidos iônicos contendo o cátion amônio quaternário são relativamente não tóxicos, sendo observado a seguinte ordem de toxicidade: imidazólio com cadeias alquílicas longas > imidazólio com cadeias alquílicas curtas > piridínio > amônio quaternário.

O cloreto de colina ($\text{C}_1\text{Ch}(\text{Cl})$) é sal orgânico com alto ponto de fusão (298-304 °C) solúvel em água e em etanol e um importante nutriente que compõe o complexo de vitamina B. O alto ponto de fusão dificulta a utilização do cloreto de colina como líquido iônico em diversos processos, sendo o ($\text{C}_1\text{Ch}(\text{Cl})$) geralmente utilizado como material de partida para produção de outros LIs. Líquidos iônicos com o cátion colina são mais biocompatíveis, pois a presença do grupo hidroxila no cátion aumenta a biodegradabilidade desse composto (LOPES *et al.*, 2013).

A produção de hidróxido de colina ($\text{C}_1\text{Ch}(\text{OH})$) a partir do cloreto de colina, e a sua utilização como catalisador na produção de biodiesel a partir óleo refinado de soja foi relatada por Fan *et al.* (2013). A Figura 4 apresenta a reação do ($\text{C}_1\text{Ch}(\text{Cl})$) com hidróxido de potássio para gerar hidróxido de colina ($\text{C}_1\text{Ch}(\text{OH})$).

Figura 4 – Produção do hidróxido de colina (C₁Ch)(OH)



Fonte: Fan *et al.* (2013).

O hidróxido de colina é geralmente utilizado como líquido iônico intermediário para produção de outros líquidos iônicos (SOROMENHO, 2011). Dados referentes à caracterização e utilização do (C₁Ch)(OH) são escassos na literatura.

2.9. Recuperação do hidróxido de colina

Duas das principais vantagens da utilização de LIs é a possibilidade de recuperá-los e reutilizá-los no processo. Na produção de biodiesel, o hidróxido de colina (C₁Ch)(OH) se distribui preferencialmente na fase rica em glicerina por apresentar características polares. Segundo Fan *et al.*, (2013), a recuperação do hidróxido de colina presente na glicerina oriunda da produção de biodiesel pode ser efetuada por extração líquida usando como solvente uma mistura de água e n-butanol, as proporções dessa mistura não foram mencionadas. Portanto, o estudo do equilíbrio líquido-líquido dos componentes envolvidos na recuperação do hidróxido de colina (C₁Ch)(OH) é importante para avaliar a solubilidades dos componentes e a possibilidade de extração.

2.9.1 Equilíbrio líquido-líquido (ELL)

Alguns pares de líquidos puros, quando misturados a certas temperaturas e pressões em proporções apropriadas, formam duas fases líquidas com composições diferentes. Isto ocorre devido ao fato de o estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico (SMITH *et al.*, 2007). Quando as fases formadas atingem o equilíbrio, ocorre o equilíbrio líquido-líquido (ELL). As composições de cada fase em equilíbrio são dados importantes na elaboração de projetos de extração líquido-líquido. A extração por solvente leva em consideração a solubilidade parcial de líquidos.

O equilíbrio termodinâmico é conceituado como uma condição estacionária com ausência de qualquer tendência a modificações em uma escala macroscópica (SMITH *et al.* 2007). A condição de equilíbrio apresenta igualdade de todos os potenciais que possam causar mudanças e é buscada por todos os sistemas.

Os principais critérios de equilíbrio estão em termos dos quatro potenciais termodinâmicos extensivos: energia interna (U), entalpia (H), energia livre de Helmholtz (A) e energia livre de Gibbs (G). No entanto, devido à facilidade de mensurar quantidades intensivas como temperatura (T) e pressão (P) o mais utilizado nos cálculos de equilíbrio é a energia livre de Gibbs (PRAUSNITZ *et al.*, 1986). Na condição de temperatura e pressão constantes e uniformes todos os processos tendem a provocar a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Logo,

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (2.1)$$

O estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado quando os equilíbrios térmico, mecânico e químico forem atendidos.

$$\text{Equilíbrio Térmico:} \quad T_i^\alpha = T_i^\beta = \dots T_i^\pi \quad (2.2a)$$

$$\text{Equilíbrio Mecânico:} \quad P_i^\alpha = P_i^\beta = \dots P_i^\pi \quad (2.2b)$$

$$\text{Equilíbrio Químico:} \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\pi \quad (2.2c)$$

onde i representa os componentes e α, β, \dots e π representam as fases em equilíbrio

As Equações 2.2a, 2.2b e 2.2c indicam que em uma dada condição de temperatura (T) e pressão (P), o potencial químico (μ) de um determinado componente numa fase deve ser igual ao potencial deste mesmo componente em quaisquer das demais fases presentes.

O potencial químico (μ_i) é a força responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio. Com o conceito de fugacidade introduzido por Lewis foi possível relacionar o potencial químico à grandezas mensuráveis como pressão, temperatura e composição (SMITH *et al.*, 2007). A igualdade entre os potenciais químicos utilizada para o cálculo de equilíbrio pode ser expressa através da igualdade de fugacidades para cada componente em cada fase, como se segue:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots f_i^\pi \quad (2.3)$$

Introduzindo o coeficiente de atividade a eq. (2.3), torna-se:

$$(\gamma_i x_i f_i^0)^\alpha = (\gamma_i x_i f_i^0)^\beta \quad (2.4)$$

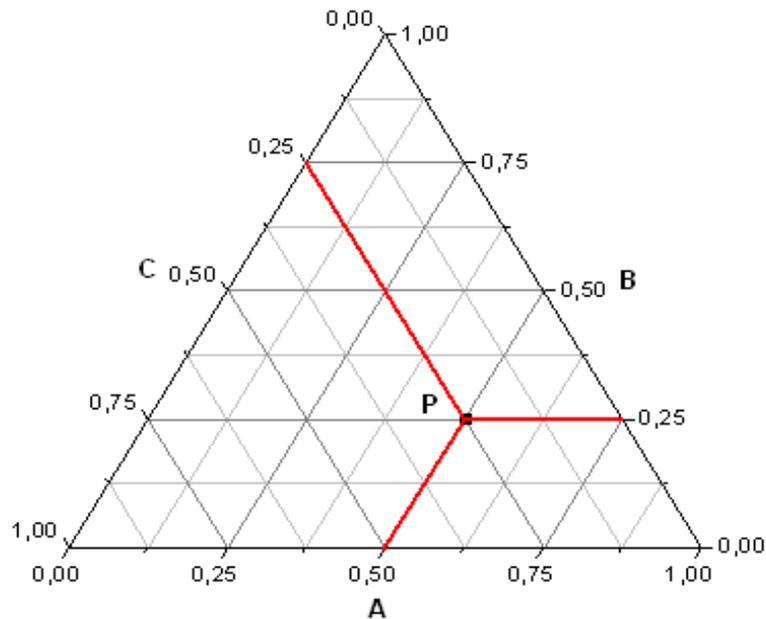
onde f_i^0 é o coeficiente de fugacidade no estado padrão.

O coeficiente de atividade é utilizado para medir o afastamento de uma solução do comportamento ideal, e está diretamente relacionado com a disposição das moléculas na solução e com a formação ou quebra de ligações ocorridas durante o processo de mistura de componentes puros, o que determina as interações moleculares (SMITH *et al.*, 2007). O componente puro, na temperatura e pressão do sistema é considerado o estado padrão. Como todas as fases são líquidas, o mesmo estado de referência é usado. Logo, para duas fases líquidas, a equação (2.4) transforma-se em:

$$(\gamma_i x_i)^\alpha = (\gamma_i x_i)^\beta \quad (2.5)$$

A representação gráfica dos dados das composições de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários é geralmente feita através de diagramas triangulares. Na Figura 5 os vértices do triângulo representam os componentes puros e os lados as misturas binárias. O ponto P no interior do triângulo indica as composições de uma mistura ternária, podendo ser a composição global de uma mistura homogênea ou heterogênea (ELIOT *et al.*, 1998). A variação na composição da mistura é representada pelo movimento ao longo da linha que liga o ponto ao vértice correspondente ao componente.

Figura 5 - Diagrama Ternário



Fonte: Eliot *et al.*, 1998.

2.10. Propriedades termodinâmicas

A viscosidade é um parâmetro usado para descrever as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, a resistência ao escoamento. Nos líquidos, a viscosidade geralmente diminui com o aumento da temperatura. Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química ou a composição do líquido e a temperatura (BIRD; LIGHTFOOT, 2002).

Líquidos iônicos possuem elevada viscosidade fato que dificulta a aplicação dessas substâncias em diversos processos (SOROMENHO, 2011). Dados de viscosidade para líquidos iônicos são escassos na literatura. A viscosidade do biodiesel depende do comprimento da cadeia carbônica e do grau de saturação (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). Essa propriedade influencia no processo de queima na câmara de combustão do motor. Baixa viscosidade pode provocar a fuga de combustível no sistema, enquanto alta viscosidade provoca a atomização do combustível e combustão incompleta que aumenta os depósitos de motor sendo necessária mais energia para bombear o combustível (ALPTEKIN; CANAKCI, 2009). A faixa de viscosidade do biodiesel permitida pela Resolução nº 45 de 2014

estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é de 3,0 a 6,0 mm²/s.

A densidade é uma propriedade necessária para o dimensionamento de equipamentos e está diretamente relacionada com características de desempenho de combustíveis, tais como o número de cetano e capacidade calorífica (ALPTEKIN; CANAKCI, 2009). Da mesma forma que a viscosidade a densidade decresce com o aumento da temperatura. Líquidos iônicos geralmente possuem densidade maior que a densidade da água e a estrutura do cátion influencia diretamente nessa propriedade (SOROMENHO, 2011). A densidade do biodiesel depende da sua estrutura molecular, ou seja, quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster metílico, maior será a densidade; no entanto, o oposto ocorre para maiores graus de insaturações presentes na molécula (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). A faixa de densidade especificada pela ANP é de 850 a 900 kg/m³.

A velocidade do som é uma propriedade importante para análise termodinâmica de fluxo de processos e possibilita o cálculo de outras propriedades como compressibilidade isotérmica/isentrópica, capacidade calorífica isobárica/isocórica e coeficiente de expansão térmica isobárica. Além disso, possibilita uma melhor compreensão das interações intermoleculares e é uma propriedade facilmente mensurada o que facilita o seu uso no controle de processos industriais. Velocidade do som é uma importante propriedade termodinâmica de um combustível está diretamente relacionada a injeção de combustível e emissões de Nox em motores diesel (GARDAS *et al.*, 2008). Dados de velocidade do som para líquidos iônicos e biodiesel são escassos na literatura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados nesse trabalho, bem como os fabricantes e pureza são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Características dos Reagentes

Materiais	Fabricante	Pureza (%)
Ácido Sulfúrico	Synth	95-98
Álcool Etílico	Synth	>99,5
Álcool Butílico	Synth	>99,4
Álcool Metílico	Synth	>99,5
Cloreto de Colina	Sigma	≥98
Hidróxido de Sódio	Vetec	>97
Hidróxido de Potássio	Vetec	>85
Hexano (Grau HPLC)	Vetec	>65
Glicerina	Vetec	99,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1 Coleta e caracterização do óleo residual de fritura

O óleo residual de fritura (mistura de óleos e gorduras vegetais residuais) utilizado para avaliação da produção de biodiesel com hidróxido de colina foi coletado em restaurantes e pastelarias localizadas em diferentes bairros da cidade de Fortaleza, Ceará. O pré-tratamento do óleo residual foi realizado em apenas uma etapa de filtração a vácuo para remoção de resíduos sólidos.

A resolução da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014 estabelece parâmetros para especificação do biodiesel, como mostrado na Tabela 2, os quais devem ser atendidos para a comercialização do biodiesel. Para realizar uma comparação entre as características do óleo e do biodiesel os

parâmetros densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez do óleo residual de fritura foram analisados de acordo com os padrões da resolução nº 45.

Tabela 2 - Parâmetros para especificação do biodiesel estabelecidos pela ANP

Parâmetros	Unidades	Limite
Densidade a 20 °C	(g/cm ³)	0,85 – 0,9
Viscosidade a 40 °C	(mm ² /s)	3,0 – 6,0
Índice de Acidez	(mg KOH/g)	0,5
Teor de Ésteres	(% massa)	96,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição do óleo foi analisada por cromatografia gasosa, para isso o óleo foi convertido em ésteres metílicos por reação de esterificação usando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador, seguida por reação de transesterificação catalisada por hidróxido de sódio (NaOH) em condições operacionais que proporcionam máximas conversões, como mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições operacionais – esterificação e transesterificação do óleo residual de fritura

Parâmetros	Esterificação	Transesterificação
Catalisador	NaOH	H ₂ SO ₄
Concentração de catalisador (%)*	1	1,5
Razão molar óleo/metanol	1/6	1/12
Temperatura (°C)	60	60
Tempo de reação (h)	3	3

*(%) Baseado na massa de óleo

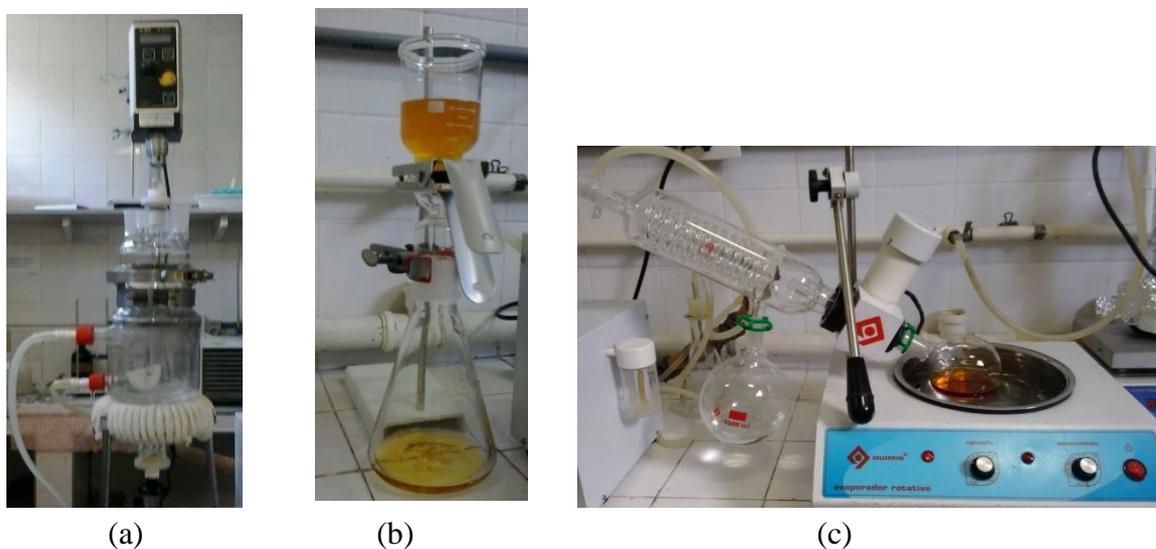
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Produção do hidróxido de colina

O hidróxido de (2-hidroxi-etil)-trimetilamônio (C₁Ch)(OH) foi produzido através da reação de cloreto de (2-hidroxi-etil)-trimetilamônio (C₁Ch)(Cl) com hidróxido de potássio (KOH). Quantidades equimolares dos reagentes foram diluídas separadamente em álcool etílico e adicionadas em um reator de vidro com 1 L de volume, equipado com agitador

mecânico e conectado a um banho termostático. A mistura foi agitada a 600 rpm e mantida a 60 °C por 24 horas. A remoção do KCl formado foi realizada por filtração à vácuo utilizando um filtro Millipore e uma membrana com 0,22 µm de porosidade à temperatura ambiente. Após a etapa de remoção do KCl, a mistura foi submetida a processo de evaporação a vácuo a 60 °C por 12 horas utilizando evaporador rotativo da marca QUIMIS modelo Q344B2. O aparato experimental para a produção do (C₁Ch)(OH) é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Aparato experimental utilizado na produção de hidróxido de colina: (a) Reator; (b) Sistema de filtração; (c) evaporador rotativo.



Fonte: elaborado pelo autor.

O hidróxido de colina foi analisado por espectroscopia de ressonância magnética (RMN) utilizando um espectrômetro Bruker modelo Avance DRX-500, com solvente deuterado D₂O a 400 MHz a 298 K. Dados de parâmetros para caracterização do LI (C₁Ch)(OH) são escassos na literatura, portanto algumas de suas propriedades termodinâmicas foram determinadas, como: densidade, velocidade do som e viscosidade.

3.2.3 Planejamento experimental para otimização da produção de biodiesel utilizando (C₁Ch)(OH) como catalisador

A avaliação da influência de uma ou mais variáveis na resposta de um processo, a escolha da melhor condição operacional e a identificação/resolução de problemas referentes ao desenvolvimento e otimização do processo tornam-se mais eficientes quando é realizado

um planejamento estatístico (planejamento experimental). Essa metodologia permite uma análise experimental mais completa, explorando todo o espaço experimental, usando um número menor de ensaios (LIMA, 2010).

Outras duas técnicas podem ser utilizadas para avaliação experimental de um processo, o método tradicional e o método conhecido como “one-at-a-time”, ou seja, uma variável por vez. O método tradicional consiste na investigação de todas as combinações até a obtenção da solução final. Esse tipo de análise explora todo o espaço experimental, porém torna-se muito oneroso por necessitar de um grande número de experimentos. No método “one-at-a-time” uma variável é analisada em diferentes condições enquanto as demais são fixadas, não avalia a interação entre as variáveis. Assim, esse método pode ser ineficiente e não encontrar uma solução adequada (RODRIGUES, 2009). A produção de biodiesel com $(C_1Ch)(OH)$ como catalisador utilizando óleo refinado de soja foi investigado por Fan *et al.* (2013) através do método “one-at-a-time”.

Nesta pesquisa, a influência das variáveis independentes foi analisada através do planejamento fatorial completo²³ com três níveis e três fatores. O planejamento do tipo DCC (Delineamento Composto Central) foi realizado utilizando o software STATISTICA (versão 10.0). As variáveis avaliadas no planejamento experimental: razão molar óleo/álcool; concentração de catalisador $(C_1Ch)(OH)$ e temperatura foram selecionadas pela grande possibilidade de influenciarem na produção de biodiesel.

A variável de resposta ou dependente foi a conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos após a transesterificação com hidróxido de colina. A Tabela 4 apresenta os níveis e os fatores do planejamento e a Tabela 5 mostra o número de experimentos realizados, assim como as condições de cada ensaio. A concentração de catalisador foi baseada na massa de óleo para todos os ensaios.

Tabela 4 - Fatores e níveis do planejamento fatorial

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Concentração de catalisador (%)*	2	4	6
Razão molar Óleo/metanol	1/3	1/9	1/15
Temperatura (°C)	40	60	80

*% m/m Baseado na massa de óleo

Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha dos valores referentes às variáveis do ponto central, baseou-se nas melhores condições obtidas para transesterificação metílica de óleo com baixa acidez utilizando o $(C_1Ch)(OH)$ como catalisador apresentadas por Fan *et al.* (2013). Os valores dos níveis -1 e +1 para a temperatura justificam-se pela viabilidade da aplicação industrial. Os níveis de concentração de catalisador foram determinados fazendo variações para mais e para menos do ponto central, visando a utilização da menor quantidade de catalisador possível.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial a três níveis e três variáveis para a reação de transesterificação de óleo residual de fritura com hidróxido de colina

Ensaio	Catalisador (%)*	Razão Molar	Temperatura (°C)
1	2,0	1/3	40,0
2	2,0	1/3	80,0
3	2,0	1/15	40,0
4	2,0	1/15	80,0
5	6,0	1/3	40,0
6	6,0	1/3	80,0
7	6,0	1/15	40,0
8	6,0	1/15	80,0
9	2,0	1/9	60,0
10	6,0	1/9	60,0
11	4,0	1/3	60,0
12	4,0	1/15	60,0
13	4,0	1/9	40,0
14	4,0	1/9	80,0
15	4,0	1/9	60,0
16	4,0	1/9	60,0
17	4,0	1/9	60,0

*% m/m Baseado na massa de óleo

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.4 Reações de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas em um reator de vidro com capacidade para 500 mL equipado com agitador mecânico e conectado a um banho

termostático. O catalisador foi previamente dissolvido no álcool metílico e depois a mistura foi adicionada ao óleo residual de fritura.

As condições de reação como: concentração de catalisador, razão molar óleo/metanol e temperatura variaram de acordo com o planejamento experimental. Testes preliminares e dados da literatura indicaram maiores conversões sob agitação de 600 rpm, portanto essa agitação foi utilizada para todas as reações. Segundo Fan *et al.* (2013) o tempo necessário para atingir uma produtividade de 95% na produção de ésteres metílicos a partir de óleo refinado de soja, utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador foi de 2,5 horas. Considerando a maior acidez e maior quantidade de impurezas do óleo utilizado nesse trabalho um maior tempo de reação foi empregado, o qual corresponde a um período de reação de 3 horas. Amostras foram coletadas ao longo da reação no intuito de avaliar a cinética conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos. Nos tempos determinados: 30 minutos, 1 hora e 2 horas, amostras foram retiradas e colocadas em água com gelo no intuito de parar a reação. Após a decantação da glicerina, água milli-Q foi adicionada a cada amostra. Esse procedimento foi repetido por duas vezes para remoção do catalisador residual, excesso de álcool e outras impurezas. No tempo de 3 horas todo o produto reacional foi transferido para um funil de decantação e após a remoção da glicerina foram realizadas diversas lavagens com água. A desumidificação foi realizada por aquecimento até 110 °C.

3.2.5 *Análise da conversão*

A análise de conversão e a quantificação dos ésteres metílicos foram realizadas por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo CG Thermos Ultra, equipado com um detector de ionização de chama (FID). Uma coluna de sílica fundida com filme de polietileno glicol de 0,25 µm de espessura, 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interior foi utilizada. As condições operacionais da análise cromatográfica são mostradas na Tabela 6. Os picos referentes aos ésteres metílicos foram identificados com base na comparação dos tempos de retenção de cada pico com os tempos de retenção do padrão. A amostra padrão da marca Supelco, contendo uma larga faixa de ésteres metílicos (C8:0 – C22:0), foi diluída em hexano e analisada nas mesmas condições das amostras.

Tabela 6 - Condições de operação do cromatógrafo gasoso

Parâmetros	Valores
Temperatura do injetor	230 °C
Temperatura do detector	250 °C
Temperatura inicial do forno	50 °C
Temperatura final do forno	230 °C
Vazão de split	60 mL/min
Gás de arraste	Nitrogênio

Fonte: Elaborado pelo autor.

As conversões foram calculadas com base na área do pico de referência, oleato de metila, como mostrado na equação (3.1). O cálculo dos teores de cada metil éster foi determinado através da razão entre as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma.

$$\text{Conversão} = (A_a/A_r) * 100 \quad (3.1)$$

onde, A_a significa a área do pico referente ao oleato de metila da amostra e A_r é a área do pico do padrão oleato de metila.

3.2.6 *Índice de acidez*

O método oficial Cd 3d-63 sugerido pela American Oil Chemists Society (AOCS) foi utilizado para quantificar o índice de acidez (I.A), parâmetro que determina a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas necessário para neutralizar um grama de óleo.

3.2.7 *Propriedades termodinâmicas*

Os dados de densidade e de velocidade do som foram determinados através de um densímetro, modelo DSA 5000 Anton Paar, equipado com uma célula de densidade e uma de velocidade do som, ambas com controlador de temperatura. O equipamento apresenta incertezas nas medições de $1,0 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ para a densidade e 0,1m/s para a velocidade do som.

Os dados de viscosidade foram determinados por meio de um viscosímetro, modelo SVM 3000 Anton Paar com capacidade para medir viscosidades entre 0,2 a 10000 mPa.s e densidades de 0,65 a 2 g/cm³ em temperaturas de 0 a 120 °C. A incerteza é estimada em 0,35 % para a viscosidade e de $\pm 0,02$ K para a temperatura.

3.2.8 Estudos de ELL para recuperação do LI

Segundo Fan *et al.* 2013 o hidróxido de colina pode ser removido da glicerina oriunda da produção de biodiesel por meio de um extração líquida utilizando como agente extrator uma mistura de água e n-butanol, na qual a glicerina se distribui em maior quantidade na fase água e o hidróxido de colina na fase butanol.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido dos componentes envolvidos na recuperação do (C₁Ch)(OH) é fundamental para avaliar a solubilidade e a distribuição da glicerina e do hidróxido de colina em cada fase. Além disso, as condições de extração como concentrações dos solventes na mistura extratora podem ser selecionadas a partir dos dados de equilíbrio.

Para avaliar a solubilidade da glicerina e do (C₁Ch)(OH) nos solventes n-butanol e água foi realizado o estudo do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas Glicerina + n-Butanol + Água a 30 °C e (C₁Ch)(OH) + n-Butanol + Água a 30 °C. A densimetria foi adotada como técnica de quantificação das composições das fases em equilíbrio, esse método correlaciona medidas de densidade com as composições, através de uma equação polinomial de segundo grau.

A solubilidade dos sistemas foi avaliada através da curva binodal construída por meio de titulação. A uma mistura binária de composição conhecida foi adicionado um terceiro componente até que o ponto de turbidez fosse visualizado, permanecendo sob agitação contínua por 1 minuto. Em seguida uma amostra de 5 mL foi retirada para análise de densidade. Curvas de calibração foram construídas com os dados de densidade para diferentes composições de misturas ternárias da curva binodal. Os parâmetros da equação polinomial obtidos com os ajustes das curvas de calibração e os dados de densidade de cada fase em equilíbrio foram utilizados para quantificação de cada componente em cada fase.

As células de equilíbrio líquido-líquido, utilizadas para determinação dos dados experimentais de equilíbrio seguem especificações de Stragevitch (1997), são feitas de vidro

Pyrex, possuem aberturas laterais localizadas na parte superior e inferior que servem como coletores de amostras e possuem encamisamento para a circulação da água proveniente do banho termostático.

Os componentes da mistura ternária foram pesados diretamente na célula de equilíbrio com o auxílio de uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AY-220, com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$. O volume de cada célula foi completamente preenchido para evitar formação de fase vapor. Os conectores foram vedados com septos de borracha e a célula conectada a um banho termostático da Tecnal, modelo TE-184, que manteve o sistema à temperatura constante. A mistura foi vigorosamente agitada por três horas, em um agitador magnético da Tecnal, modelo TE-0851 com auxílio de uma barra magnética revestida de Teflon, para homogeneização do sistema. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por quatorze horas, no intuito de garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido.

A formação de duas fases lípidas com interface bem definida foi observada. Uma amostra de 5 mL foi cuidadosamente coletada de cada fase e a densidade foi analisada. O aparato experimental utilizado para a determinação do equilíbrio líquido-líquido está mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Aparato experimental para determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido



Fonte: Elaborado pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos materiais

4.4.1 Óleo residual de fritura

A Tabela 7 apresenta os valores de densidade, viscosidade, velocidade do som e índice de acidez determinados para o óleo residual de fritura.

Tabela 7 – Propriedades do óleo residual de fritura

Parâmetros	Valores
Densidade a 20 °C	0,92508 (g/cm ³)
Viscosidade a 40 °C	51,247 (mm ² .s)
Velocidade do som a 20 °C	1472,96 (m/s)
Índice de acidez	4,01 (mg KOH/g)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez são usados como parâmetros para caracterização do biodiesel (Resolução n° 45, ANP), portanto esses dados foram obtidos para efeitos comparativos com o biodiesel produzido a partir do óleo residual. A Tabela 8 mostra o percentual de cada ácido graxo presente no óleo.

Tabela 8 - Percentuais dos ácidos graxos na composição química do óleo de fritura

Ácido graxo	Tempo de retenção (min)	Porcentagem (%)
Ácido Mirístico - C14:0	11,453	0,37
Ácido Palmítico - C16:0	13,010	20,42
Ácido Esteárico - C18:0	14,868	6,87
Ácido Oléico - C18:1	15,108	30,39
Ácido Linoléico - C18:2	15,607	37,61
Ácido Linolênico - C18:3	16,183	3,66
Outros - Não identificados	16,712 - 16,992	0,68

Fonte: Elaborado pelo autor.

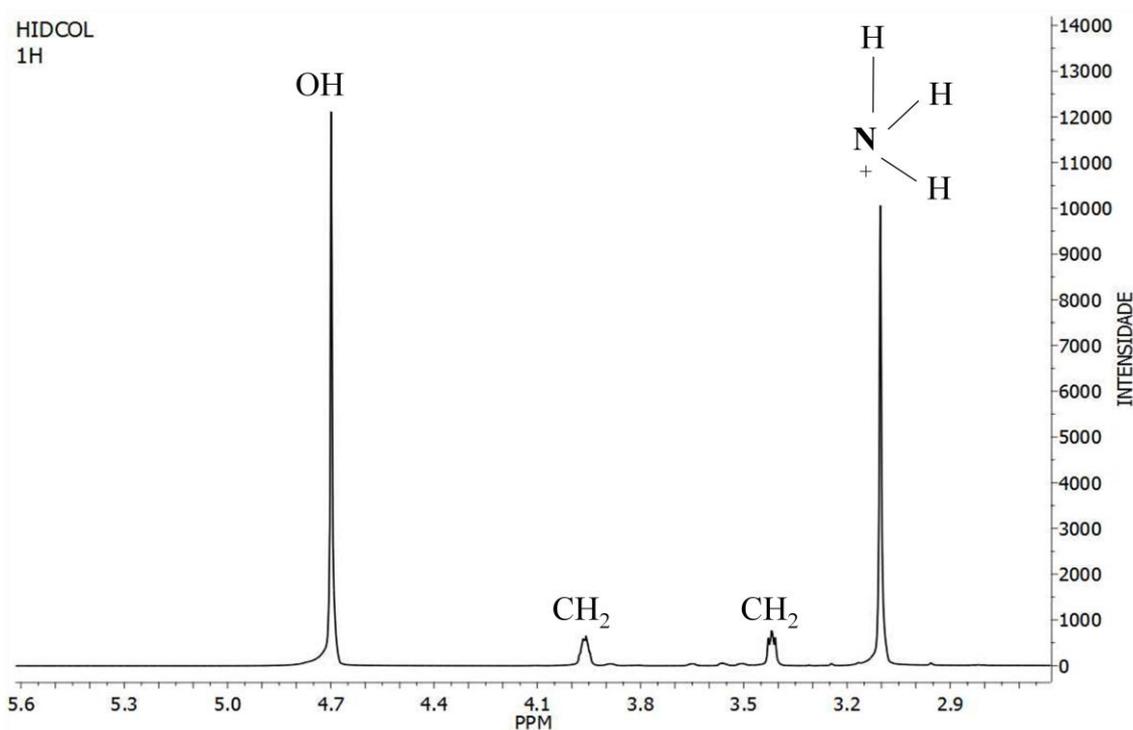
A composição de ácidos graxos presentes no óleo residual foi quantificada por meio da conversão do óleo de fritura em ésteres metílicos e posterior análise de cromatografia

gasosa. Observou-se que os ácidos palmítico (C16:0), oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) correspondem a mais de 88% da composição do óleo residual de fritura.

4.4.2 Hidróxido de colina

O hidróxido de (2-hidroxi-etil)-trimetilamônio produzido foi analisado por espectroscopia de ressonância magnética baseada na identificação de prótons de hidrogênio. A Figura 8 mostra o espectro de ^1H RMN obtido para o (C1Ch)(OH).

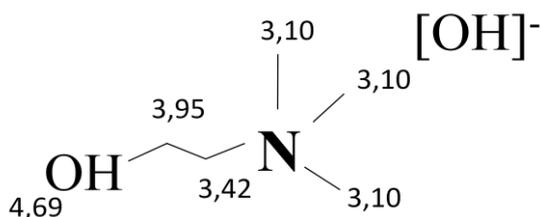
Figura 8 - Espectro de ^1H RMN para o hidróxido de colina



Fonte: elaborado pelo autor.

No espectro de ^1H RMN em D_2O , verificou-se a presença de um singlete em 3,10 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metílicos ligados ao átomo de nitrogênio, dois tripletos em δ 3,42 e 3,95 relacionados aos hidrogênios dos grupos metilênicos da cadeia carbônica e um singlete em 4,69 ppm correspondente ao hidrogênio da hidroxila, conforme mostrado na Figura 9, a qual apresenta as atribuições dos desvios químicos.

Figura 9 - Atribuição dos desvios químicos obtidos na análise de H^1 RMN do (C1Ch)(OH)



Fonte: elaborado pelo autor.

As propriedades termodinâmicas densidade, viscosidade e velocidade do som a pressão atmosférica do líquido iônico hidróxido de colina (C1Ch)(OH) foram determinadas para a diferentes temperaturas, como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas do hidróxido de (2-hidroxietyl)-trimetilamônio (C1Ch)(OH)

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Velocidade do som (m/s)	Viscosidade (mPa.s)
20	1,00652	1765,01	392,71
30	1,00034	1730,68	198,03
40	0,99415	1699,95	108,80
50	0,98794	1669,96	64,206
60	0,98124	1639,37	40,107

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos seguem o comportamento esperado, a densidade, viscosidade e a velocidade do som decrescem com o aumento da temperatura. A alta viscosidade do hidróxido de colina pode ser atribuída ao tamanho do cátion e a fortes interações intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio. Ocorre uma redução considerável na viscosidade do hidróxido de colina com o aumento de temperatura o que pode ser justificada pela redução das interações moleculares entre o cátion e o ânion dado pelo afastamento molecular o que está em concordância com a teoria de Ering (BIRD; LIGHTFOOT, 2002).

4.2. Planejamento experimental para produção de biodiesel com (C1Ch)(OH)

A Tabela 10 mostra as respostas de conversão obtidas para os ensaios do planejamento experimental 3^3 com triplicata no ponto central para a produção de biodiesel com óleo residual de fritura utilizando hidróxido de colina como catalisador.

Os ensaios 7, 8 e 12 apresentaram conversões próximas a 100%, as condições operacionais empregadas nas reações com maior conversão foram razão molar óleo/metanol de 1/15, concentração de catalisador 4% e 6 % e temperatura de 40 °C, 60 °C e 80 °C. O que indica a independência do processo de produção de biodiesel com óleo residual e (C1Ch)(OH) com relação à temperatura.

Tabela 10 - Resultado do planejamento fatorial para a produção de ésteres metílicos com óleo residual de fritura utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador em 3 horas de reação

Ensaio	Catalisador (%)*	Razão Molar Óleo/Álcool	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	2,0	1/3	40,0	17,3
2	2,0	1/3	80,0	18,7
3	2,0	1/15	40,0	37,1
4	2,0	1/15	80,0	35,3
5	6,0	1/3	40,0	77,1
6	6,0	1/3	80,0	93,2
7	6,0	1/15	40,0	97,1
8	6,0	1/15	80,0	99,2
9	2,0	1/9	60,0	56,1
10	6,0	1/9	60,0	92,9
11	4,0	1/3	60,0	72,1
12	4,0	1/15	60,0	99,1
13	4,0	1/9	40,0	87,8
14	4,0	1/9	80,0	88,9
15	4,0	1/9	60,0	87,6
16	4,0	1/9	60,0	85,7
17	4,0	1/9	60,0	87,7

*% m/m Baseado na massa de óleo

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes dos efeitos de cada variável independente e das suas interações na conversão de óleo residual em ésteres metílicos com o hidróxido de colina como catalisador são apresentados na Tabela 11. Os valores estimados se referem à influência que essas variáveis exercem sobre a conversão a um nível de significância de 95%. A análise do valor de probabilidade (p) mostrou que as variáveis concentração de catalisador (linear e quadrático) e razão molar óleo/álcool (linear) são estatisticamente significantes na produção de biodiesel.

Tabela 11- Análises dos fatores de perturbação das variáveis independentes: concentração de catalisador (C), razão molar (RM) e temperatura (T) sobre a conversão

Variáveis	Efeitos	Erro Padrão	p
C*	59,0000	5,1182	0,00001
C ² *	-36,8901	9,8881	0,00735
RM*	17,8800	5,1182	0,01008
RM ² *	-14,6901	9,8881	0,18097
T*	3,7800	5,1182	0,48421
T ² *	-9,1901	9,8881	0,38361
C x RM*	-2,6000	5,7223	0,66333
C x T*	4,6500	5,7223	0,44320
RM x T*	-4,3000	5,7223	0,47689

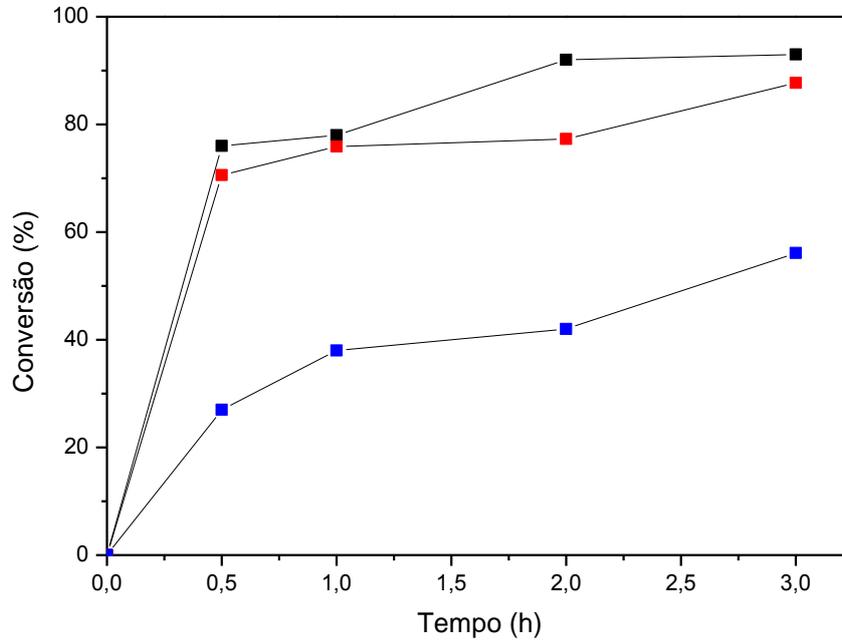
*significância de 95%

Fonte: Elaborado pelo autor.

A concentração de catalisador foi a variável que mais influenciou na conversão por apresentar menor valor de p. A variação de temperatura, o termo linear referente à razão molar e a interação entre as variáveis não apresentaram influência significativa na conversão para nível de significância avaliado.

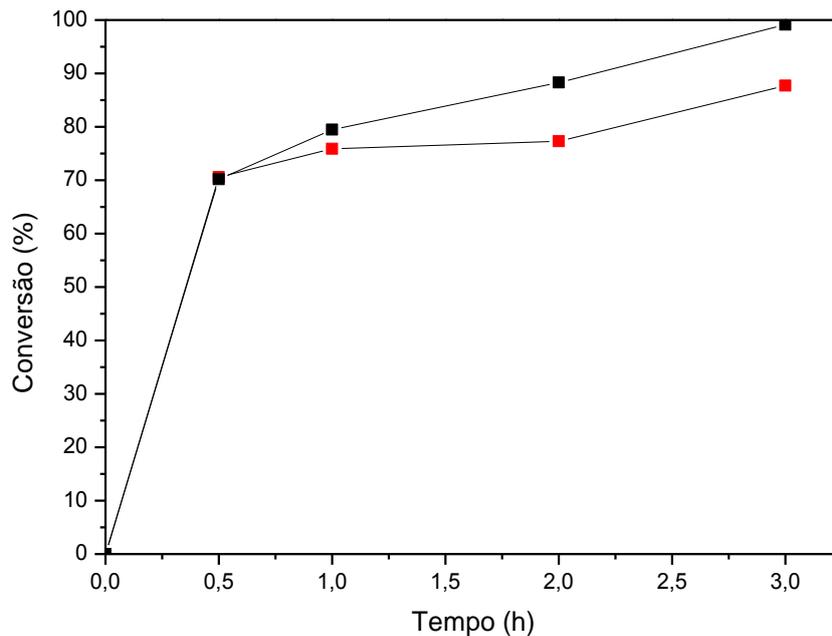
O efeito positivo no termo linear da concentração de catalisador mostrou que maiores conversões são obtidas para maiores concentrações de hidróxido de colina. O efeito negativo no termo quadrático da concentração de catalisador indicou que o efeito dessa variável é maior para menores concentrações e que essa variável apresenta um ponto máximo. A Figura 10 apresenta dados de conversão em função do tempo para reações de transesterificação com diferentes concentrações de catalisador.

Figura 10 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador. Condições: razão molar de 1/9; 60 °C; 6 % (■), 4 % (■) e 2 % (■) de catalisador



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador. Condições: 4% de catalisador, 60 °C e razão molar de 1/15 (■) e 1/9 (■)



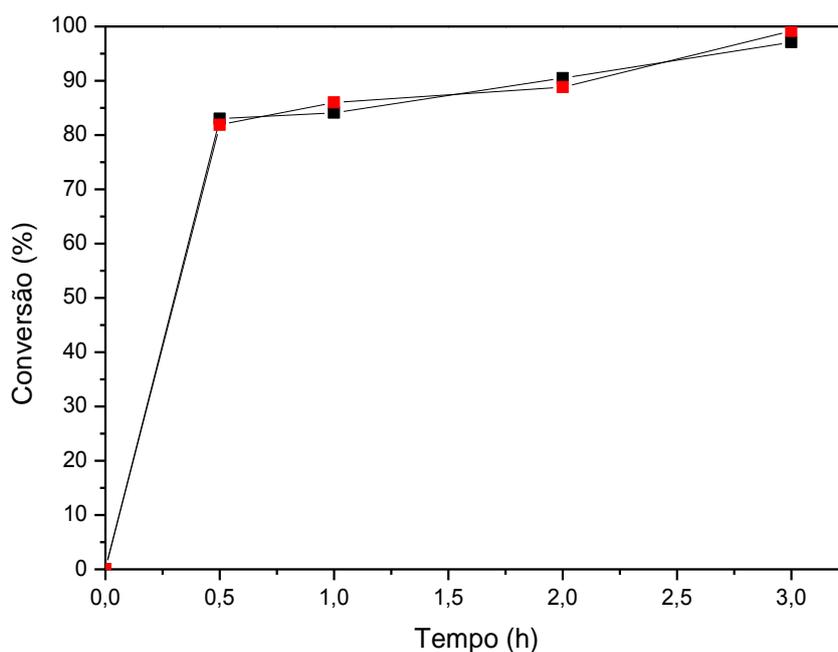
Fonte: Elaborado pelo autor.

O acréscimo da concentração de (C1Ch)(OH) de 2% para 4% implicou no aumento em mais de 31% na conversão, enquanto que a diferença na conversão para os testes com 4% e 6% é de apenas 4%, o que confirma a maior influência dessa variável para menores concentrações.

O efeito positivo no termo linear da razão molar óleo/metanol indica que maiores valores de conversão são encontrados para maiores razões molares, como pode ser observado na Figura 11. Para reações com 4% de catalisador e 60 °C o aumento da razão molar de 1/9 para 1/15 implica em acréscimo de 11% na conversão. Essa diferença determina se o produto se adéqua ou não às especificações de biodiesel, pois para comercialização, o biodiesel necessita ter no mínimo 96,5 % de massa de ésteres metílicos, com razão molar 1/9 a conversão foi de 87,7% enquanto que para razão molar 1/15 a conversão foi de 99%.

A Figura 12 mostra o efeito da temperatura na produção de biodiesel utilizando hidróxido de colina (C1Ch)(OH) como catalisador. Na faixa de temperatura analisada observou-se que para as condições máximas (concentração de catalisador de 6% e razão molar óleo/metanol de 1/15) a temperatura não influenciou nos valores de conversão, mesmo para uma variação de 40 °C.

Figura 12 - Conversão em função do tempo para reação de transesterificação de óleo residual utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador. Condições: 6% de catalisador, razão molar de 1/15, 40 °C (■) e 80 °C (■).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O baixo valor do efeito linear da temperatura indica que o aumento dessa variável não influencia de maneira significativa a conversão. O termo quadrático negativo indica que a variável temperatura apresenta um ponto máximo, portanto elevar a temperatura além desse máximo pode resultar na diminuição da conversão.

Para todas as reações realizadas no planejamento experimental amostras foram retiradas em diferentes tempos de reação e suas conversões foram analisadas. As conversões obtidas para todas as amostras em tempos de reação menores que 3 horas apresentaram valores inferiores a 96,5% que corresponde ao teor mínimo de ésteres metílicos necessário para a mistura ser considerada biodiesel. Portanto, amostras retiradas com menos de 3 horas de reação não se adequam a especificação de biodiesel, assim, as conversões utilizadas para o estudo estatístico são referentes a um tempo de reação de 3 horas.

A Equação 4.1 mostra o modelo matemático capaz de representar a variável resposta (conversão), obtido por meio de uma análise de regressão linear dos resultados experimentais.

$$\text{Conversão}(\%) = -118,70 + 49,128 * C - 4,611 * C^2 + 6,671 * RM \quad (4.1)$$

A adequação do modelo matemático pode ser constatada pela proximidade entre os pontos e a reta no gráfico dos dados preditos *versus* observados, apresentado na Figura 13. Assim como, por meio do valor do coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,96 e do fator F obtido com a análise de variância (ANOVA) mostrado na Tabela 12. O modelo é estatisticamente significativo quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é maior que o valor de F_{Tabelado} . Para o modelo obtido o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi maior do que o F_{Tabelado} , indicando uma boa representação dos dados experimentais pelo modelo.

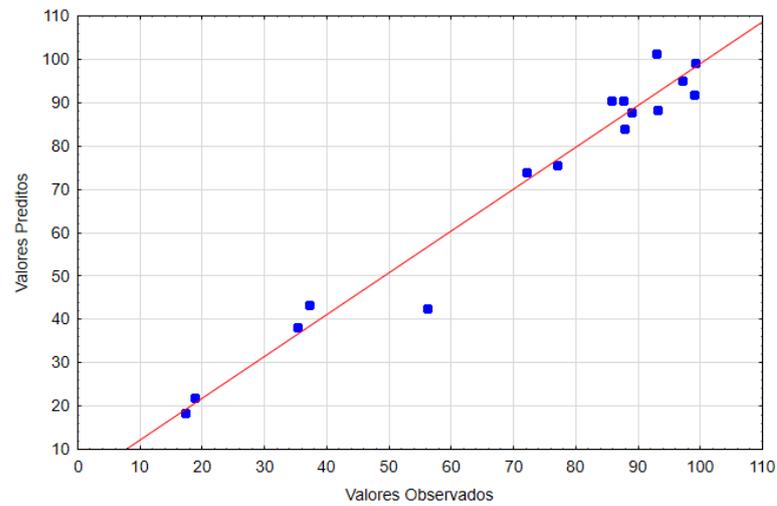
Tabela 12 - Análise da variância (ANOVA) para a resposta conversão de óleo residual em ésteres metílicos

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calc.}}$
Regressão	12416,91	9	1379,66	21,07
Erro	458,44	7	65,49	
Total SS	12875,35	16		

$$F_{\text{Tabelado}} = 3,68$$

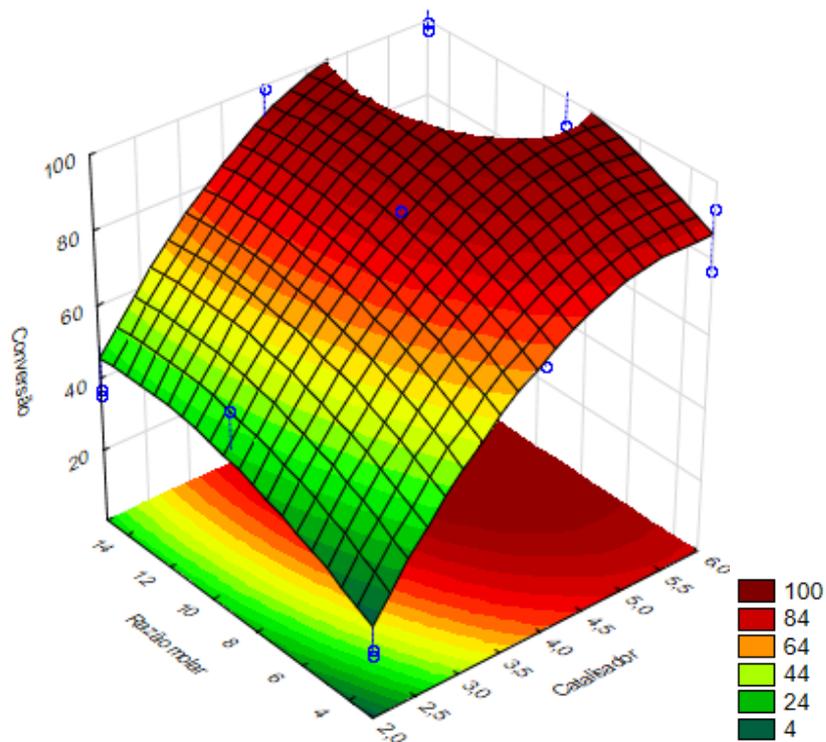
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Valores observados *versus* valores preditos para conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos em 3 horas de reação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Superfície de resposta para a conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos em 3 horas de reação.

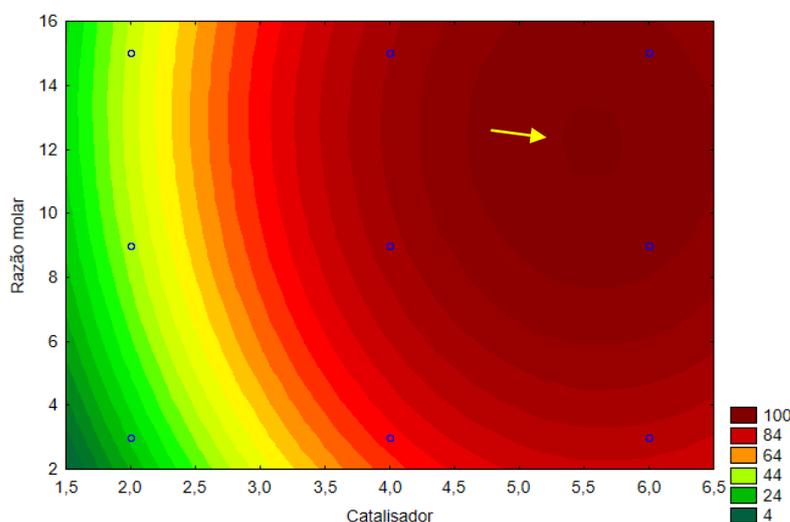


Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento da conversão com acréscimo da concentração de catalisador e da razão molar pode ser observado na Figura 14, a qual representa a superfície de resposta para a variável dependente conversão de óleo residual de fritura em ésteres metílicos utilizando (C1Ch)(OH) como catalisador em função da razão molar óleo/metanol e da quantidade de catalisador.

A região de maior conversão pode ser observada com maior facilidade na curva de resposta em função da razão molar e da concentração de catalisador, como apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Curva de resposta na produção de ésteres metílicos a partir de óleo residual.



Fonte: Elaborado pelo autor.

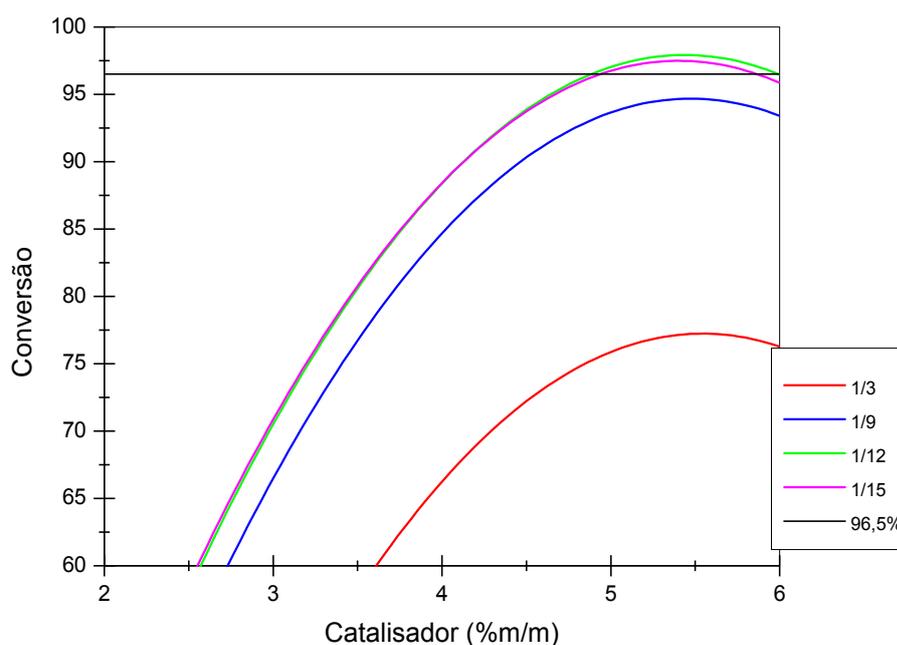
A região indicada pela seta corresponde a combinações de razão molar e concentração de catalisador que proporcionam conversões de 100%. A máxima conversão fornecida pelo software Statistica 10 foi obtida com razão molar óleo/metanol 1/12, 5,5% de catalisador, 65 °C e 3 horas de reação.

No intuito de encontrar uma condição operacional ótima para o processo, gráficos de conversão em função da concentração de catalisador e da razão molar foram construídos para diferentes temperaturas, utilizando o modelo obtido. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam dados de conversão para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 40, 60 e 80 °C.

Regiões ótimas, ou seja, diferentes condições operacionais nas quais a produção de biodiesel é possível e atente a especificação de porcentagem mínima de ésteres metílicos de 96,5% foram observadas nas três temperaturas avaliadas.

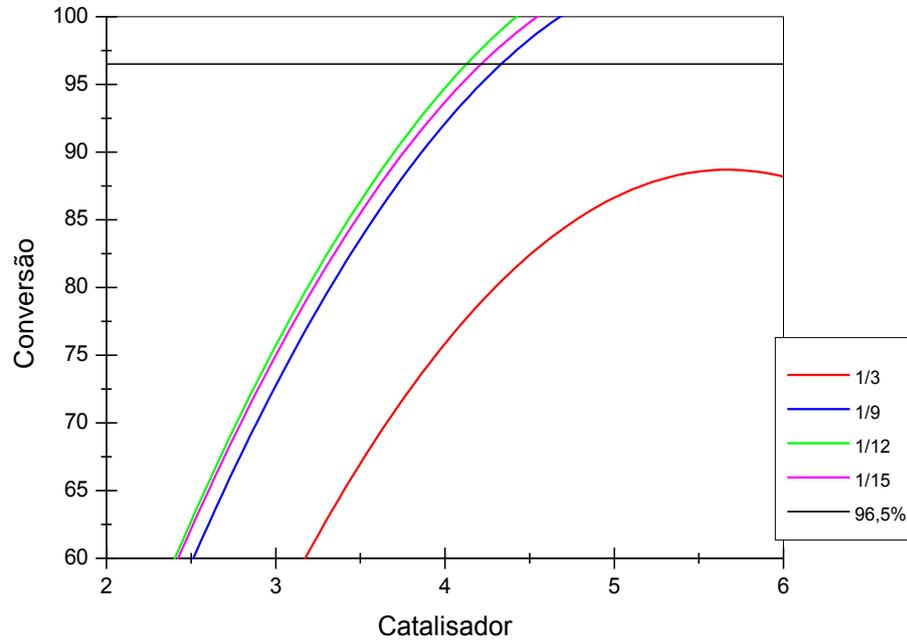
O modelo indicou a independência do processo com a temperatura, portanto a avaliação da melhor condição operacional foi realizada a 40 °C, pois o uso de menores temperaturas na reação de transesterificação de óleo residual com hidróxido de colina diminui gastos com aquecimento do reator tornando o processo menos oneroso. Para maiores temperaturas verificou-se a possibilidade de utilizar menor concentração de catalisador, no entanto essa redução mostrou-se uma vantagem menos expressiva do que a redução da temperatura. Comparando as Figuras 16, 17 e 18 nota-se que para reduzir 1 % da concentração de catalisador é necessário aumentar 20 °C e para reduzir 1,5 % é necessário elevar em 40 °C a temperatura.

Figura 16 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 40 °C



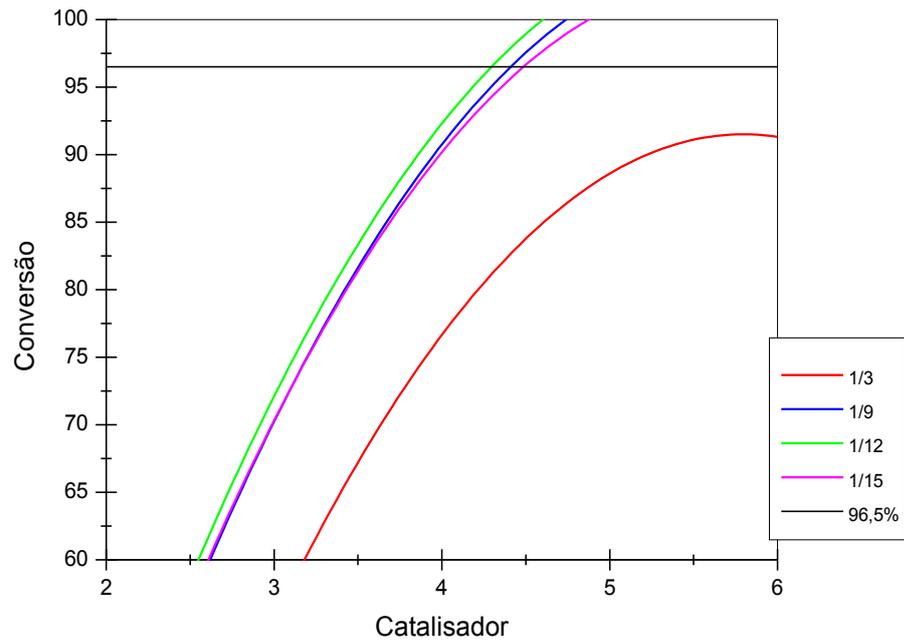
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 60 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Dados de conversão obtidos com o modelo para diferentes razões molares e concentrações de catalisador a 80 °C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Maiores valores de conversão e a região mais vasta onde as condições apresentam-se ótimas foram obtidos para a razão molar óleo/metanol de 1/12 em todas as temperatura analisadas. A maior conversão calculada para a temperatura de 40 °C foi de aproximadamente 98%, obtida para concentração de catalisador de 5,5 %, razão molar óleo/metanol de 1/12 e 3 horas de reação. Essa condição operacional foi considerada ótima para produção de biodiesel por atender a porcentagem mínima em massa de ésteres metílicos necessária para caracterizar o produto e por requerer uma menor temperatura. A condição ótima foi reproduzida experimentalmente, a conversão obtida foi de 98,7% e o rendimento dessa reação foi de 90%, ou seja, 90% do óleo residual empregado foi transformado em biodiesel.

4.3. Caracterização do biodiesel

Os parâmetros estabelecidos pela ANP por meio da Resolução n° 45 devem ser atendidos para especificação do biodiesel. Além da porcentagem mínima em massa de ésteres metílicos outros parâmetros como densidade, viscosidade cinemática e índice de acidez são utilizados para caracterização do biodiesel. A Tabela 13 mostra os dados de densidade (ρ) a 20 °C, viscosidade cinemática (ν) a 40 °C e índice de acidez (IA) para o biodiesel produzido com as condições operacionais consideradas ótimas para transesterificação de óleo residual por meio da catálise com hidróxido de colina. Todos os parâmetros avaliados apresentaram-se em conformidade com a regulamentação.

Tabela 13 – Parâmetros de caracterização do biodiesel obtido por transesterificação com hidróxido de colina.

Parâmetros	Unidade	Limite	Valores obtidos
Densidade (ρ)	(g/cm ³)	0,85-0,9	0,884
Viscosidade cinemática (ν)	(mm ² /s)	3,0-6,0	4,935
Índice de Acidez	(mg KOH/g)	0,5	0,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros densidade, viscosidade, velocidade do som e índice de acidez foram mensurados para produtos reacionais com diferentes conversões, no intuito de avaliar a

possibilidade de utilizá-los como parâmetros de controle de processo. Dados de densidade (ρ) a 20 °C, viscosidade cinemática (ν) a 40 °C, velocidade do som (v) a 20 °C e índice de acidez (IA) para os produtos dos ensaios realizados no planejamento experimental são reportados na Tabela 14.

Tabela 14 – Dados de densidade, viscosidade, velocidade do som e índice de acidez dos produtos reacionais dos ensaios realizados no planejamento experimental.

Ensaio	Catalisador (%m/m)	Razão Molar Óleo/Álcool	Temperatura (°C)	Conversão (%)	ρ (g/cm ³)	ν (mm ² /s)	v (m/s)	IA (mg KOH/g)
1	2,0	1/3	40,0	17,3	0,91635	28,271	1459,78	0,51
2	2,0	1/3	80,0	18,7	0,92120	33,488	1464,14	0,55
3	2,0	1/15	40,0	37,1	0,91020	20,990	1451,23	0,29
4	2,0	1/15	80,0	35,3	0,91056	20,048	1412,63	0,31
5	6,0	1/3	40,0	77,1	0,89031	6,8723	1450,79	0,27
6	6,0	1/3	80,0	93,2	0,89209	7,4146	1422,04	0,31
7	6,0	1/15	40,0	97,1	0,88334	4,8137	1412,43	0,26
8	6,0	1/15	80,0	99,2	0,88291	4,7575	1412,42	0,22
9	2,0	1/9	60,0	56,1	0,90781	17,494	1447,01	0,45
10	6,0	1/9	60,0	92,9	0,88325	4,8190	1412,35	0,26
11	4,0	1/3	60,0	72,1	0,89898	10,697	1434,38	0,61
12	4,0	1/15	60,0	99,1	0,88377	4,8116	1412,67	0,27
13	4,0	1/9	40,0	87,8	0,88772	4,8484	1417,54	0,26
14	4,0	1/9	80,0	88,9	0,88856	5,1411	1419,44	0,25
15	4,0	1/9	60,0	87,6	0,88410	4,8682	1413,05	0,26
16	4,0	1/9	60,0	85,7	0,88494	5,0999	1414,33	0,26
17	4,0	1/9	60,0	87,7	0,88504	5,1099	141437	0,26

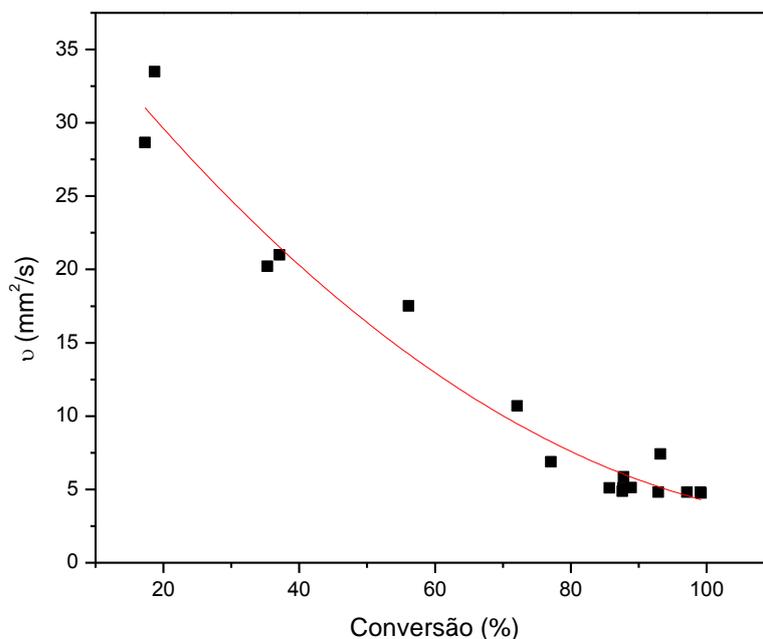
Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma redução considerável nos valores dos índices de acidez para todos os ensaios foi verificada, independente da conversão obtida ou das condições operacionais empregadas. A acidez determinada para o óleo residual de fritura foi de 4,01 mg KOH/g e a maior acidez verificada para os produtos finais das reações foi de 0,61mg KOH/g. Para as condições de reação referentes ao ensaio 8 a conversão obtida foi de 99,2% e a acidez foi 0,22 mg KOH/g,

enquanto que para as condições de reação referentes ao ensaio 2 a conversão final foi de 18,7 % e a acidez 0,55 mg KOH/g. Comparando os ensaios 8 e 2 que apresentaram a maior e a menor conversão respectivamente verificou-se que a diferença entre os índices de acidez foram de apenas 0,29 mg KOH/g. Esse fato indica que parte do catalisador que deveria ser utilizado para conversão do óleo em ésteres metílicos foi usado para neutralizar o óleo residual, no entanto para avaliar a neutralização do óleo pelo hidróxido de colina mais estudos são necessários.

Verificou-se uma redução das propriedades densidade, viscosidade e velocidade do som para todos os produtos reacionais quando comparados aos dados do óleo residual e essa redução variou bastante de acordo com as conversões de cada reação. Para conversões superiores a 70% os dados de densidade se mostraram compatíveis com a especificação do biodiesel que corresponde a uma faixa de 0,85 a 0,9 g/cm³, enquanto que amostras com conversões abaixo desse valor apresentaram densidades superiores a 0,9 g/cm³, ou seja, fora dos padrões exigidos. A densidade do óleo residual reduziu de 0,92508 para 0,88291 g/cm³ no produto que apresentou conversão de 99,2%.

Figura 19 - Dados de viscosidade em função da conversão.



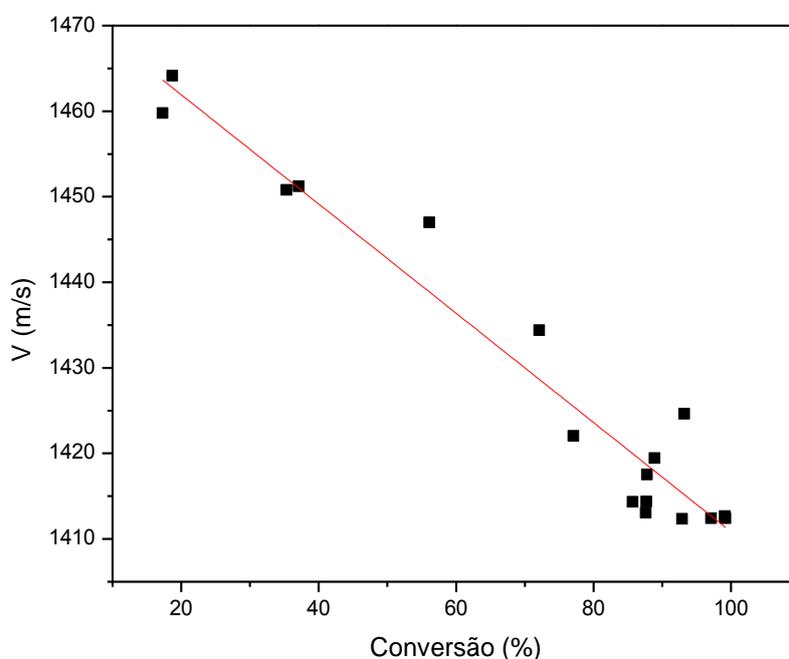
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de viscosidade para as amostras com conversões superiores a 97% apresentaram-se dentro da faixa especificada para biodiesel pela ANP que é de 4,0 a 6,0 mm²/s. A viscosidade de todos os produtos reacionais dos ensaios realizados apresentaram tendência de decréscimo com o aumento da conversão. Os dados de viscosidade foram ajustados por uma equação polinomial do segundo grau visando a sua utilização como parâmetro para o controle de processo, pois a medição dessa propriedade é mais rápida e mais barata do que a análise cromatográfica e apresenta uma correlação com a conversão, como observado na Figura 19.

Os parâmetros e o coeficiente de correlação para o ajuste dos dados de viscosidade *versus* conversão são mostrados na Tabela A.1 nos anexos. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,96, o que indica uma boa representação dos dados pela equação polinomial de segundo grau.

A Figura 20 representa os dados de velocidade do som *versus* conversão e o ajuste linear.

Figura 20 - Dados de velocidade do som para diferentes conversões.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A velocidade do som também é uma propriedade facilmente mensurada e seu comportamento com relação à conversão foi avaliada. Foi verificada uma tendência de decréscimo com o aumento da conversão, no entanto diferente do observado para viscosidade os dados de velocidade do som não foram bem ajustados por uma equação polinomial do segundo grau e o maior coeficiente de correlação obtido foi de 0,93 para um ajuste linear. Assim, a utilização desse parâmetro como indicativo do valor de conversão no controle do processo de produção de biodiesel de óleo residual com $(C1Ch)(OH)$ como catalisador não é possível. Os parâmetros e o coeficiente de correlação para o ajuste dos dados Tabela A.2 dos anexos desta dissertação.

4.4. Recuperação do Hidróxido de Colina

O conhecimento do comportamento dos componentes em um sistema de extração é fundamental para realizar esse processo. O comportamento da glicerina e do hidróxido de colina no sistema contendo água e n-butanol foi avaliado separadamente através do estudo do equilíbrio líquido-líquido (ELL) dos sistemas: água + 1-butanol + glicerina a 30 °C e água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30 °C. Uma avaliação da partição do hidróxido de colina no sistema quaternário água + 1-butanol + glicerina + hidróxido de Colina a 30 °C foi realizado no intuito de avaliar a possibilidade de extração do hidróxido de colina a ser recuperado no processo de extração líquida utilizando a mistura água e n-butanol.

4.4.1. ELL - Água + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C

As densidades e composições da curva de solubilidade para o sistema água + n-butanol + glicerina a 30 °C são mostrados na Tabela 15. As curvas de calibração foram construídas a partir dos dados de densidade *versus* fração mássica de cada componente obtidos nos testes de solubilidade. Os ajustes com equações polinomiais de segundo grau forneceram parâmetros a, b e c que foram utilizados na quantificação das composições das fases em equilíbrio. Os valores dos parâmetros e os coeficientes de regressão são mostrados na Tabela A.3 nos anexos desta dissertação. Os coeficientes de regressão para todos os componentes apresentaram valores próximos a 1 o que indica um bom ajuste das curvas de calibração.

Tabela 15– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + Glicerina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C

w ₁	w ₂	w ₃	Densidade(g cm ⁻³)
Água + Glicerina + n-Butanol a 30 °C			
Fase rica em Água			
0,9308	0,0000	0,0692	0,98522
0,8656	0,0684	0,0661	1,00102
0,8138	0,1202	0,0660	1,01326
0,7049	0,2346	0,0605	1,04143
0,5783	0,3483	0,0734	1,06390
0,4543	0,4549	0,0908	1,09009
0,2236	0,6676	0,1087	1,13433
Fase rica em n-Butanol			
0,2055	0,0000	0,7945	0,84146
0,1794	0,0442	0,7764	0,85077
0,1651	0,0846	0,7504	0,86153
0,1371	0,1450	0,7179	0,87780
0,1254	0,1797	0,6949	0,88775
0,1288	0,2268	0,6444	0,90498
0,1180	0,3402	0,5419	0,94670
0,1193	0,4399	0,4407	0,98989
0,1534	0,6053	0,2414	1,07833

Fonte: Elaborado pelo autor.

As composições das misturas globais e das fases em equilíbrio para o sistema ternário água + n-butanol + glicerina a 30°C são apresentadas na Tabela 16, assim como os dados de distribuição da glicerina.

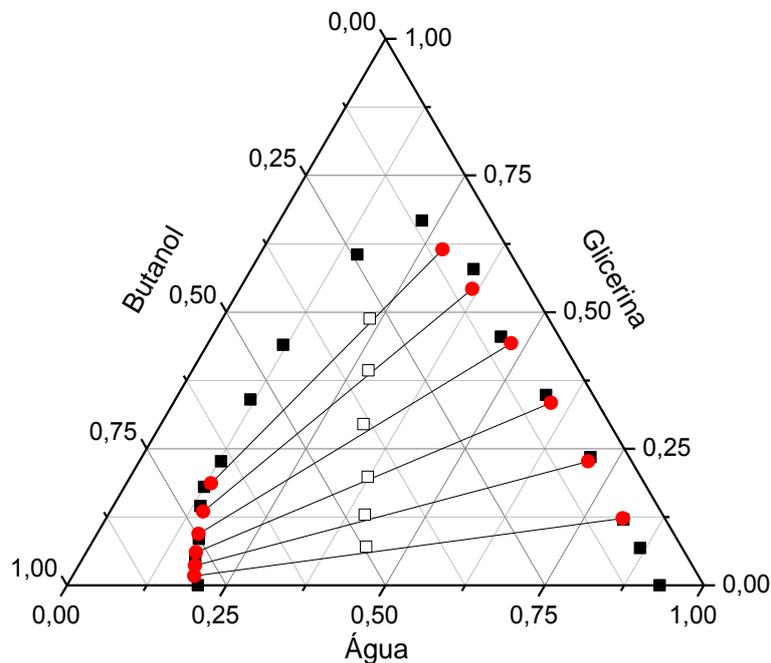
O diagrama ternário, representado na Figura 21 mostra as linhas de amarração para o sistema em estudo. Pode-se observar através da inclinação das linhas de amarração que a glicerina distribui-se preferencialmente na fase rica em água.

Tabela 16 – Dados de linha de amarração para o sistema Água (1) + Glicerina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C e coeficiente de distribuição para a glicerina.

Água + n-Butanol + Glicerina a 30°C									
Composição global			Fase rica em n-Butanol			Fase rica em água			$D_{\text{glicerina}}$
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	
0,4947	0,0707	0,4346	0,1914	0,0172	0,7915	0,8117	0,1223	0,0660	0,1406
0,4636	0,1370	0,3993	0,1828	0,0361	0,7811	0,7051	0,2270	0,0679	0,1590
0,4221	0,2102	0,3678	0,1726	0,0602	0,7672	0,5930	0,3342	0,0728	0,1801
0,3838	0,3003	0,3159	0,1597	0,0939	0,7464	0,4762	0,4428	0,0810	0,2121
0,3299	0,3934	0,2767	0,1462	0,1353	0,7185	0,3651	0,5427	0,0922	0,2493
0,2808	0,4881	0,2311	0,1328	0,1864	0,6808	0,2823	0,6149	0,1028	0,3031

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Dados de (■) solubilidade; (●) linhas de amarração; (□) composição global para o sistema Água + n-Butanol + Glicerina a 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A razão entre as frações mássicas do soluto nas duas fases é chamada fator de separação ou coeficiente de distribuição, como mostrado na Equação 4.2. Os valores dos coeficientes de distribuição da glicerina nas fases em equilíbrio apresentaram-se baixos, o que

significa que a água conseguiu remover com facilidade a glicerina. Comportamento esperado devido à semelhança desses componentes quanto à polaridade.

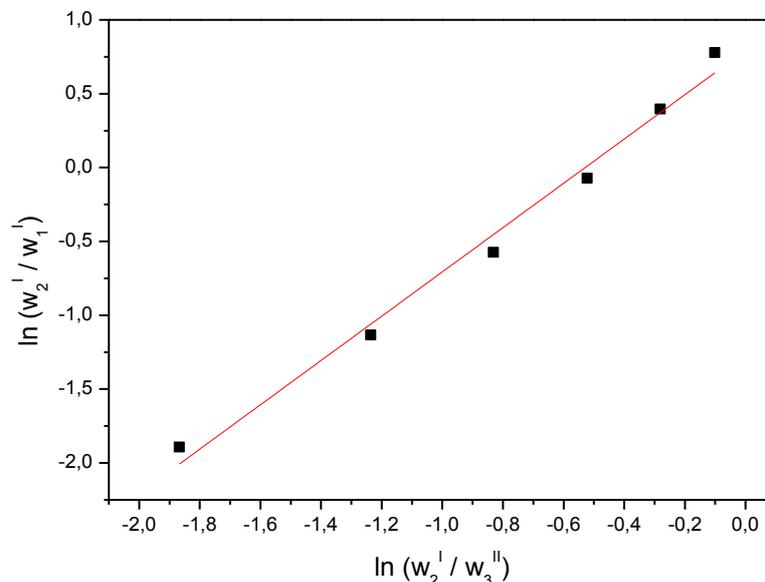
$$D = \frac{\text{Glicerina}_{(n\text{-BUTANOL})}}{\text{Glicerina}_{(\text{ÁGUA})}} \quad (4.2)$$

Para o estudo da confiabilidade dos dados experimentais, a correlação de Hand dada pela Equação 4.3 foi aplicada.

$$\ln\left(\frac{w_2^I}{w_1^I}\right) = A + B * \ln\left(\frac{w_2^I}{w_3^{II}}\right) \quad (4.3)$$

Onde, w_1^I e w_3^{II} , representam respectivamente a fração mássica de água na fase rica em água e a fração mássica de n-butanol na fase rica em n-butanol e w_2^I representa a fração de glicerina na fase rica em água. O gráfico do ajuste e os valores dos parâmetros e do coeficiente de correlação são mostrados na Figura 22 e na Tabela A.4 no anexo, respectivamente.

Figura 22 - Teste de confiabilidade para os dados de equilíbrio do sistema Água + n-Butanol + Glicerina a 30 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para que os dados experimentais sejam considerados confiáveis, os valores do coeficiente de correlação R^2 devem apresentar proximidade de 1. O valor apresentado para a correlação de Hand foi de 0,98, muito próximo ao valor desejado, o que caracteriza um bom ajuste dos dados experimentais.

4.4.2. ELL - Água + 1-Butanol + Hidróxido de Colina a 30 °C

Os dados de solubilidade para diferentes concentrações de misturas ternárias contendo água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30 °C foram utilizados para construção das curvas de calibração com densidade *versus* fração mássica de cada componente como apresentado nas Figuras A.4, A.5 e A.6 presentes no anexo. As curvas de calibração para a fase rica em 1-butanol, com relação aos ajustes polinomiais de segundo grau, apresentaram comportamento semelhante a fase rica em 1-butanol do sistema contendo glicerina, os coeficientes de correlação dos ajustes polinomiais obtidos foram próximos a unidade.

No entanto, as curvas de calibração para a fase rica em água mostraram um decréscimo acentuado da densidade com o aumento da fração mássica de hidróxido de colina e não foram bem representados por uma equação do segundo grau. Dessa forma, o cálculo da concentração dos componentes na fase rica em água não foi possível para todas as composições globais escolhidas, e conseqüentemente a composição das fases para misturas ternárias globais contendo maiores quantidades de hidróxido de colina tornou-se inviável utilizando o método da densimetria.

De acordo com as condições operacionais ótimas de processo determinadas nesse trabalho, uma baixa concentração de hidróxido de colina é empregada na produção de biodiesel como apresentado no estudo da influência das variáveis no processo, assim a avaliação do equilíbrio de fases é mais relevante para baixas concentrações de soluto. Para quantificar as fases em equilíbrio por meio da densimetria, curvas de calibração foram construídas para os dados de solubilidade com baixas concentrações de hidróxido de colina, como mostrado na Figura A.5 no anexo. Os valores dos parâmetros e os coeficientes de regressão são mostrados na Tabela A.5 no anexo.

Os dados de densidade e composições da curva de solubilidade para o sistema água + n-butanol + hidróxido de colina a 30 °C são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C

w ₁	w ₂	w ₃	Densidade(g cm ⁻³)
Fase rica em Água			
0,9239	0	0,0760	0,984793
0,8646	0,0667	0,0686	0,98153
0,8127	0,1201	0,0672	0,986776
0,5797	0,3478	0,0724	0,992580
0,4494	0,4537	0,0969	0,985973
0,3167	0,5111	0,1722	0,967428
0,1938	0,5728	0,2334	0,943602
0,6984	0,2326	0,0690	0,989996
0,8561	0,0739	0,0701	0,986139
0,8184	0,1201	0,0615	0,988544
0,8999	0,0301	0,0701	0,986076
0,8738	0,0561	0,0701	0,986414
0,8281	0,1078	0,0641	0,988168
Fase rica em n-Butanol			
0,1997	0,0000	0,8003	0,840745
0,1332	0,0115	0,8554	0,829432
0,0958	0,0484	0,8558	0,830126
0,0833	0,0742	0,8425	0,83116
0,0549	0,1358	0,8093	0,832976
0,0489	0,2396	0,7115	0,851779
0,0739	0,3590	0,5671	0,87063
0,0774	0,4606	0,4620	0,892506
0,1273	0,5474	0,3253	0,919666
0,0738	0,3594	0,5668	0,87063
0,0774	0,4606	0,4620	0,892506
0,1273	0,5474	0,3253	0,919666

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de fração mássica dos pontos globais, a composição da linha de amarração determinada e o coeficiente de distribuição são apresentados na Tabela 18 e o diagrama de equilíbrio é mostrado na Figura 23.

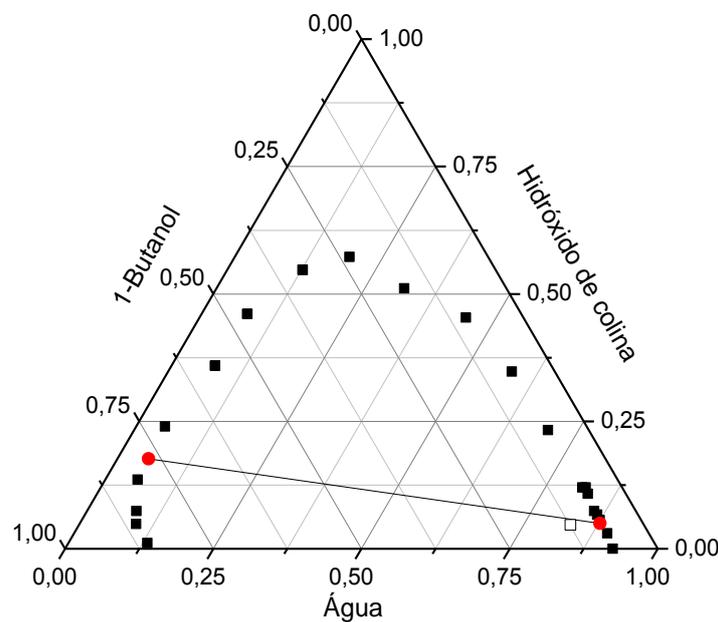
Tabela 18 – Dados de linha de amarração para o sistema Água (1) + Hidróxido de colina (2) + n-Butanol (3) a 30 °C e coeficiente de distribuição para o(C1Ch)(OH)

Água + n-Butanol + Glicerina a 30°C									
Composição global			Fase rica em n-Butanol			Fase rica em água			$D_{(C1Ch)(OH)}$
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	
0,8293	0,0467	0,1240	0,0527	0,1765	0,7708	0,8776	0,0499	0,0726	0,28272
0,1242	0,0751	0,8007	-	-	-	-	-	-	-
0,4568	0,1264	0,4168	-	-	-	-	-	-	-
0,7529	0,0489	0,1982	-	-	-	-	-	-	-
0,7024	0,1019	0,1957	-	-	-	-	-	-	-
0,8293	0,0467	0,1240	-	-	-	-	-	-	-

(-) dados não mensurados

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Dados Dados de (■) solubilidade; (●) linhas de amarração; (□) composição global para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O coeficiente de distribuição do hidróxido de colina foi calculado pela Equação 4.4. Nota-se baixo valor para o coeficiente de distribuição do hidróxido de colina o que indica a maior distribuição desse componente na fase rica em n-butanol.

$$D = \frac{\text{Hidróxido de Colina}_{(ÁGUA)}}{\text{Hidróxido de Colina}_{(n-BUTANOL)}} \quad (4.4)$$

O aumento da concentração de hidróxido de colina no sistema ternário, possivelmente, impossibilitou o cálculo das composições das fases em equilíbrio, devido a sua característica eletrolítica. Segundo Prausnitz (1999), sistemas eletrolíticos são complexos e não se comportam de maneira semelhante a líquidos não eletrolíticos. Assim, as variáveis que são normalmente utilizadas na determinação de sistemas líquidos não eletrolíticos como temperatura, pressão e composição de todos os componentes (normalmente expressos em frações molares ou mássicas) não funcionam de maneira eficiente na determinação de dados de equilíbrio para sistemas eletrolíticos.

O coeficiente de atividade de um eletrólito (parâmetro utilizado para determinar a distância da idealidade) depende fortemente de sua concentração, assim quanto maior a concentração de íons no sistema maior é a não idealidade e mais complexa é a quantificação do equilíbrio. Foi observado que o acréscimo da concentração de hidróxido de colina no sistema água + n- butanol + hidróxido de colina não permitiu determinação das composições das fases para a metodologia utilizada.

A dificuldade de utilizar a densidade como parâmetro para o estudo do equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo líquidos iônicos foi relatada por Oliveira (2009). Considerando que o sistema de interesse é o quaternário contendo água, glicerina, n-butanol e hidróxido de colina uma avaliação da partição da colina nesse sistema foi realizada.

4.4.3 Partição do Hidróxido de Colina

No sistema quaternário água + n-butanol + glicerina + hidróxido de Colina a 30 °C duas fases são formadas, a fase superior contendo n-butanol, hidróxido de colina, glicerina e pequenas quantidades de água e a fase inferior contendo água, hidróxido de colina, glicerina e pequenas quantidades de n-butanol. As curvas de calibração utilizadas para quantificar as composições das fases desse sistema foram construídas com dados de densidade e frações mássicas para misturas ternárias homogêneas, que simulam as composições das fases. Os dados de fração mássica e densidade das curvas de calibração são apresentados na Tabela 19. Os parâmetros de ajuste, os coeficientes de regressão e as curvas de calibração são mostrados

na Tabela A.6 e nas Figuras A.7 e A.8 presentes no anexo. Os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores próximos a 1 indicando bom ajuste dos dados.

Tabela 19– Dados de densidade e composição das curvas de calibração para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + Glicerina (3) + n-Butanol (4) a 30 °C

Fase rica em Água			
w_1	w_2	w_3	Densidade(g cm^{-3})
0,0000	0,3534	0,6466	1,14049
0,0507	0,3327	0,6166	1,13520
0,1015	0,3149	0,5836	1,13177
0,2005	0,2802	0,5193	1,12004
0,3028	0,2444	0,4529	1,10641
0,4002	0,2102	0,3896	1,09248
0,4998	0,1753	0,3249	1,07672
0,5991	0,1405	0,2604	1,05990
0,6980	0,1059	0,1962	1,04349
0,7996	0,0702	0,1301	1,02725
0,8999	0,0351	0,0650	1,01111
0,9482	0,0181	0,0336	1,00364
1,0000	0,0000	0,0000	0,99566
Fase rica em n-Butanol			
w_4	w_2	w_3	Densidade(g cm^{-3})
0,0000	0,3534	0,6466	1,14049
0,0523	0,3318	0,6159	1,11870
0,0998	0,3152	0,5850	1,09711
0,2001	0,2801	0,5198	1,05462
0,2997	0,2452	0,4551	1,01484
0,4002	0,2100	0,3898	0,97818
0,4994	0,1753	0,3253	0,94457
0,5989	0,1404	0,2607	0,91296
0,6985	0,1056	0,1959	0,88312
0,7988	0,0704	0,1307	0,85472
0,8982	0,0357	0,0662	0,82802
0,9499	0,0176	0,0326	0,81470
1,0000	0,0000	0,0000	0,80214

Fonte: Elaborado pelo autor.

As composições das misturas utilizadas nas curvas de calibração foram determinadas com base na composição das fases superior e inferior do sistema quaternário. Assim para quantificação da fase superior foram determinados dados de densidade para misturas ternárias contendo n-butanol, glicerina e hidróxido de Colina e para quantificação da fase inferior foram determinados dados de densidade para misturas ternárias contendo água, glicerina e hidróxido de Colina. Um balanço de massa baseado na estequiometria da reação de transesterificação e na quantidade ótima de catalisador mostrou que a proporção da mistura de glicerina e hidróxido de Colina ao final da produção de biodiesel foi de 65% e 35% respectivamente. Uma mistura com essa proporção foi preparada e n-butanol ou água foram adicionados em diferentes composições para construção das curvas de calibração.

A escolha do ponto global foi baseada na linha de amarração obtida para o sistema ternário água + n-butanol + hidróxido de colina a 30 °C, no qual a composição contendo mais de 80% de água forneceu uma maior concentração de hidróxido de colina na fase rica em n-butanol. Assim, a mistura extratora contendo aproximadamente 80% de água e 20% de n-butanol foi adicionada a uma mistura contendo 65% de glicerina e 35% de hidróxido de colina e o sistema global foi agitado, ficou em repouso e foram retiradas medidas de densidade para ambas as fases. As composições aproximadas das fases superior e inferior são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Dados composição das fases em equilíbrio para o sistema Água (1) + hidróxido de colina (2) + Glicerina (3) + n-Butanol (4) a 30 °C

Água + n-Butanol + Glicerina + Hidróxido de Colina a 30°C									
Composição global				Fase rica em n-Butanol			Fase rica em água		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₂	w ₃
0,4098	0,1722	0,3197	0,0983	0,6856	0,1096	0,2048	0,3017	0,1624	0,5359

Fonte: Elaborado pelo autor.

O hidróxido de colina apresenta-se em maior quantidade na fase rica água com a presença de glicerina no sistema. Esses dados indicam que o uso da mistura n-butanol e água para a remoção de hidróxido de colina presente na glicerina oriunda da produção de biodiesel não é possível, pois a maior parte do catalisador a ser recuperado fica retida na fase água. No entanto, mais estudos acerca da extração do hidróxido de colina presente na glicerina devem ser realizados com metodologias mais apropriadas para análises de compostos eletrolíticos na presença de água.

Os resultados obtidos diferem dos resultados apresentados por Fan *et al.* (2013) que indicam uma recuperação de 95% do hidróxido de colina presente na glicerina por meio de uma extração líquida com a mistura água e n-butanol, porém nenhum dado desse processo foi mencionado e o estudo do equilíbrio ou partição não foi realizado.

4.5. Comparação entre processo convencional e produção com LI

Quando a transesterificação alcalina é realizada em óleos com acidez maior que 4% ocorre a reação de saponificação, o sabão formado gera emulsão na etapa de purificação com água. Assim, torna-se necessário o pré-tratamento de óleos ácidos para posterior transesterificação básica. Geralmente, o pré-tratamento é realizado por esterificação ácida para conversão dos ácidos graxos livres em ésteres metílicos reduzindo a acidez para menos de 1% (TALEBIAN-KIAKALAI *et al.* 2013). Uma das principais desvantagens desse método é a dificuldade de remoção de catalisador em ambas as fases, pois resíduos de ácido no óleo ocasiona a necessidade de empregar maior quantidade de catalisador básico na segunda etapa.

A utilização de catalisador ácido em baixas concentrações e posterior catalise básica aumentam a corrosão do reator, portanto o uso de duas etapas de reação eleva os custos de instalação por necessitar de dois reatores um para cada etapa. Além disso, aumenta os custos com a operação do processo por requerer aquecimento duplo. Assim, a principal vantagem da produção de biodiesel a partir de óleo residual de alta acidez com o líquido iônico hidróxido de colina é a realização do processo em única etapa utilizando baixa temperatura para gerar altas conversões e produtividade de 90%. Dependendo do processo empregado, o tempo de reação total para a produção de biodiesel utilizando duas etapas pode ser de 3 horas o que torna o processo com o hidróxido de colina mais vantajoso por necessitar de menor aquecimento durante o mesmo tempo. No entanto, uma análise de custos é necessária para determinar a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleo residual de alta acidez com o líquido iônico hidróxido de colina como catalisador.

5. CONCLUSÕES

A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando o líquido iônico hidróxido de colina é possível e esse catalisador apresenta a vantagem de reagir com triglicerídeo e com ácidos graxos livres.

A avaliação da influência das condições operacionais na transesterificação do óleo residual de fritura utilizando hidróxido de colina como catalisador permitiram encontrar um conjunto de condições que podem produzir biodiesel dentro dos padrões exigidos. As condições ótimas de reação foram determinadas: razão molar óleo/metanol 1/12, concentração de catalisador 5,5%, 40 °C e 3 horas.

A viscosidade cinemática apresentou uma tendência de decréscimo com a conversão e os dados foram bem ajustados por uma equação polinomial de segundo grau, o que indica que essa propriedade pode ser utilizada no controle de processo como parâmetro indicativo de conversão.

Testes de partição indicam maior concentração de hidróxido de colina na fase rica em água o que torna a extração do hidróxido de colina presente na glicerina oriunda da produção de biodiesel utilizando a mistura extratora água e n-butanol tecnicamente inviável. No entanto, mais estudos são recomendados para este sistema com técnicas de quantificação diretas por se tratar de um sistema eletrolítico.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 out. 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. O informe técnico nº11 de 5 de outubro de 2004: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>>. Acesso em: 20 out. 2014.
- ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester–diesel fuel blends. **Fuel**. v.88, p. 75–80, 2009.
- ÁLVAREZ V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M. D.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 42-50, 2010a.
- ÁLVAREZ, V. H. **Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos**. 2010. 19 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- AMORIM, M. M. A.; JUNQUEIRA, R. G.; JOKL, L. Consumo de óleo e gordura nas preparações do almoço self-service. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v.21, n.2, p. 217–23, abr./jun 2010.
- ARDILA, Y. C.; MACHADO, A. B.; PINTO, G. M. F.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Liquid – Liquid Equilibrium in Ternary Systems Present in Biodiesel Purification from Soybean Oil and Castor Oil at (298.2 and 333.2) K. **Journal of Chemical Engineering**, v. 58, p. 605-610, fev. 2013.
- BAFFES, J. A framework for analyzing the interplay among food, fuels, and biofuels. **Global Food Security**, v. 2, n. 2, p. 110–116, jul. 2013.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non- edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel** v. 89, 3675–82, 2010.
- CECRLE, E.; DEPCIK, C.; DUNCAN, A.; GUO, J.; MANGUS, M.; PELTIER, E.; STAGG-WILLIAMS, S.; ZHONG, Y. Investigation of the effects of biodiesel feedstock on the performance and emissions of a single-cylinder diesel engine. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 2331-2341, 2012.
- CHEN, Y. et al. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 3, p. 668–673, mar. 2009.

COULING, D. J.; BERNOT, R. J.; DOCHERTY, K. M.; DIXON, J. K.; MAGINN, E. J. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure property relationship modeling, **Green Chem.** v.8, p. 82-90, 2006.

CVENGROS, J.; CVENGROSOV, A. Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass Bioenergy**, v. 27, 173–81, 2004.

DAVIS, J. J. H.; ROGERS, R. D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg_2^+ and Cd_2^+ : synthesis, characterization, and extraction studies. **Environmental Science & Technology**, v.36, p. 2523- 2529, 2002

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Appl Energy**, v. 88, p. 17–28, 2011.

ELLIOT, J. R.; LIRA, C. T. **Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, [S.l.]**: Hardcover, 1998.

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

FAN, M.; HUANG, J.; YANG, J.; ZHANG, P. Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst. **Applied Energy**, v. 108, p. 333–339, ago. 2013.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GARDAS, R.; COUTINHO, J. Estimation of Speed of Sound of Ionic Liquids Using Surface Tensions and Densities: A Volume Based Approach. **Fluid Phase Equilib.** v. 267, p. 188-192, 2008.

GAZMURI AM, BOUCHON P. Analysis of wheat gluten and starch matrices during deep-fat frying. **Food Chem**, v. 115, p. 999-1005, 2009.

GUAN, G.; KUSAKABE, K.; YAMASAKI, S. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 520–524, abr. 2009.

GUO, F.; FANG, Z.; TIAN, X-F.; LONG ,Y-D.; JIANG, L-Q. “One-step production of biodiesel from *Jatropha* oil with high-acid value in ionic liquids” [Bioresour. Technol. 102 (11) (2011)]. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 447–450, jul. 2013.

HAN, M.; YI, W.; WU, Q.; LIU, Y. Yongchun Hong, Dezheng Wang. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. **Bioresource technology**, v. 100, n. 7, p. 2308–10, abr. 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. H. **Manual do Biodiesel**. 2. ed. Urbana, 2008.

KROSSING, I.; SLATTERY, J. M.; DAGUENET, C.; DYSON, P. J.; OLEINIKOVA, A.; WEINGA, H. Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. n. 17, p. 13427–13434, 2006..

KULKARNI M. G.; DALAI A. K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901–13, 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO₄²⁻/SnO₂–SiO₂ catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1639–1645, ago. 2011.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 4, p. 500–18, mar. 2010.

LI, J.; PENG, X.; LUO, M.; ZHAO, C. J.; GU, C. B.; ZU, Y. G.; FU, Y.-J. Biodiesel production from *Camptotheca acuminata* seed oil catalyzed by novel Brønsted–Lewis acidic ionic liquid. **Applied Energy**, v. 115, p. 438–444, fev. 2014.

LIANG, X.; GONG, G.; WUA, H.; YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 613–616, abr. 2009.

LIMA, L. P. Produção de ácidos graxos assistida por ultrassom visando à produção de biodiesel. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p.1596-1608, 2009.

LOPES, J. M. et al. Biocompatible choline based ionic salts: Solubility in short-chain alcohols. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 67, p. 99–105, dez. 2013.

LOTERO E.; LIU, Y.; LOPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. R. J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Ind Eng Chem**, v. 44, p. 5353–63, 2005.

LUO, H.; FAN, W.; LI, Y.; NAN, G. Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. **Bioresource technology**, v. 140, p. 337–41, jul. 2013.

MAN, Z.; ELSHEIKHB, Y. A.; BUSTAMA, M. A.; YUSUPA, S.; MUTALIBA, M. I. A.; MUHAMMAD, N. A Brønsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 144–149, jan. 2013.

MOHAMMAD FAUZI, A. H.; AMIN, N. A. S.; MAT, R. Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study. **Applied Energy**, v. 114, p. 809–818, fev. 2014.

MOHAMMAD FAUZI, A. H.; SAIDINA AMIN, N. A. Optimization of oleic acid esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 818–827, dez. 2013.

OLIVER-BORBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, p. 1-56, jan. 2010.

PERIC, B.; Sierra, J.; Martia, E.; Cruanas, R.; Garaua, M. A.; Arningb, J.; Bottin-Weberb, U.; Stolte, S.(Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 99–105, 15 out. 2013.

PRAUSNITZ, J, M, **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**, 2^aed, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed, New Jersey:1999. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs 1999.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Quím. Nova**. v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RENNER, R. Ionic liquids: an industrial cleanup solution. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 410A-413A, 2001.

RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de Líquidos Iônicos Imidazólicos : Interações Interiônicas , Organização Estrutural e Efeitos de Micro-Ambiente**. 2010. 173 fl. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Cárita, 2009.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3268–76, 2009.

SEDDON, K. R.; PLECHKOVA, N. V.; EARLE, M. J. Production of Bio-Diesel, patente de invenção, IPC8 Class: AC10L118FI, USPC Class: 44308, 2009. Disponível em: <http://www.faqs.org/patents/app/20090235574>.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOROMENHO, M. R. C. **Síntese, purificação e caracterização físico-química de líquidos iônicos derivados do ião colínio**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado Química) – Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa, 2011.

STRAGEVITCH, L., “Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos”, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

STRAGEVITCH, L.; d'Avila, S. G. Application of a Generalised Maximum Likelihood Method in the Reduction of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibrium Data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 41-52, 1997.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. et al. Transesterification of waste cooking oil by heteropoly acid (HPA) catalyst: Optimization and kinetic model. **Applied Energy**, v. 102, p. 283–292, fev. 2013.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Quím. Nova**, v. 31, n. 2, p. 407-412, 2008.

VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 109–113, fev. 2003.

WAN OMAR, W. N. N.; AMIN, S. N. A. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 1329–38, 2011.

XING, H.; WANG, T.; ZHOU, Z.; DAI, Y. Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 4147–4150, 2005.

XUE, J. Combustion characteristics, engine performances and emissions of waste edible oil biodiesel in diesel engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 350–365, mar. 2013.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNIK, S.; AKBARP, M. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184–193, fev. 2013.

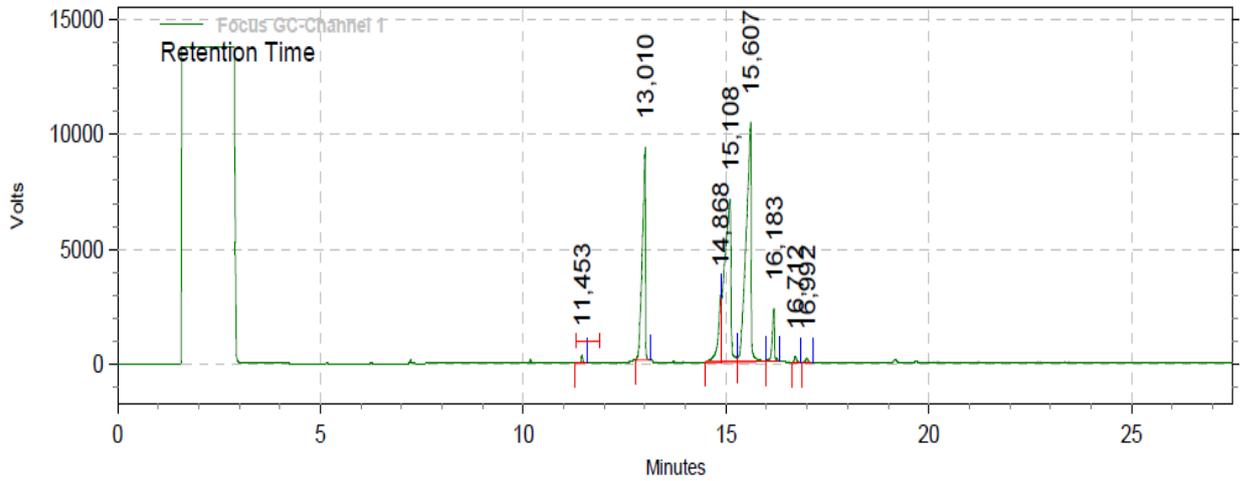
YAN, Y.; LI, X.; WANG, G.; GUI, X.; LI, G.; SU, F.; WANG, X.; LIU, T. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. **Applied Energy**, v. 113, p. 1614–1631, set. 2014.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2.Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 229–40, 2003.

ZOU, C.; ZHAO, P.; SHI, L.; HUANG, S.; LU, P. Biodiesel fuel production from waste cooking oil by the inclusion complex of heteropoly acid with bridged bis-cyclodextrin. **Bioresource Technology**, v.146, p. 785–788, 2013.

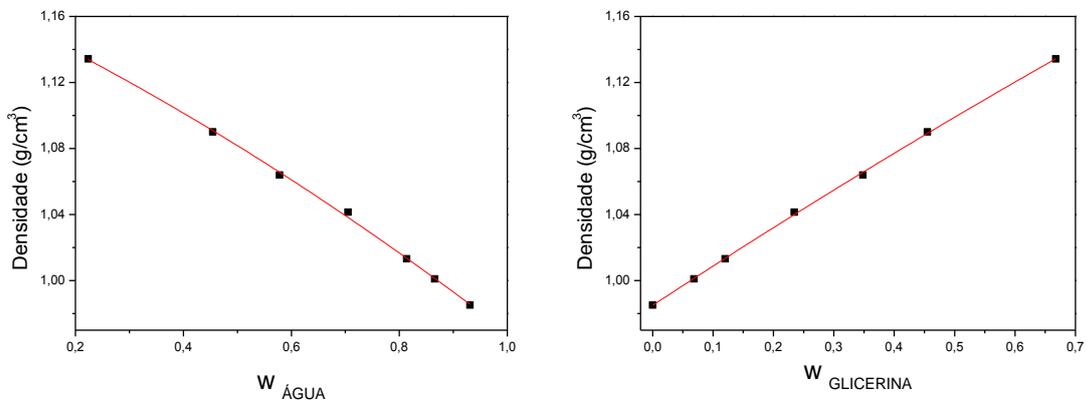
ANEXOS

Figura A.1 – Cromatograma do biodiesel produzido com o óleo residual de fritura



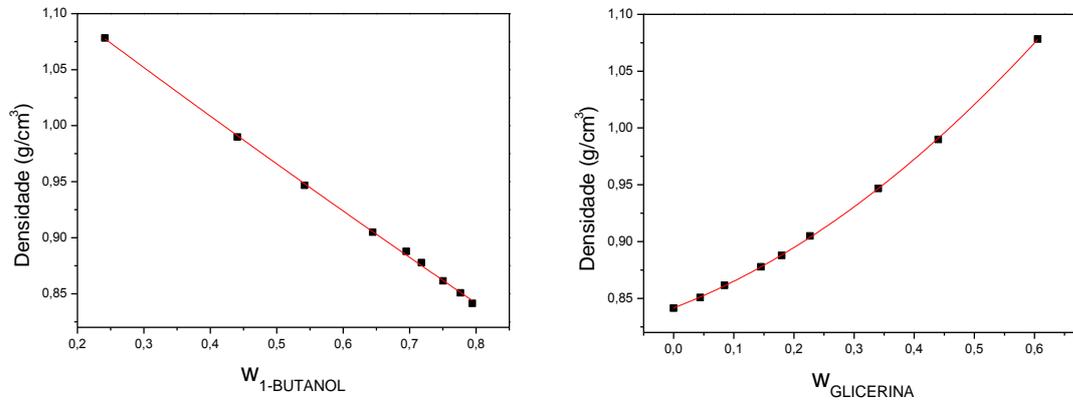
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.224 - Curvas de calibração da fase rica em água para o sistema água + 1-butanol + glicerina a 30 °C.



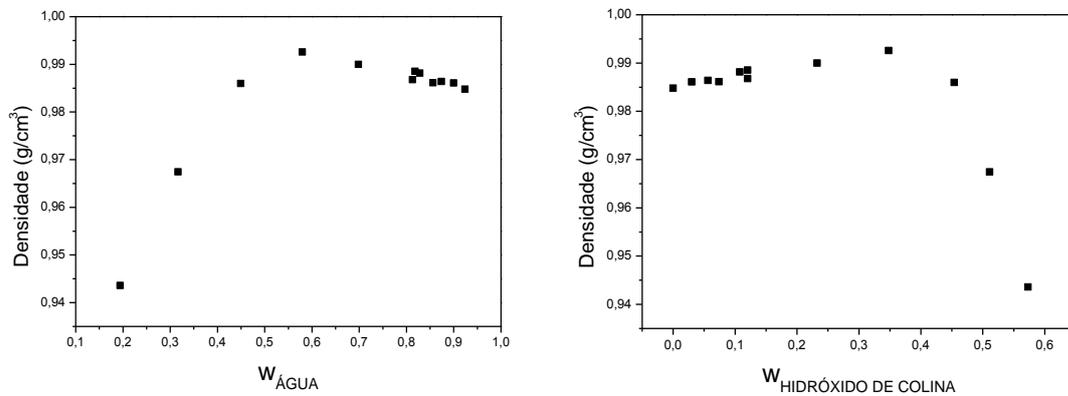
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.3 - Curvas de calibração da fase rica em n-butanol para o sistema água + 1-butanol + glicerina a 30 °C



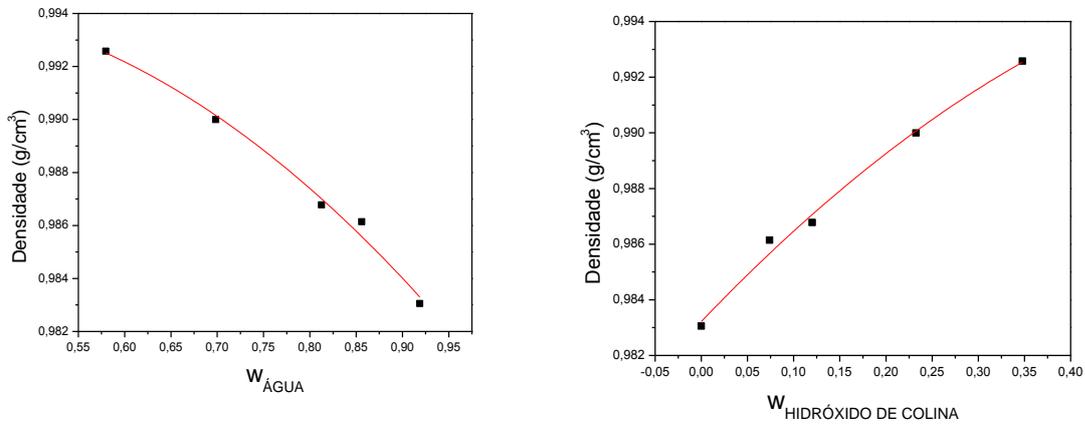
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.4 - Curvas de calibração da fase rica em água para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30 °C



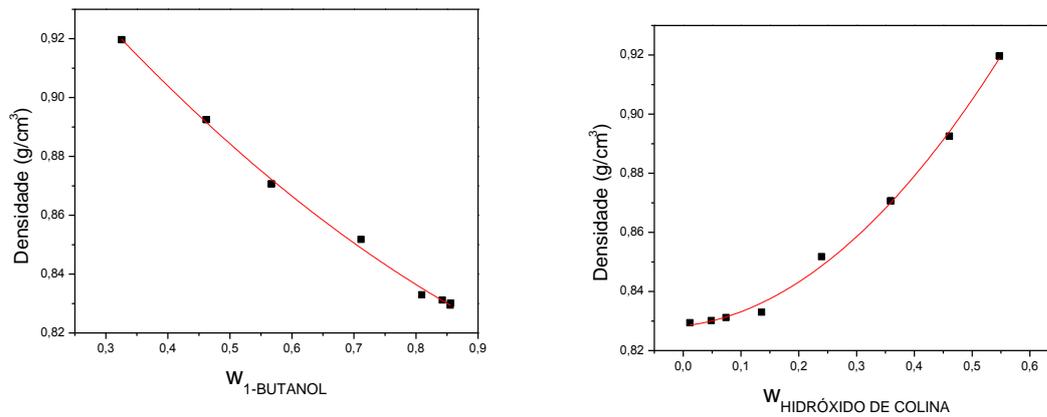
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.5 - Curvas de calibração da fase rica em água para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina a 30 °C



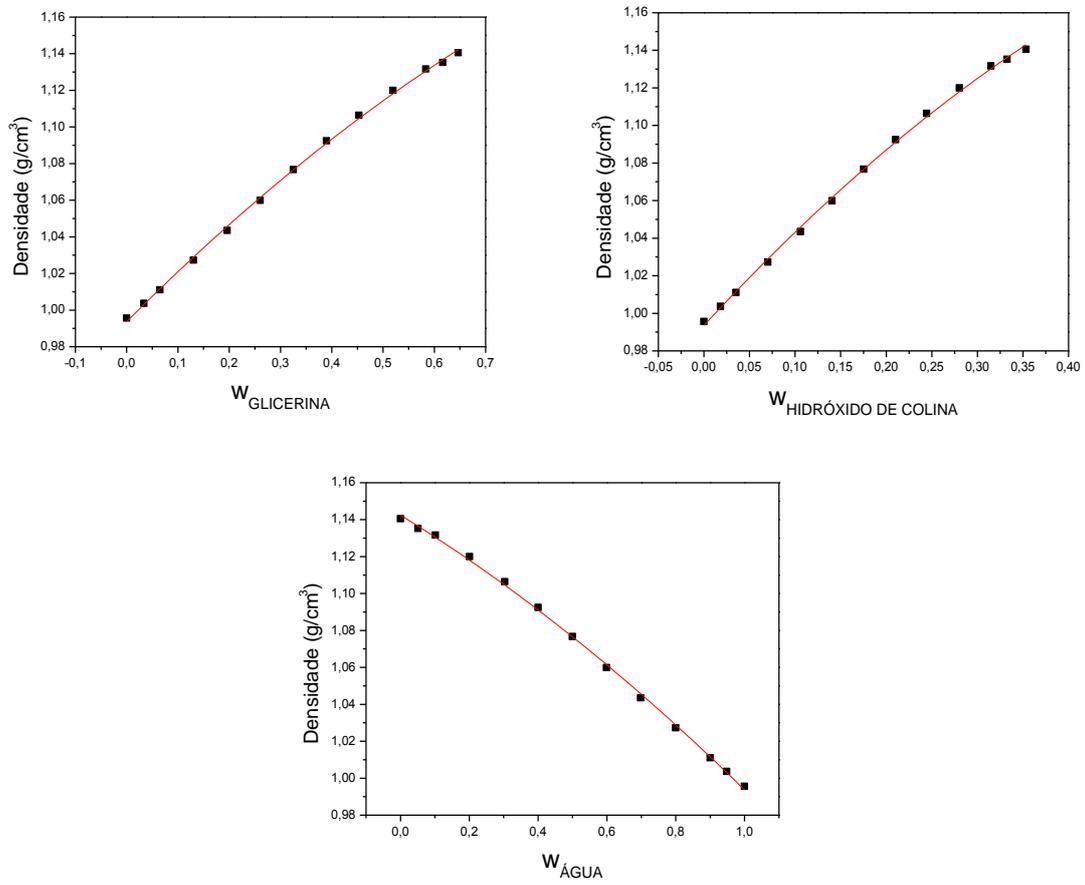
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.6 - Curvas de calibração da fase rica em 1-butanol para o sistema água + n-butanol + hidróxido de colina a 30 °C



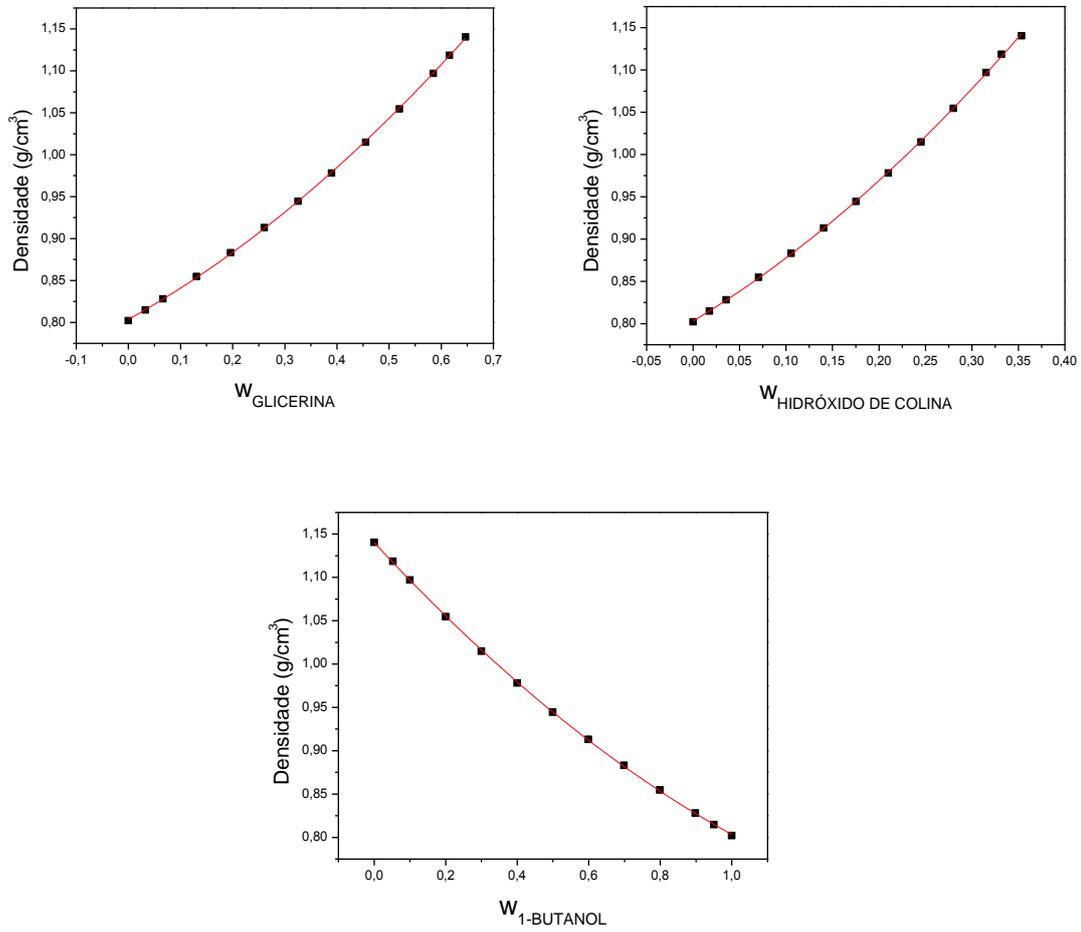
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.7 - Curvas de calibração da fase rica em água para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina+ glicerina a 30 °C



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura A.8 - Curvas de calibração da fase rica em 1-butanol para o sistema água + 1-butanol + hidróxido de colina+ glicerina a 30 °C



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.1 – Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados de viscosidade *versus* conversão por uma equação polinomial do segundo grau

A	B	C	R ²
40,9058	-0,6141	0,00247	0.96

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.2 – Parâmetros obtidos com o ajuste dos dados de velocidade do som *versus* conversão por uma equação linear

A	B	R ²
1474,69	-0,6385	0.94

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.3– Parâmetros obtidos com a curva de calibração para o sistema Água + Glicerina + 1-Butanol a 30 °C

Sistema Água + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C				
	A	B	C	R ²
Fase rica em água				
Água	1,1705	-0,1530	-0,04896	0.99
Glicerina	0,9850	0,2400	-0,0244	0.99
Fase rica em 1-butanol				
Butanol	1,1858	-0,4559	0,0323	0.99
Glicerina	0,8416	0,2045	0,3071	0.99

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.4 – Parâmetros obtidos com a correlação de Hand para o sistema Água + Glicerina + 1-Butanol a 30 °C

Parâmetros	Valores
A	0,792
B	1,499
R ²	0,98

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.5 – Parâmetros obtidos com a curva de calibração para o sistema Água + Hidróxido de Colina + 1-Butanol a 30 °C

Sistema Água + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C				
	A	B	C	R ²
Fase rica em água				
Água	0,9906	0,0225	-0,0332	0,98
H. de Colina	0,9832	0,0347	-0,0229	0,99
Fase rica em 1-butanol				
Butanol	1,0010	-0,2796	0,0924	0,99
H. de Colina	0,8283	0,0222	0,2621	0,99

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela A.6 – Parâmetros obtidos com a curva de calibração para o sistema Água + Hidróxido de Colina + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C

Sistema Água + 1-Butanol + Glicerina a 30 °C				
	A	B	C	R ²
Fase rica em água				
Água	1,1425	-0,1148	-0,0340	0,99
H. de Colina	0,9935	0,5248	-0,2885	0,99
Glicerina	0,9937	0,2806	-0,0788	0,99
Fase rica em 1-butanol				
Butanol	1,1404	-0,4468	0,1097	0,99
H. de Colina	0,8030	0,6613	0,8494	0,99
Glicerina	0,8036	0,3465	0,2666	0,99

Fonte: elaborado pelo autor.