



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DA REDE DE BIODIVERSIDADE E  
BIOTECNOLOGIA DA AMAZÔNIA LEGAL – BIONORTE EM NÍVEL DE  
DOUTORADO**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE BABAÇU (*Attalea spp.*) e SOJA (*Glycine  
max*) UTILIZANDO COMO CATALISADORES LÍQUIDOS IÔNICOS E COMPLEXOS  
DE PIRIDINA**

**ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO SANTOS**

São Luís - MA  
Junho/2016

**ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO SANTOS**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE BABAÇU (*Attalea spp.*) e SOJA (*Glycine max*) UTILIZANDO COMO CATALISADORES LÍQUIDOS IÔNICOS E COMPLEXOS DE PIRIDINA**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento.

São Luís - MA  
Junho/2016

## **ANGELA MARIA CORREA MOUZINHO SANTOS**

### **PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE BABAÇU (*Attalea spp.*) e SOJA (*Glycine max*) UTILIZANDO COMO CATALISADORES LÍQUIDOS IÔNICOS E COMPLEXOS DE PIRIDINA**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Unversidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento

#### **Banca examinadora**

---

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

---

Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfronio

---

Prof. Dr. Adeílton Pereira Maciel

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Rita de Cássia Silva Luz

---

Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia

**São Luís-MA**

**Junho/2016**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Santos, Angela Maria Correa Mouzinho.  
Produção de Biodiesel de óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e soja (*Glycine max*) utilizando como catalisadores líquidos iônicos e complexos de piridina / Angela Maria Correa Mouzinho Santos. -  
2016.  
139 f.  
Coorientador(a): Ulisses Magalhães Nascimento.  
Orientador(a): Fernando Carvalho Silva.  
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Rede - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/ccbs, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.  
1. Biodiesel. 2. Catalisadores complexos. 3. Líquidos iônicos. 4. Planejamento fatorial. I.

A Deus, o supremo que sempre esteve ao meu lado sempre me levando ao caminho da Justiça e Sabedoria.

Ao meu Pai pela alegria de ver meu crescimento profissional e financeiro e principalmente *in memoriam* à minha Mãe que tanto lutou em vida, pelo meu sucesso e seu orgulho, saudades eternas.

Aos meus Irmãos pelo orgulho à minha pessoa vencendo mais uma etapa de minha vida.

Ao meu esposo Eraldo que sempre me incentiva a lutar pelos meus ideais me dando carinho e amor para superar os obstáculos que venham a surgir em minha vida acadêmica.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, nosso Senhor, pela sua presença viva em todos os momentos de minha vida e que sempre esteve ao meu lado me dando força para superar as dificuldades e perseverança para nunca desistir e almejar meus objetivos.

A minha família, pelo apoio em todas as minhas decisões.

Ao meu esposo Eraldo B. dos Santos pela dedicação, carinho e compreensão em todos os momentos que passamos juntos em nossas vidas.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pelo conhecimento, companheirismo, dedicação e orientação em toda minha vida acadêmica e profissional.

Ao Prof. Dr. Ulisses Magalhães Nascimento que fez parte essencial nas orientações e discussões do trabalho e pela grande amizade que tenho por ele.

Às Instituições UFMA pelo ingresso ao Programa de Doutorado Bionorte-UFMA/UFAM, à FAPEMA e CNPq que financiaram o projeto que foi desenvolvido para conclusão do curso.

Aos Professores(a) Adeilton, Gilza, Márcio, Sávio que me apoiaram em conhecimento e materiais para conclusão deste trabalho.

Em especial à prof<sup>a</sup> Cáritas pela paciência e companheirismo em ajudar no desenvolvimento do trabalho.

A a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Martha Laboratório de Físico-química (UFMA/Campus Imperatriz) e ao Prof. Dr. Pedro Ivo (UFTM) pelas análises que ajudaram bastante no andamento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Walkimar (UFF) pelas análises que ajudaram a complementar o trabalho.

Aos amigos Regina Tavares, Claudilene Fonseca, Hilton Louzeiro, Maria José, Gracenilde, Raimundinha, Janilson, Mônica, Lucy Rose pela grande amizade que tenho por eles.

Aos amigos e colegas do laboratório Beatriz, Luciano, Mayara Campos, Maiara Mondego, Jéssica, Renata Valois, Renata, Fernanda, Jhonatan, Jeferson, Mitchell, Wanderson, Rógenes, Sonaly, Maia Daiana, Celis, Sérgio, Rosane, Helson, Kerlen, Marcelo, Jonny, Ziel, Neurene, Rachel, Alycia, Deusilene, Mats, Antonio, Tonny, Danielle, Raelma, Drielle, Thâmara, Thaynara pelos momentos de convivência.

Aos colegas do Doutorado João, Bruno, Glene, Danielle, Michelle, Marisa, Leila, Suellen, Suely, Andréa, Danilo, Vívian Ruth, Carolina, Mariana, Roseane, Sergiane cuja união não desistimos de seguir mesmo com as dificuldades.

Aos meus alunos de iniciação científica Pedro Yuri e Wendel Araújo pela dedicação, amizade e que foram imprescindíveis na realização da pesquisa.

A Doutoranda Renilma que me acolheu com carinho, conhecimento, ajuda em todo

momento para realização do trabalho.

A todos que direta ou indiretamente, também, contribuíram para que este trabalho fosse parcialmente concluído.

“Quero viver Tua palavra  
Quero ser cheio do Teu espírito  
Mas só te peço, livra-me do mal. Nada  
poderá me abalar, nada poderá me  
derrotar, pois minha força e vitória é  
Jesus”.

*(Força e Vitória – Eliana Ribeiro)*



SANTOS, Angela Maria Correa Mouzinho. **Produção de biodiesel de óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e soja (*Glycine max*) utilizando como catalisadores líquidos iônicos e complexos de piridina.** 2016. 139 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Maranhão, 2016.

## RESUMO

O uso de líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina são uma alternativa interessante para utilizar em processos de síntese orgânica, principalmente na reação de transesterificação para produção de biodiesel. Eles podem vir a substituir os catalisadores básicos homogêneos (NaOH e KOH) devido a saponificação do meio reacional e na etapa de purificação dificuldade de recuperação do catalisador. Estes compostos possuem vantagens que melhora o processo reacional e podem ser usados tanto como solventes ou catalisadores, sendo possível a sua reutilização. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar os LI e outros catalisadores a base de piridina e piridina alquílica com ácidos de Brønsted e Lewis e avaliar a eficiência catalítica destes na reação de transesterificação do óleo vegetal de babaçu e soja com metanol e etanol, assim como otimizar as condições reacionais para obtenção do biodiesel utilizando a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e caracterizar o biodiesel pela normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – RDC Nº14/2012. A composição estrutural dos catalisadores foi identificada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e RMN de  $^1\text{H}$ . Os rendimentos em massa dos catalisadores foram acima de 65%. Os resultados obtidos nos ensaios catalíticos da reação de transesterificação com óleo de babaçu e soja via rota metílica e etílica foram satisfatórios para conversão a ésteres com rendimento médio acima de 70%. Foi observada pela Cromatografia de Camada Fina (CCF) a separação dos compostos no biodiesel e pelo FTIR observaram-se os grupos funcionais presente na conversão do óleo a ésteres. A análise quantitativa por Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC) revelou que os compostos clorobis(piridina)estanho(II) diidratado  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (71,6%); clorobis(colidina)zinco(II)  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  (86,5%); cloro(colidina)alumínio(III)  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$  (89,2%); *p*-toluenosulfonato de piridínio  $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$  (79,2%); *p*-toluenosulfonato de piridínio  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$  (89,1%), diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico  $[p\text{-ATS}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  (85,3%) empregados na transesterificação do óleos vegetais obtiveram desempenho satisfatório na síntese de biodiesel. No planejamento fatorial e a MSR observou-se a eficiência do diidrogeno fosfato *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico na síntese de biodiesel. Para o biodiesel metílico de babaçu (BMB) a variável mais significativa foi à razão molar. No entanto, o biodiesel metílico de soja (BMS), o biodiesel etílico de soja (BES) e o biodiesel etílico de babaçu (BEB), todas as variáveis influenciaram no processo e foram estatisticamente significativas. A ANOVA (Análise de Variância) prevê um modelo com boa concordância e preditivo nos resultados da conversão a ésteres. As melhores condições reacionais no processo de otimização para a produção de biodiesel empregando o  $[p\text{-ATS}^-][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  foram para o BMB (91,7%) razão molar (RM) álcool: óleo 17,5:1, LI 3,5%, temperatura 185 °C, BMS (97,3%) RM álcool: óleo 10:1, LI 2,0%, temperatura 200 °C, BEB (92,2%) RM álcool: óleo 25:1, LI 5,0%, temperatura 200 °C e BES (98,3%) RM álcool: óleo 30,1:1, LI 3,5%, temperatura 185 °C. No ponto máximo calculado para o BMB, a ANOVA foi estatisticamente significativa com o  $R^2 = 93,0\%$ . As melhores condições para alcançar o ponto máximo foram: RM álcool: óleo 30,5:1, LI 4,68% e temperatura de 171 °C com rendimento de 92,2% a ésteres. Portanto, os catalisadores utilizados na produção de biodiesel obtiveram elevados desempenho a ésteres metílicos e etílicos e podem ser estudados em trabalhos futuros para outros tipos de reações orgânicas.

**Palavras chaves:** biodiesel, líquido iônico, calisadores complexos, planejamento fatorial.

SANTOS, Angela Maria Correa Mouzinho. **Production of biodiesel babassu oil (*Attalea spp.*) and soybean (*Glycine max*) using as catalysts ionic liquids and pyridine complexes.** 2016. 139 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Maranhão, 2016.

### ABSTRACT

The use of ionic liquids and pyridine complex catalysts are an interesting alternative for use in organic synthesis processes especially in the transesterification reaction for producing biodiesel. They may come to replace homogeneous basic catalysts (NaOH and KOH) because of saponification of the reaction medium and the purification step difficulty catalyst recovery. These compounds have advantages that improve the reaction process and can be used as both solvents and catalysts, it being possible reuse. The objective of this study was to synthesize and characterize the LI and other catalysts pyridine base and pyridine alkyl with Brønsted acids and Lewis and evaluate the catalytic efficiency of the transesterification of vegetable oil babassu oil and soybean with methanol and ethanol, as well as optimize the reaction conditions for obtaining biodiesel using the technique of Delineation Composite Central Rotational (CCRD) and Response Surface Methodology (RSM) and characterize biodiesel by the standards of the National Petroleum, Natural Gas and Biofuels - RDC 14/2012. The structural composition of the catalysts was identified by spectroscopy in the infrared (FTIR) and <sup>1</sup>H NMR. The yields mass of the catalysts were above 65%. The results obtained in catalytic testing of transesterification reaction with babassu oil and soybean via methyl ethyl route were satisfactory for conversion to esters with average yield above 70%. It was observed by Thin Layer Chromatography (TLC) separation of the compounds of biodiesel and the observed FTIR the functional groups present in the ester oil conversion. Quantitative analysis by Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID) showed that the compounds chlorobis (pyridine)tin(II) dihydrate [Sn(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (71.6%); chlorobis(collidine)Zinc(II) [Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (86.5%); chlorine(collidine) aluminum (III) [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>] (89.2%); pyridinium *p*-toluenesulfonate [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (79.2%); pyridinium *p*-toluenesulfonate [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (89.1%), dihydrogen phosphate *p*-aminotoluene-*m*-sulfonic [*p*-ATS<sup>-</sup>] [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (85.3%) used in the transesterification of vegetable oils obtained satisfactory performance in biodiesel synthesis. In the factorial design and the MSR observed efficiency of dihydrogen phosphate *p*-aminotoluene-*m*-sulfonic for biodiesel synthesis. For biodiesel methyl babassu (BMB) the most significant variable was the molar ratio. However, the methyl soybean biodiesel (BMS), soybean biodiesel ethyl (BES) and ethyl biodiesel babassu (BEB), all variables affecting the process and were statistically significant. ANOVA (Analysis of Variance) provides a model with good concordance and predictive results in conversion to esters. The better reaction conditions in the optimization process for the production of biodiesel employing the [*p*-ATS<sup>-</sup>] [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] was BMB (91.7%) molar ratio (MR) methanol: oil 17.5: 1, LI 3.5%, temperature 185 ° C, BMS (97.3%) RM methanol: oil 10: 1, LI 2.0%, temperature 200 ° C, BEB (92.2%) MR ethanol: oil 25: 1, LI 5.0%, temperature 200 ° C and BES (98.3%) MR ethanol: oil 30.1: 1, 3.5% LI, 185 ° C temperature. At the maximum point calculated for BMB, ANOVA was statistically significant with R<sup>2</sup> = 93.0%. Optimum conditions for achieve maximum point were: RM alcohol: oil 30.5: 1, LI 4.68% and temperature of 171 ° C to yield 92.2% to esters. Therefore, the catalysts used in the production of biodiesel obtained high to performance and methyl and ethyl esters can be studied in future work for other types of organic reactions.

**Keyword:** biodiesel, ionic liquid, complexes catalyst, factorial design.

Figura 1 - Cátions e Ânions característicos de líquidos iônicos.....	20
Figura 2 - Composição física do coco babaçu.....	28
Figura 3 - Matriz Energética Brasileira – 2013 – 2050.....	32
Figura 4 - Espectro na região do infravermelho da colidina (A) e do cloro(colidina)alumínio(III) $[Al(TPy)Cl_3]$ (B).....	66
Figura 5 - Espectro na região do infravermelho da colidina (A) e do clorobis(colidina)zinco(II) $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ (B).....	67
Figura 6 - Espectro na região do infravermelho da piridina (A) e do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado $[Sn(Py)_2Cl_2].2H_2O$ (B).....	67
Figura 7 - Espectros na região do IV da colidina (A) e do líquido iônico p-toluenosulfonato de colidina $[TPy^+][p-TSA^-]$ (B).....	69
Figura 8 - Espectros na região do IV da piridina (A) e do líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio $[Py^+][p-TSA^-]$ (B).....	70
Figura 9 - Espectros na região do IV do ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (A) e do líquido iônico dihidrogenofosfato de 4-aminotolueno-3-sulfônico $[HSO_3-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$ (B) e a expansão na região de 1500 - 600 $cm^{-1}$ .....	72
Figura 10 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do cloro(colidina)alumínio(III) $[Al(TPy)Cl_3]$ em solução de $CDCl_3$ ( $\delta$ em ppm).....	74
Figura 11 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do cloro(colidina)zinco(II) $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ em solução de $CDCl_3$ ( $\delta$ em ppm).....	74
Figura 12 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado $[Sn(Py)_2Cl_2].2H_2O$ em solução de $CDCl_3$ ( $\delta$ em ppm).....	75
Figura 13 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do p-toluenosulfonato de piridina $[Py^+][p-TSA^-]$ em solução de $CDCl_3$ ( $\delta$ em ppm).....	77
Figura 14 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do p-toluenosulfonato de colidina $[TPy^+][p-TSA^-]$ em solução de $CDCl_3$ ( $\delta$ em ppm).....	77
Figura 15 - Espectro de RMN de $^1H$ (400 MHz) do dihidrogeno fosfato de p-aminotolueno-m-sulfônico $[HSO_3-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$ em solução de DMSO ( $\delta$ em ppm).....	78
Figura 16 - Representação ORTEP do p-toluenosulfonato de piridínio: duas moléculas na unidade assimétrica.....	79
Figura 17 - Cromatograma dos produtos da transesterificação: I. Óleo de babaçu, II. BMB- $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ (exp. III), III. BMB- $[HSO_3-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$ (exp. XII), IV. $[TPy^+][p-TSA^-]$ (ensaio VIII), V. BMB- $[Py^+][p-TSA^-]$ (ensaio X), VI. Glicerina. ...	89
Figura 18 - Cromatograma do Biodiesel Metílico de Babaçu obtido com clorobis(colidina)zinco(II) $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ .....	91
Figura 19 - Cromatograma do Biodiesel Etílico de Soja obtido com líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio $[Py^+][p-TSA^-]$ .....	92
Figura 20 - Espectros de FTIR do óleo de babaçu (B) e do Biodiesel Metílico de Babaçu (A) utilizando o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridina $[Py^+][p-TSA^-]$ .....	93
Figura 21 - Análise dos efeitos e suas interações pelo gráfico de pareto dos ésteres metílicos de babaçu (BMB) e soja (BMS).....	96
Figura 22 - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres metílicos de babaçu (BMB).....	99
Figura 23 - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres metílicos de soja (BMS).....	100
Figura 24 - Análise dos efeitos e suas interações pelo gráfico de Pareto dos ésteres etílicos de babaçu (BEB) e soja (BES).....	102

Figura 25 - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres etílicos de babaçu (BEB).....	105
Figura 26 - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres etílicos de soja (BES).....	106
Figura 27 - Gráfico de Contorno do ponto ótimo do Biodiesel Metílico de Babaçu. ....	107
Figura 28 - Reciclagem do catalisador na transesterificação do óleo de babaçu e soja metílico e etílico. ....	108

## Índice de Esquemas

Esquema 1 - Síntese do nitrato de etilamônio.....	18
Esquema 2 - Equação geral de Transesterificação de triacilgliceróis, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos. ....	34
Esquema 3 - Reação de síntese do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado - $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	64
Esquema 4 - Reação de síntese do cloro(2,4,6-trimetilpiridina)alumínio(III) ou cloro(colidina)alumínio(III) - $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ .....	64
Esquema 5 - Reação de síntese do clorobis(2,4,6-trimetilpiridina)zinco(II) ou clorobis(colidina)zinco(II) - $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$ .....	64
Esquema 6 - Reação de síntese do p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ou p-toluenosulfonato de colidina $[\text{TPy}^+][\text{p-TSA}^-]$ .....	65
Esquema 7 - Reação de síntese do p-toluenosulfonato de piridínio $[\text{Py}^+][\text{p-TSA}^-]$ .....	65
Esquema 8 - Reação de síntese do dihidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico $[\text{HSO}_3\text{-m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .....	65

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Catalisadores complexos e líquidos iônicos. ....	24
Tabela 2 - Composição do óleo de soja. ....	27
Tabela 3 - Características físico-químicas do óleo de soja. ....	28
Tabela 4 - Composição do óleo de babaçu. ....	30
Tabela 5 - Características físico-químicas do óleo de babaçu. ....	31
Tabela 6 - Reação de Transesterificação do Biodiesel utilizando líquidos iônicos e catalisadores complexos. ....	38
Tabela 7 - Condições Cromatográficas do CG-DIC. ....	59
Tabela 8 - Planejamento Fatorial Completo $2^3$ com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais. ....	61
Tabela 9 - Planejamento Fatorial Completo $2^3$ com três pontos centrais e seis pontos axiais para o biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja. .... <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
Tabela 10 - Absorção dos espectros na região do infravermelho dos precursores (colidina e piridina) e do catalisadores $[Al(TPy)Cl_3]$ , $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ , $[Sn(Py)_2Cl_2].2H_2O$ . ....	68
Tabela 11 - Absorção dos espectros do IV dos precursores (colidina e piridina) e dos LI $[TPy^+][p-TSA^-]$ e $[Py^+][p-TSA^-]$ . ....	71
Tabela 12 - Absorção dos espectros do IV do ácido p-aminotolueno-m-sulfônico (A) e do LI diidrogeno fosfato de p-aminotolueno-m-sulfônico $[HSO_3-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$ . ....	73
Tabela 13 - Deslocamentos químicos de $^1H/\delta$ ppm (relativo ao TMS, 400 MHz) do $[Al(TPy)Cl_3]$ , $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ e $[Sn(Py)_2Cl_2].2H_2O$ estudados em solução de $CDCl_3$ . O número de prótons em cada pico e as constantes de acoplamento e infravermelho dos catalisadores. ....	76
Tabela 14 - Deslocamentos químicos de $^1H/\delta$ ppm (relativo ao TMS, 400 MHz) do $[TPy^+][p-TSA^-]$ , $[Py^+][p-TSA^-]$ e $[HSO_3-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$ estudados em solução de $CDCl_3$ e DMSO, o número de prótons em cada pico e as constantes de acoplamento e infravermelho dos líquidos iônicos. ....	78
Tabela 15 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) selecionados para o p-toluenosulfonato de piridínio $[Py^+][p-TSA^-]$ . Operações de simetria utilizadas para gerar a molécula (a) y, -x+1, y+1/2 e (b) x, -z+3/2. ....	80
Tabela 16 - Análises físicas e rendimentos dos líquidos iônicos e calisadores complexos de piridina. ....	81
Tabela 17 - Solubilidade dos líquidos iônicos e catalisadores em solventes polares e apolares. ....	82
Tabela 18 - Análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja. ....	84
Tabela 19 - Teor de ésteres metílicos e etílicos do Biodiesel de Babaçu e Soja utilizando os líquidos iônicos e os catalisadores complexos de piridina. ....	87
Tabela 20 - Fator de Retenção dos ésteres metílicos e etílicos do Biodiesel de Babaçu na cromatoplaça. ....	90
Tabela 21 - Análise do planejamento fatorial completo com pontos axiais e centrais para o teor de ésteres do biodiesel metílico de babaçu (BMB) e soja (BMS). ....	94
Tabela 22 - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Metílico de Babaçu. ....	97
Tabela 23 - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Metílico de Soja. ....	97
Tabela 24 - Análise do planejamento fatorial completo com pontos axiais e centrais para o teor de ésteres do Biodiesel Etílico de Babaçu (BES) e Soja (BES). ....	101

Tabela 25 - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Etílico de Babaçu. ....	104
Tabela 26 - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Etílico de Soja. ....	104
Tabela 27 - Análise de Variância do ponto ótimo para produção de Biodiesel Metílico de Babaçu. ....	107
Tabela 28 - Análise da Reciclagem do diidrogeno fosfato de p-aminotolueno-m- sulfônico no BMB, BEB, BMS e BES. ....	108
Tabela 29 - Análises das propriedades do Biodiesel de Babaçu e Soja pela norma ANP. ....	109

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

---

[Al(TPy)Cl<sub>3</sub>] – cloro(colidina)alumínio(III)

[Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] – *p*-toluenosulfonato de piridínio

[Sn(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O – clorobis(piridina)estanho(II) diidratado

[TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] – *p*-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ou *p*-toluenosulfonato de colidina

[Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – clorobis(colidina)zinco(II)

[*p*-ATS<sup>+</sup>][[H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] ou [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] – dihidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico ou dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico

A.G.L. – Ácidos Graxos Livres

ABNT/ONS – Associação Brasileira de Normas Técnicas/ Organismo de Normalização Setorial de Petróleo

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – *American Oil Chemists' Society*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

CCF – Cromatografia de Camada Fina

CEN – Comité Européen de Normalisation

CG – Cromatografia Gasosa

DIC – Detector Ionização em Chamas

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

dm – Distância percorrida pelos componentes

dr – Distância percorrida pela fase móvel

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

EtOH – etanol

I.A. – Índice de Acidez

I.I. – Índice de Iodo

I.P. – Índice de Peróxido

I.S. – Índice de Saponificação

ISO – International Organization for Standardization

LI – Líquido iônico

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

PDE – Plano Decenal de Expansão de Energia

RMN de <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio



<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	17
2.1	<b>Líquidos iônicos</b>	17
2.1.1	Histórico	17
2.1.2	Características Gerais	19
2.1.3	Líquido Iônico e Catalisadores complexos organometálicos	22
<b>2.2</b>	<b>Óleos Vegetais e sua utilização na Produção de Biodiesel</b>	25
2.2.1	Soja	26
2.2.1.1	Composição Química do Óleo de Soja	27
2.2.2	<i>Babaçu</i>	28
2.2.2.1	Composição química do óleo de babaçu	30
2.3	<b>Biodiesel</b>	31
2.3.1	Catálise para a obtenção de biodiesel	34
2.3.1.1	Catalisadores sólidos	36
<b>2.4</b>	<b>Aplicação de Líquidos Iônicos e Catalisadores complexos na Reação de Transesterificação</b>	37
<b>2.5</b>	<b>Planejamento Experimental</b>	41
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b>	47
3.1	Objetivo geral	47
3.2	Objetivos específicos	47
<b>4</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	48
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	50
<b>5.1</b>	<b>Preparação dos catalisadores ácidos de amino aromáticos com ácidos de Brønsted e de Lewis</b>	50
5.1.1	Síntese do cloro(2,4,6-trimetilpiridina)alumínio(III) ou cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl <sub>3</sub> ]	50
5.1.2	Síntese do clorobis(2,4,6-trimetilpiridina)zinco(II) clorobis(colidina)zinco(II) [Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	50
5.1.3	Síntese do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado [Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	51
5.1.4	Síntese do p-tolueno sulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ou p-toluenosulfonato de colidina [TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	51
5.1.5	Síntese do p-tolueno sulfonato de piridínio [Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	51
5.1.6	Síntese do dihidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico [HSO <sub>3</sub> -m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	51
<b>5.2</b>	<b>Caracterização Físico-Química dos Líquidos Iônicos e dos Catalisadores complexos de piridina</b>	52
5.2.1	Densidade	52
5.2.2	Condutividade	52
5.2.3	Solubilidade	52
<b>5.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS E DOS CATALISADORES COMPLEXOS DE PIRIDINA</b>	52
5.3.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.3.2	Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de <sup>1</sup> H)	53
5.3.3	Determinação das Estruturas Cristalinas	53
5.3.4	Análise Termogravimétrica (TG-DTA, DSC)	53

<b>5.4</b>	<b>Análise físico-química do óleo de babaçu (<i>Attalea spp.</i>) e soja (<i>Glycine max</i>)</b>	<b>54</b>
5.4.1	Índice de Acidez (I.A.) - AOCS Cd3d-63	54
5.4.2	Índice de Iodo (I.I.) – AOCS Cd1b-87	54
5.4.3	Índice de Peróxido (I.P.) – AOCS Cd8b-90	54
5.4.4	Índice de Saponificação AOCS Cd3-25	55
5.4.5	Umidade - AOCS Ca2c-25	55
5.4.6	Percentagem de ácidos Graxos Livres (% A.G.L.) - AOCS Ca 5a-40	55
5.4.7	Índice de Refração - AOCS Cc 7-25	56
<b>5.5</b>	<b>Transesterificação do óleo de babaçu e soja utilizando os catalisadores por aquecimento - condução térmica</b>	<b>56</b>
5.5.1	Análise qualitativa da taxa de conversão dos ácidos graxos por Cromatografia de Camada Fina (CCF)	56
5.5.2	Decantação	57
5.5.3	Purificação do biodiesel metílico ou etílico de babaçu e soja	57
5.5.4	Análises físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos de babaçu e soja	58
5.5.4.1	Determinação da Massa Específica	58
5.5.4.2	Determinação da viscosidade cinemática	58
5.5.4.3	Teor de ésteres e glicerina	58
5.5.4.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	59
5.6	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU E SOJA	60
5.6.1	<i>Otimização da Reação de Transesterificação do óleo de babaçu e soja</i>	60
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>63</b>
<b>6.1</b>	<b>Síntese e Caracterização dos Líquidos Iônicos e dos Catalisadores complexos de piridina</b>	<b>63</b>
6.1.1	Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR) dos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl <sub>3</sub> ], clorobis(colidina)zinco(II) [Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ], e clorobis(piridina)estanho(II) [Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	66
6.1.2	Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR) dos Líquidos Iônicos p-toluenosulfonato de piridínio [Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ], p-toluenosulfonato de colidina [TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ] e diidrogeno fosfato de p-aminotolueno-m-sulfônico [HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	69
6.1.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de <sup>1</sup> H) dos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl <sub>3</sub> ], clorobis(colidina)zinco(II) [Zn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado [Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O]	73
6.1.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton RMN de <sup>1</sup> H do p-toluenosulfonato [Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ], p-toluenosulfonato de colidina [TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ] e do diidrogeno fosfato do p-aminotolueno-m-sulfônico [HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	76
6.1.5	Estudo Estrutural do p-toluenosulfonato de piridínio [Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	79
<b>6.2</b>	<b>Caracterização física dos Líquidos Iônicos e Catalisadores complexos de piridina</b>	<b>80</b>
6.2.1	Solubilidade dos Catalisadores	82
<b>6.3</b>	<b>Caracterização físico-química do óleo de babaçu (<i>Attalea ssp.</i>) e soja (<i>Glycine max</i>)</b>	<b>84</b>
<b>6.4</b>	<b>Transesterificação do óleo de babaçu (<i>Attalea ssp.</i>) e soja (<i>Glycine max</i>)</b>	<b>86</b>
6.4.1	Ensaios preliminares para a obtenção de biodiesel utilizando os líquidos iônicos	86

6.4.2	Análises Cromatográficas da Produção de Biodiesel	89
6.4.2.1	Cromatografia em Camada Fina (CCF)	89
6.4.2.2	Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama (CG-DIC)	90
6.4.3	Análise Espectroscópica na região de Absorção do Infravermelho do Biodiesel Metílico de babaçu	92
<b>6.5</b>	<b>Análise do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para o Biodiesel Metílico do Babaçu (BMB) e Soja (BMS)</b>	<b>93</b>
6.5.1	Gráfico de Pareto para o BMB e BMS	95
6.5.2	Análise de Variância (ANOVA) do BMB e BMS	96
6.5.3	Análise do Método Superfície de Resposta (MSR) para o BMB e BMS	98
<b>6.6</b>	<b>Análise do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para o Biodiesel Etílico do Babaçu e Soja</b>	<b>100</b>
6.6.1	Gráfico de Pareto para o BEB e BES	102
6.6.2	Análise de Variância (ANOVA) do BEB e BES	103
6.6.3	Análise do Método Superfície de Resposta (MSR) para o BEB e BES	105
6.6.4	Determinação do Ponto ótimo para o BMB	106
<b>6.7</b>	<b>Reciclagem do dihidrogeno fosfato p-aminotolueno-m-sulfônico [HSO<sub>3</sub>-m-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]</b>	<b>108</b>
<b>6.8</b>	<b>Caracterização do Biodiesel Metílico e Etílico de Babaçu e Soja</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>111</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>113</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>126</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm-se buscado energias alternativas oriundas de fontes renováveis e menos poluentes para diminuir o impacto ambiental devido a crescente demanda do uso de combustíveis fósseis. Nesse contexto, o biodiesel aparece como um combustível promissor em alternativa ao diesel, pode ser produzido a partir de óleos vegetais, uma vez que este é biodegradável e gera baixas emissões de CO<sub>2</sub>, enxofre, hidrocarbonetos não queimados e materiais particulados, quando comparado ao equivalente petroquímico.

O biodiesel é uma das alternativas mais promissoras para biocombustíveis, na sua produção utiliza-se óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais. Ele é obtido a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras animais com metanol ou etanol e catalisadores homogêneos básicos ou ácidos, tendo como produto os ésteres alquílicos e subproduto a glicerina. O processo de produção tem baixo custo, a reação utiliza temperatura ambiente e equipamentos simples. Porém, o processo apresenta algumas desvantagens como: necessidade de especificação da matéria-prima, saponificação do meio reacional e difícil separação do catalisador após a reação.

Para o controle ambiental estão sendo associados novos métodos a processos que possam diminuir os resíduos químicos que podem afetar a saúde humana e o meio ambiente, diante disso uma nova alternativa surge a “química verde”. Os setores industriais e agropecuários têm trabalhado nesse aspecto como também no reaproveitamento dos seus recursos para que estes não venham impactar ainda mais o meio ambiente. A Química Verde é definida pela aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas, sendo aplicada na síntese de catalisadores; eliminação ou substituição de solventes; uso de matérias-primas renováveis; substituição de produtos tóxicos por outros ambientalmente aceitáveis; controle e processos químicos; melhoria nos processos de separação (FAUZI, AMIN, 2012). Neste sentido, uma nova classe de compostos tem despertado o interesse da comunidade científica e da indústria por suas diversas propriedades físicas e químicas, denominados de “líquidos iônicos”. O crescimento de artigos publicados sobre esses compostos têm sido bastante acentuado nos últimos anos.

Os líquidos iônicos (LI) são produzidos em sua maioria empregando-se imidazólio e piridínio e têm apontado que estes podem ser excelentes catalisadores para reações de síntese orgânica, como por exemplo, a transesterificação de ácidos

graxos. Ademais, podem ser facilmente recuperados e reutilizados com baixa geração de subprodutos e ausência de solventes orgânicos (ZHOU *et al.*, 2012). Neste sentido, os LI podem vir a ser o meio ideal para a realização de reações promovidas para síntese de biodiesel.

Os líquidos iônicos (LI) são uma classe de fluidos inovadores na química, com um grande potencial em processos de síntese e de separação. Basicamente, os líquidos iônicos são sais com baixo ponto de fusão o suficiente para ser liquefeito a temperatura ambiente, com pressões de vapor extremamente baixas e estrutura química altamente assimétrica, contendo em sua estrutura ânions e cátions orgânicos e/ou inorgânicos (PERIC *et al.*, 2014).

Os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial de serem “solventes projetados”; ou seja, com uma manipulação eficiente de ânions e cátions e sintetizados com diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações. Os líquidos iônicos têm elevada estabilidade térmica e química, o que permite a reutilização em vários ciclos reacionais (FAUZI; AMIN, 2012, LUO *et al.*, 2013).

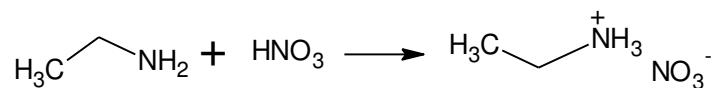
Além dos líquidos iônicos, outro tipo de catalisador a ser estudado, são os sais complexos de piridina que podem ser úteis na compreensão e avaliação dos efeitos de acoplamento do único par de n-elétrons referente as propriedades e comportamento da piridina. Além disso, estes compostos são interessantes para muitas reações (hidrogenação, epoxidação, alcoólise) (BEHR, WESTFECHTEL, GOMES, 2008; HERBERT; GALINDO, MONTILLA, 2009).

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Líquidos iônicos**

#### **2.1.1 Histórico**

Apesar do crescente interesse nas últimas décadas, os líquidos iônicos (LI) não são recentes. Atribui-se seu início a síntese do nitrato de metilamônio (Esquema 1) por Paul Walden (1914), na revista *Bulletin l' Académie Imperiale des Science de St. Pétersbourg* (WASSERSCHIED; WELTON, 2008).

**Esquema 1 - Síntese do nitrato de etilamônio**

Após três décadas surge a primeira patente requerida por C. Graenacher relatando a dissolução da celulose em haletos de espécies nitrogenadas com o cloreto de 1-benzilpiridínio e o cloreto de 1-etilpiridínio, em temperaturas inferiores a 100 °C (WASSERSCHIED; STARK, 2010 apud GRAENACHER, 1934). A partir desse trabalho, outros processos de síntese começaram a ser aplicados nas indústrias utilizando os líquidos iônicos.

Em 1950 foi realizada a primeira síntese de líquidos iônicos contendo cloro aluminato, por Hurley e Wier; todavia, o estudo aprofundado sobre esse processo deu-se a partir da década de 70, pelos grupos liderados por Osteryoung e Wilkes (KOEL, 2009). Esse sistema é formado por um cátion (dialquilimidazólio) e um ânion ( $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) misturado que resulta no abaixamento do ponto de fusão, tornando-os efetivamente líquidos iônicos à temperatura ambiente.

Ainda que suas propriedades físico-químicas fossem bastante interessantes, do ponto de vista tecnológico, estes apresentavam algumas desvantagens, tais como: alta instabilidade no meio reacional, elevada higroscopia e difícil manipulação.

No final da década de 80 e início de 90 começam a surgir trabalhos empregando líquidos iônicos como meio alternativo de síntese para reações orgânicas. Neles foram relatados a estabilidade desses sistemas em relação ao processo de hidrólise, quando usados com solventes, sendo este um marco na história da aplicação dos LI. Na metade dos anos 90 surgiram os primeiros trabalhos com LI estáveis à água e ao ar por Wilkes e Zaworotko (DE LIMA, 2011).

Com a descoberta de vários LI, a nomenclatura destes compostos foi bastante modificada, esses sais costumavam ser denominados apenas de *Molten Salts*, passaram a ser chamados de *Room Temperature Molten Salt*, para serem diferenciados dos sais inorgânicos, que são sais fundidos em altas temperaturas.

Posteriormente foram denominados de *Room-Temperature Ionic Liquid* (*Líquidos iônicos a temperatura ambiente*), e atualmente são conhecidos apenas como *Ionic Liquid* (*Líquido iônico*). Estas duas últimas denominações contêm diferenças nas quais os *Ionic liquid* são sais com ponto de fusão menor que 100 °C; enquanto que os *Room-Temperature Ionic Liquid* são aqueles que de fato são líquidos a temperatura ambiente (TORIMOTO *et al.*, 2012).

Dentre as diversas classes existentes desses compostos, sendo a mais estudada é a de derivados imidazólicos que apresentam uma auto-organização na fase sólida, líquida e gasosa. Esses sais tem uma tendência a formar redes conectadas por ligações de hidrogênio, formando um arranjo tridimensional através de cadeias de anéis de imidazólio (GUO *et al.*, 2011; BESSA, 2015). Outra classe de líquidos iônicos que começam a ser estudados são os compostos baseados nos íons piridínicos (CORNELLAS *et al.*, 2011; FANG; YANG; JIAO, 2011).

### 2.1.2 Características Gerais

Por definição, os líquidos iônicos são sais constituídos por íons e que apresentam pontos de fusão inferiores a 100 °C e são considerados apróticos e próticos. Os líquidos iônicos apróticos são também conhecidos como clássicos ou convencionais são constituídos por cátions orgânicos volumosos e grande variedade de ânions (PERIC *et al.*, 2014; MATON; VOS; STEVANS, 2013). Os líquidos iônicos próticos são geralmente obtidos pela neutralização de uma base orgânica, geralmente uma amina polissubstituída, e ácido orgânico alifático (XIAO *et al.*, 2014; TREMBLAY; NGUYEN; ROCHEFORT, 2013), ocorrendo uma transferência de prótons do ácido de Brønsted com uma base de Brønsted (HASHIMOTO; FUJII; SHIBAYAMA, 2013).

Nesses LI, existe um próton disponível para a formação de ligações de hidrogênio, podendo em alguns casos atuar como catalisador (ANOUTI; JACQUEMIN, 2014). Dentre estes, os líquidos iônicos próticos são os mais baratos e obtidos de forma mais fácil (MENNE; ANOUTI; BALDUCCI, 2013). Estes são amplamente utilizadas como solventes em processos eletroquímicos (devido ao seu caráter inerte), reações enzimáticas, catalisadores em reações orgânicas, processos de separação química e como aditivos poliméricos, (FRANZOI *et al.*, 2011; ANANTHARAJ; BANERJEE, 2011).

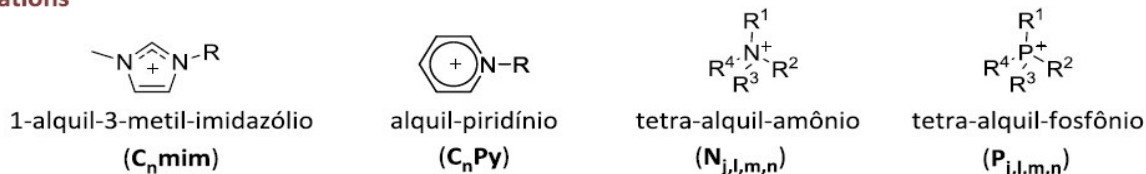
Diferentemente de outros solventes verdes, os líquidos iônicos são formados exclusivamente por íons. Os líquidos iônicos são sintetizados a partir de cátions inorgânicos e orgânicos e ânions de ácidos de Brønsted e Lewis. Esta constituição incomum resulta em solventes com pressão de vapor desprezível, boa condutividade, amplo espectro eletroquímico, alta estabilidade térmica, e ampla faixa de operação em estado líquido e polaridade próxima de solventes orgânicos polares próticos e apróticos.

Estas propriedades decorrem da interação entre íons volumosos e/ou com carga deslocalizada, como em cátions derivados de bases de Lewis (átomos de

nitrogênio e fósforo como doadores) e em ânions poliatômicos (Figura 1) (DE LIMA, 2011).

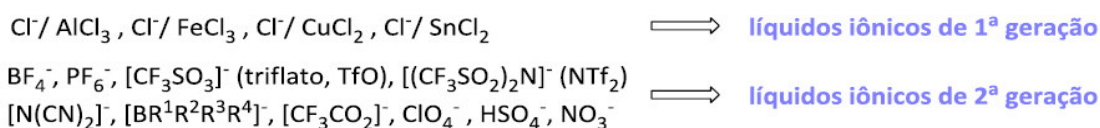
**Figura 1** - Cátions e Ânions característicos de líquidos iônicos.

**Cátions**



**j, l, m, n: número de átomos de carbono das cadeias alquílicas**

**Ânions**



**Fonte:** DE LIMA, 2011.

Entre os sais inorgânicos, é notável o abaixamento do ponto de fusão conforme se aumenta o tamanho do cátion. Entre os derivados de imidazol e piridínio, o ponto de fusão sofre diminuição com o aumento da cadeia carbônica lateral, devido ao distanciamento entre os íons e por consequência das interações de Van der Waals (WASSERSCHIED; STARK, 2010).

Além do efeito do cátion no ponto de fusão, o ânion tem grande importância, pois o aumento da distância interiônica dos sais podem ser observados de duas formas diferentes; por um lado os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , são considerados esféricos e tem seus pontos de fusão diminuídos em relação a distância ao cátion, por outro lado, os ânions  $\text{F}_3\text{CSO}_3^-$ ,  $\text{F}_3\text{CCOO}^-$ ,  $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N}^-$ , -p-TSA, não são esféricos ao compará-los, percebe-se que além da diferença de tamanho, deve-se considerar a flexibilidade de cada ânion devido a conformação que está mais afastado do cátion que os esféricos (CANCIAM, 2012).

Essa distância interiônica entre os íons está relacionada com as energias reticular e de solvatação (VARELA *et al.*, 2015). A força dominante em líquidos iônicos é de atração eletrostática entre os íons (Equação 1), onde  $Z^+$  e  $Z^-$  são as cargas dos íons e o  $r$  é o raio que os distanciam.

$$F_e = \frac{MZ^+Z^-}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

A energia de rede total em sólidos, como tratado pela *Equação de Born-Landé* ou *Kaputinskii*, depende do produto das cargas individuais dos íons, da



separação entre eles e a eficiência do empacotamento refletida pela constante de Madelung (M), em termos de energia eletrostática. Portanto, os íons maiores com carga unitária, tendem a apresentar pontos de ebulição menores (BATISTELA, 2011).

Geralmente, o tamanho, a forma e a distribuição de carga são fatores significativos que influenciam no ponto de fusão dos sais. Uma pequena mudança na estrutura, como aumento do caráter covalente, tem uma grande influência no ponto de fusão. O aumento do ânion proporciona a redução do ponto de fusão, devido ao aumento do caráter covalente dos íons, e a redução da contribuição da atração eletrostática para a energia da rede do cristal.

Enquanto, para os cátions com baixa simetria, como os imidazólios e suas variadas cadeias alquílicas, distorcem a distribuição dessa carga, proporcionando uma diversidade de compostos com características de não serem sólidos a temperatura ambiente (WASSERSHEID; STARK, 2010).

Outras propriedades dos LI, tais como: solubilidade em outros solventes, janela eletroquímica, resistência térmica, temperatura de transição vítrea, etc., podem ser modificadas variando o comprimento da cadeia alquílica, grupos substituintes funcionais em diversas posições do cátion e tipo de ânion (SHOJAEI *et al.*, 2013).

Os sais derivados do cátion 1,3-dialquil-imidazólio, associado com vários ânions, representam a classe mais investigada de LI. A simples escolha por diferentes grupos alquila e/ou ânions possibilita uma grande variação das propriedades desses materiais, como a hidrofobicidade, viscosidade, densidades, ponto de fusão, condutividade, estabilidade e térmica (MATON; VOS; STEVENS, 2013). Essas propriedades são determinantes com relação a diferentes aplicações desses solventes, como por exemplo: extração, síntese orgânica, catálise, síntese inorgânica, separação, síntese de nanomateriais e reações enzimáticas (MONIRUZZAMANA *et al.*, 2010).

Os LI apresentam viscosidade na faixa de 35 - 574 cP, a temperatura ambiente, que depende da capacidade de formação de ligações de hidrogênio, da basicidade do ânion e das interações de *Van der Waals*, sendo este último fator predominante.

A presença de impurezas também pode alterar a viscosidade dos LI, um desses contaminantes é a presença de água que provoca a diminuição da viscosidade desses solventes, enquanto os cloretos provoca o aumento (MONIRUZZAMANA *et al.*, 2010).

A formação de estruturas ordenadas é utilizada para explicar a alta viscosidade e densidade dos LI que possuem estruturas padrões análogas tanto na fase líquida ou sólida. Além das interações eletrostáticas, outras interações também contribuem no ordenamento estrutural em relação às ligações de hidrogênio,

interações do tipo  $\pi$  entre os anéis aromáticos paralelos, interações fracas entre os hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e os orbitais do anel imidazólico e piridínio, e interações do tipo *Van der Waals* entre as cadeias alifáticas (CONSORTI *et al.*, 2001)

Diversas metodologias de síntese baseadas em procedimentos clássicos são conhecidas e discutidas na literatura (VILA *et al.*, 2012; MAYRAND-PROVENCHER, 2010). Nessas metodologias é possível a aplicação de líquidos iônicos com diferentes cátions (1,4-dialquil-piridínio, N,N,dialquil-pirolidínio, 1-alkil-piridínio e amônio quaternário), sendo utilizados vários solventes e catalisadores, tais como nas de Diels-Alder (WASSERSHEID; STARK, 2010), de Friedel-Crafts (JONI; HAUMANN; WASSERSCHEID, 2010), Henry (MANIKANDAN, 2014), a sulfonilação (NUNTHAPRECHACHAN; PENGPANICH; HUNSON, 2013), alquilação (MAYRAND-PROVENCHER *et al.*, 2010), acetilação (GHORBANI-CHOGHAMARANI; NOROUZI, 2016), a esterificação (ELSHEIKH *et al.*, 2011), a dimerização (LIU *et al.*, 2013; HEROLD *et al.*, 2016) polimerização (LIVI; DUCHET-RUMEAU; GÉRARD, 2011; HOLFMAN; SCHUULZ; HANEMANN, 2013) e catálise enzimática (CORNELAS *et al.*, 2011; MISHRA *et al.*, 2014), muitas vezes levando a taxas superiores em relação aos solventes orgânicos voláteis com melhor seletividade e rendimento.

Os LI têm uma grande variedade de propriedades químicas e físicas que podem ser ajustadas com o tipo de cátions e ânions para cada tipo de reação. Dentre os mais variados tipos de LI, o que contém o cátion do tipo 1,3-dialquil-imidazólio são hoje, os mais estudados e são preparados através de diferentes metodologias (WASSERSHEID; STARK, 2010).

Dentre as várias formas de síntese dos líquidos iônicos está a metodologia baseada em agentes alquilantes fornecendo a quaternização do anel imidazólio, seguido pela associação dos haletos metálicos. Os líquidos iônicos ácidos, em geral são preparados acrescentado o ácido de Brønsted ou de Lewis aos compostos contendo nitrogênio ou fósforo (tetra-alkil amônio, tetra alquilfosfônio etc..) (GUO *et al.*, 2011, DE LIMA, 2011, MAN *et al.*, 2012).

### 2.1.3 Líquido Iônico e Catalisadores complexos organometálicos

Os sistemas catalíticos formados pelos LI e catalisadores complexos organometálicos têm um potencial quando combinados em relação à catálise homogênea tem elevada eficiência e condições reacionais médias e na catálise heterogênea tem fácil reciclo e separação dos produtos. Os líquidos iônicos atuam

como catalisadores, por exemplo, os sistemas formados pela mistura de haletos de 1,3-dialquilimidazólio com  $\text{AlCl}_3$  que atua como aceptor/doador e depende da fração molar do composto de alumínio na mistura. A acidez de Lewis destas misturas faz deles especialmente úteis em sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta e reações orgânicas catalisadas por ácidos tais como alquilação (FERREIRA; SIMÕES; FERREIRA, 2012), esterificação (GUO *et al.*, 2013), desulfurização (LONGO *et al.*, 2014) e de Diels-Alder (ZHU, X. *et al.*, 2012). As reações catalíticas dos líquidos iônicos seguem os principais passos para que ocorra. Essas reações podem ser divididas em três tipos:

1. Adição de hidrogênio e rearranjo de reações.
2. Reações de Clivagem C-C e C-O.
3. Reações de Acoplamento C-C ou C-heteroátomo.

No entanto, os complexos organometálicos são compostos nos quais as ligações metal-carbono são predominantemente iônicas, outros em que prevalece a covalência do tipo sigma ( $\sigma$ ) ou sigma e pi ( $\pi$ ) e outros em que as ligações também são covalentes, mas não podem ser descritas pelos modelos clássicos. Os organometálicos se apresentam como compostos: iônicos; moleculares deficientes em elétrons; poliméricos; moleculares ricos em elétrons e compostos de coordenação (DE SILVEIRA; DA SILVA, 2006). Estes compostos catalíticos são empregados em várias reações de polimerização (SMITH *et al.*, 2016), arilação (HAYASHI *et al.*, 2016), ciclização (PAŽICKÝ *et al.*, 2010) e transesterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Devido às propriedades específicas dos líquidos iônicos e dos complexos organometálicos, diversas aplicações como catalisadores nas reações podem ser inferidas a estes como descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Catalisadores complexos e líquidos iônicos.

Reação Catalítica	Catalisadores	Referência
Reação de Mannich para hidrazonas	Zn(OTf) <sub>2</sub>	YUAN <i>et al.</i> , 2011.
Ciclização via radical	n-Bu <sub>3</sub> SnH	KOMADA; ADACHI; NISHIKAWA, 2012.
Hidrogenação de cetonas	Complexos de Pybox Ósmio(II)	VEGA; LASTRA; GAMASA, 2013.
Trimerização do isobuteno	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BmImCl)/AlCl <sub>3</sub>	LIU <i>et al.</i> , 2013.
Fluoro hidrogenação de agrupamentos de íons na fase gasosa	[1-etil-3-metilimidazólio <sup>(+)</sup> ][F(HF)(2,3)( <sup>-</sup> )]	GROENEWOLD <i>et al.</i> , 2013.
Reação de oxidação da dopamina/Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	CHEN <i>et al.</i> , 2013.
Polimerização da hidroquinona e catecol	Tetrafluoroborato de 3-etil-1-vinilimidazólio em MWCNTs (nanotubos de carbono)	FENG <i>et al.</i> , 2013.
Retardante de chama	Imidazólio ou organo fosfônio-MMTs	ZHANG; HONG; KOO, 2014
Síntese aquosa de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> superparamagnéticas	[Bmin] BF <sub>4</sub>	HU <i>et al.</i> , 2014.
Determinação de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	LI nanotubo de carbono de poly(dimetilsiloxano) (MWCNT)(PDMS)	VATANI; YAZDI, 2014.
Síntese do alquilamida naftol	[2-MPuH]OTf trifluorometanosulfonato de metilpiridínio	ALINEZHAD <i>et al.</i> , 2014.
Síntese de ésteres	[BIM]HSO <sub>4</sub>	ELSHEIKH; MAN, AKHTAR, 2014.
Reações para melhorar a viscosidade do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Líquidi iônico-dialquilfostatos	WANG <i>et al.</i> , 2014.
Síntese do Bisfenol	brometo de 1,3-dipropilimidazólio/ZnO/CNTs	NAJAFI <i>et al.</i> , 2014.
Redução de CO <sub>2</sub> para CO	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio / propano carbonato [Bmim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] / CP	SHI <i>et al.</i> , 2014.
Redução de O <sub>2</sub>	LI dopado em carbono duplo de N-S-CH	CUI <i>et al.</i> , 2014.
Complexos triazo-Macrociclíco	Complexos de Al, In e Ga [MCl <sub>3</sub> (L)]	BHALLA <i>et al.</i> , 2014.
Hidrogenação de cetonas e aldeídos	complexes [Fe(PNP <sub>i</sub> P <sub>r</sub> )(H)(CO)(L)] <sup>n</sup>	GORGAS <i>et al.</i> , 2014.
Catálise de Polioxometalato	[P <sub>2</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>23</sub> ] <sub>6</sub> <sup>-</sup> /Zn-H <sub>2</sub> biim	REN <i>et al.</i> , 2015.
Polimerização do etileno	Complexos de Ni/bipiridina/ZnCl <sub>2</sub>	SMITH <i>et al.</i> , 2016.

## 2.2 Óleos Vegetais e sua utilização na Produção de Biodiesel

Para produção de biodiesel são utilizados os óleos vegetais que são compostos basicamente formados de triglicerídeos e contaminantes, como ácidos graxos livres (AGL), fosfatídeos (gomas), matéria graxa, pigmentos e substâncias voláteis que conferem odores e sabores indesejados como os aldeídos, as cetonas e os terpenos, são também produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação.

As variações na composição química do óleo vegetal dependem das espécies de oleaginosas e são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (COSTA *et al.*, 2013). A sua composição é bastante importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, massa específica, a estabilidade térmica e o índice de cetano.

No Brasil, ainda não existe um órgão que regulamenta o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, contudo, sabe-se que as determinações dos seus parâmetros são de grande importância para obtenção do produto final com boa qualidade. Portanto, alguns ensaios são realizados empregando as normas de vários órgãos internacionais, como por exemplo, as normas da *Internacional Organization for Standardization - ISO*, o *American Oil Chemists Society - AOCS*, do *American Society for Testing and Materials - ASTM* e da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

Dentre os óleos vegetais para a produção de biodiesel podemos destacar o babaçu e a soja. A cultura da soja no Brasil também assume grande valor social e econômico, devido à importância de seus produtos, principalmente farelos, óleo vegetal e seus derivados, destinados tanto para o mercado interno como externo, o que resulta em uma considerável geração de empregos nos diversos setores da economia. A soja é a principal fonte de óleos vegetais no mundo e, é a cultura capaz de produzir mais proteínas por área quando comparada com qualquer outra espécie cultivada em larga escala e também sendo uma das mais utilizadas na produção de biodiesel (EMBRAPA, 2014).

No entanto, o babaçu é uma planta nativa brasileira importante no ciclo natural de conservação e melhoramento do solo, como uma mata sucessional da capoeira (ou desmatamento) para a floresta de grande porte. O aproveitamento econômico do babaçu está ligado à extração e aproveitamento do óleo da castanha, rejeitando 90% do fruto, que pode ser aproveitado com as tecnologias disponíveis,

quer como fonte energética quer como matéria prima para indústrias de alimento (CARRAZA; AVILA; DA SILVA, 2012).

### 2.2.1 Soja

A soja (*Glycine max*) é uma leguminosa pertencente à família das *Fabaceae* (feijão, lentilha alfafa, grão-de-bico, fava, ervilha etc.), e apresenta um grão rico em proteínas (aminoácidos essenciais ao corpo humano). Desta forma, a soja tem sido aplicada como alimento tanto para humanos quanto para animais, sendo consumido como produto alimentar ou como fonte geradora de azeites.

Nesta última década, tanto a produção como o consumo interno de produtos do complexo soja tendeu a apresentar taxas de crescimento anuais significativas. Especialmente relacionado à demanda, destaca-se o fato de que os consumos nacionais de farelo e óleo de soja cresceram a taxas anuais de 6,4% e 6,0%, respectivamente, mostrando que o próprio País constitui um grande mercado consumidor de farelo (alimentação animal) e óleo (alimentação humana e biodiesel) (BIODIESEL BR, 2016).

Dada à grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil e imediato reconhecer que essa oleaginosa apresenta o maior potencial para servir de modelo para o desenvolvimento de um programa nacional de biodiesel. Segundo a ABIOVE - Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais (2015) demonstram que o setor produtivo da soja pode atender à demanda nacional de 5% de biodiesel no diesel de petróleo, sendo que proporções superiores a esta mereceriam uma nova avaliação para que não haja dúvidas quanto ao abastecimento de óleo a esse setor da economia.

Dados estatísticos mostraram ainda que, em 2013, 8,5% da soja produzida no Brasil foram direcionados ao mercado de biocombustíveis, cerca de um bilhão de litros, sendo responsável por 87,8% de toda a produção nacional (ANP, 2014). Desde janeiro de 2014, a soja tem ocupado uma posição privilegiada em relação às outras matérias primas destinada à produção de biodiesel. Cerca de 91,4% da produção da oleaginosa foi destinada para produção de biocombustível e a gordura bovina sofreu uma elevação de 15,8% de seu potencial para o mesmo fim (BIODIESEL BR, 2016).

No contexto local, a cultura da soja vem alcançando o desenvolvimento do Maranhão, principalmente na região centro-sul do estado, onde grandes áreas são utilizadas para tal fim (VAZ, 2010). Segundo dados da CONAB (2014), no Maranhão são coletados aproximadamente 975,1 mil ton.ano<sup>-1</sup> de grão de soja, sendo tal

manufatura destinada principalmente a produção de óleo alimentício.

### 2.2.1.1 Composição Química do Óleo de Soja

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamenta para o óleo de soja seguinte perfil cromatográfico, onde o ácido linoléico (C 18:2) é predominante (Tabela 4) e as características físico-químicas (Tabela 2) (ANVISA, 2012).

Cerca de 99% dos triglicerídeos presentes no óleo de soja são compostos pelos ácidos esteárico (3,5%), linolênico (5,6%), palmítico (11,3%), oléico (22,7%) e linoléico (54,8%) (ALVES, 2012). Além dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos, tais como fitoesteróis, ceras, hidrocarbonetos, carotenóides, tocoferóis e fosfatídeos. Dentre estes merecem destaque os tocoferóis que estão relacionados com a estabilidade oxidativa do óleo e, principalmente, os fosfatídeos, presentes na reação de transesterificação que dificulta a separação das fases e purificação dos ésteres (DA LUZ, 2011).

**Tabela 2** - Composição do óleo de soja.

Ácidos Graxos	Composição	Tipo
C<14	< 0,1	-
C14:0	< 0,5	Ácido Mirístico
C16:0	7,0 - 14,0	Ácido Palmítico
C16:1	< 0,5	Ácido Palmitoleico
C18:0	1,4 - 5,5	Ácido Esteárico
C18:1	19,0 - 30,0	Ácido Oleico
C18:2	44,0 - 62,0	Ácido Linoleico
C18:3	4,0 - 11,0	Ácido Linolênico

**Fonte:** ANVISA, 2012.

A composição química do óleo vegetal e as propriedades do biodiesel dependem da sua constituição, nomeadamente do comprimento da cadeia e o grau de saturação dos ácidos graxos e do álcool utilizados na sua produção. Assim, podem-se prever algumas propriedades do biodiesel conhecendo as propriedades do óleo vegetal empregado para produzir o mesmo. Para esta finalidade, muitos parâmetros físicos e/ou químicos (Tabela 3), são monitorados como acidez, massa específica, índice de refração, viscosidade, índice de saponificação, entre outros.

**Tabela 3** - Características físico-químicas do óleo de soja.

PROPRIEDADES	LIMITES	
Massa Específica, 40 °C/25°C	0,916 - 0,922	
Índice de refração (n D 40)	1,465 - 1,475	
Índice de saponificação	180 – 200	
Índice de iodo (Wijs)	120 – 141	
Matéria insaponificável, g 100g <sup>-1</sup>	< 1,0%	
Acidez (g de ácido oleico 100g <sup>-1</sup> )	Óleo de soja refinado	<0,3%
	Óleo de soja bruto	< 2,0
Índice de peróxido, meq kg <sup>-1</sup>	<10,0	

**Fonte:** ANVISA, 2012.

### 2.2.2 Babaçu

O babaçu é um coco de aproximadamente 8 a 15 cm de comprimento com uma composição física conforme descrita e ilustrada na Figura 2. Em percentagem, o fruto é composto da seguinte forma: epicarpo representa 12,6%, e é formado por fibras resistentes, o mesocarpo constitui cerca de 20,4%, o endocarpo representa 58,4%. Essas camadas são chamadas, usualmente de casca e correspondem a aproximadamente 93% do total do coco. As amêndoas constituem aproximadamente 8,7% e são ricas em óleo. A composição média do coco pode variar de acordo com região, solo, clima, e fatores genéticos (CARRAZA; ÁVILA; DA SILVA, 2012).

**Figura 2** - Composição física do coco babaçu.

Fonte: Autoria própria.



O coco de babaçu possui, em média, 6,0 a 8,0 % (p/p) de amêndoas do total do coco, com 65,0 a 68,0 % de óleo de cor branca a levemente amarelada dependendo da temperatura e tem uma produtividade de 120 mil ton.ha.ano<sup>-1</sup> (CARRAZA; ÁVILA; DA SILVA, 2012).

A palmeira de babaçu não pode ser considerada uma espécie oleaginosa, pois possui somente 4,0% de óleo considerando o peso do coco, entretanto a existência de 18 milhões de hectares de florestas, onde predomina a palmeira de babaçu abre grandes possibilidades do aproveitamento integral do coco tornando assim, possível seu aproveitamento energético (CARRAZA; ÁVILA; DA SILVA, 2012). O óleo de babaçu é classificado como saturado, pois apresenta de 84,4 a 96,6% de ácidos graxos saturados na sua composição. A composição média desse óleo é centrada em oito ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico e linoléico.

As amêndoas (sementes) representam em média 7% do peso do fruto. Os maiores produtores de amêndoas são os estados do Maranhão, Tocantins e o Piauí, que concentram, atualmente, 95% da produção brasileira. Segundo o IBGE, os 20 municípios maiores produtores de amêndoas de babaçu estão localizados no Maranhão e concentram 54,6% da produção nacional (IBGE, 2014).

Atualmente, o estado do Maranhão responde por mais de 90% da produção nacional com 117.150 ton.ano<sup>-1</sup> de amêndoas de babaçu. As microrregiões geográficas que mais produzem babaçu são o Médio Mearim, de Pindaré, da Baixada Maranhense e de Codó que respondem por 66% da produção estadual, sendo que o Médio Mearim responde por metade desse volume e 34,7% da produção nacional (MESQUITA, 2008).

No aspecto socioeconômico, 22% das famílias que trabalham com o babaçu dependem exclusivamente da atividade. Das demais, em 16% das famílias, o babaçu contribui com 70% da renda familiar, em 29% com 50 % da renda e em 33% com até 30% da renda. A comercialização das amêndoas do coco de babaçu é responsável pela subsistência de 170 mil famílias de produtores agroextrativos que se dedicam à quebra do fruto, considerando a produção atual, mas ao longo dos anos a produção nacional de amêndoas vem diminuindo.

Segundo o IBGE (2014), a queda pode ser explicada pela falta de compradores em alguns municípios, pela proibição da extração da amêndoa pelos proprietários das terras e mesmo pelo abandono da atividade por parte da população de baixa renda, que é responsável pela extração do produto.

### 2.2.2.1 Composição química do óleo de babaçu

A Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária regulamenta a identidade e qualidade dos óleos vegetais para o consumo humano, estabelecendo o seguinte perfil cromatográfico para o óleo de babaçu, onde o ácido láurico (C 12:0) é predominante (Tabela 4) (ANVISA, 2012).

O mercado brasileiro de óleos láuricos constitui-se atualmente no principal mercado para o óleo de babaçu. As indústrias dos segmentos de higiene, limpeza e cosméticos absorvem cerca de 35 mil toneladas anuais de óleo de babaçu bruto. O mercado brasileiro de láuricos (óleos, ácido e gorduras) está estimado em 80.000 toneladas. Os principais consumidores são as indústrias de higiene e limpeza e margarinas localizadas na região sudeste do país (CARRAZA; ÁVILA; DA SILVA, 2012).

**Tabela 4** - Composição do óleo de babaçu.

Ácidos Graxos	Composição	Tipo
C 8:0	2,6 – 7,3	Cáprico
C 10:0	1,2 – 7,6	Caprílico
C 12:0	40 – 55	Lauríco
C 14:0	11 – 27	Mirístico
C 16:0	5,2 – 11	Palmítico
C 18:0	1,8 – 7,4	Esteárico
C 18:1	2,0 – 9,0	Oleíco
C 18:2	1,4 – 6,6	Linoleíco

**Fonte:** ANVISA, 2012.

As características físico-químicas dos óleos vegetais são relevantes para a qualidade da produção de biodiesel (Tabela 5). Dentre estas, as substâncias não transesterificantes ou matéria não saponificável presentes no óleo, quando em teores maiores que 2% afetam a qualidade do biocombustível contribuindo para o depósito de materiais em bicos injetores, aumento da viscosidade, e conseqüentemente aumento da capacidade de cristalização do biodiesel a baixas temperaturas (SANTOS, 2008). Portanto, na reação de transesterificação, a qualidade do óleo é de suma importância na conversão a ésteres.

**Tabela 5** - Características físico-químicas do óleo de babaçu.

PROPRIEDADES	LIMITES	
Massa Específica, 40 °C/25°C	0,903 - 0,924	
Índice de refração (n D 40)	1,448 - 1,451	
Índice de saponificação	245 – 256	
Índice de iodo (Wijs)	10 – 18	
Matéria insaponificável, g 100g <sup>-1</sup>	Máximo 1,2%	
Acidez(g de ácido oleico 100g <sup>-1</sup> )	Óleo de babaçu Óleo de babaçu bruto	Máximo 0,3% Máximo 5,0%
Índice de peróxido, meq kg <sup>-1</sup>	Máximo 10	

**Fonte:** ANVISA, 2012.

### 2.3 Biodiesel

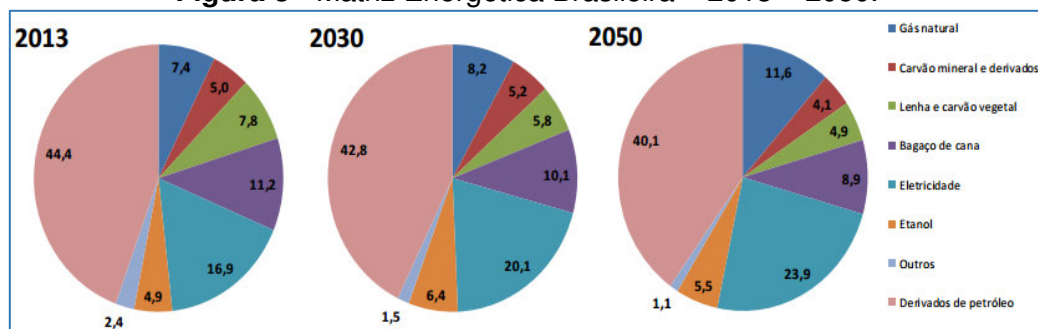
O aproveitamento de óleos vegetais como combustível se deu no século XIX, com Rudolph Diesel, que inventou um motor a combustão interna, no qual foi testado o óleo de amendoim *in natura* como combustível (ANTONIO, 2014). Porém, o alto custo de produção destas matérias-primas começou a inviabilizar o emprego de tais biocombustíveis. Como o petróleo estava se tornando abundante naquela época e pelo baixo custo de refino, a utilização de óleos vegetais como fonte de energia foi substituída pelo óleo refinado de petróleo, chamado de “óleo diesel” (Pereira, 2014).

A implantação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel, a fim de viabilizar a produção e uso do biodiesel no país, deu origem à Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e altera alguns dispositivos anteriores. Entretanto, a obrigatoriedade efetiva de acréscimo de 2% de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país deu-se no ano de 2008, com a denominação B2, adotada em todo território nacional (PNPB, 2015), tendo um acréscimo de 5% em 2010 (B5) e a partir de 2015 aos dias atuais a adição de biodiesel ao diesel está sendo de 7% (B7). A matéria-prima soja tem sido destaque para produção de biodiesel no Brasil, correspondendo a aproximadamente 70% da produção de biodiesel, seguido da gordura bovina, em torno de 23% e em terceiro lugar o óleo de algodão, com 3% em média (ANP, 2015).

Nas últimas décadas, o consumo de derivados de petróleo aumentou devido ao seu alto valor energético utilizado principalmente nos setores da indústria, transporte e agricultura.

Atualmente, a matriz energética mundial é composta de 86% de fontes fósseis, sendo o petróleo responsável por quase 43,1% (EPE, 2016). No Brasil, esta distribuição é um pouco mais equilibrada conforme a Figura 3, segundo o estudo do Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2050), desenvolvido pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), mais da metade da nossa matriz energética é de origem fóssil (44,4% de petróleo) em função da grande utilização das fontes renováveis, que somam 40,8%.

**Figura 3 - Matriz Energética Brasileira – 2013 – 2050.**



Fonte: EPE, 2016.

A expectativa para o ano de 2030 em relação ao consumo de derivados de petróleo haveria uma queda em virtude do aumento da participação da agroenergia, especialmente com relação ao etanol e ao biodiesel, voltados ao setor de transportes. A perspectiva do governo é de que os derivados de petróleo diminuam sua participação na geração de energia elétrica, porém, a gasolina e o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), tenderiam a dobrar sua participação nos próximos 25 anos em virtude da demanda do setor de transportes, agricultura e consumo doméstico. Enquanto isso, o consumo do combustível aumentaria apenas 15% até 2030.

A implantação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel, a fim de viabilizar a produção e uso do biodiesel no país, deu origem à Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e altera alguns dispositivos anteriores. Entretanto, a obrigatoriedade efetiva de acréscimo de 2% de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país deu-se no ano de 2008, com a denominação B2, adotada em todo território nacional (PNPB, 2015), tendo um acréscimo de 5% em 2010 (B5) e a partir de 2015 aos dias atuais a adição de biodiesel ao diesel está sendo de 7% (B7). A matéria-prima soja tem sido destaque para produção de biodiesel no Brasil, correspondendo a aproximadamente 70% da produção de biodiesel, seguido da gordura bovina, em torno de 23% e em terceiro lugar o óleo de algodão, com 3% em média (ANP, 2015).

A preocupação cada vez maior com a diminuição da poluição e também a

busca por fontes de energia renováveis faz com que os produtos agrícolas ganhem espaço na produção de outros derivados como, por exemplo: os óleos e o etanol para uso combustível.

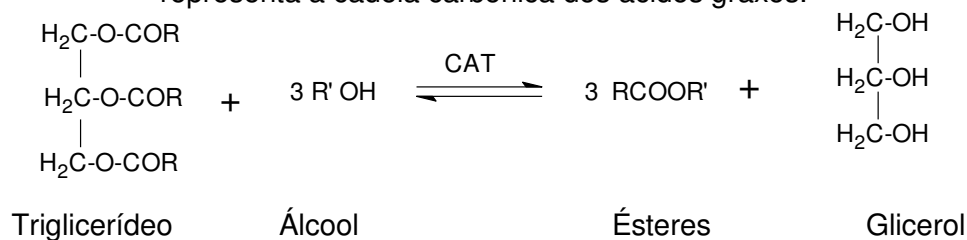
A biomassa tem atraído muita atenção nas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido uma alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando as potencialidades regionais e oferecendo soluções aos problemas econômicos e socioambientais encontrados nesses locais (SANTOS, 2008).

A utilização de óleos vegetais *in natura* como combustíveis tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos *in natura*: (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; (b) a diluição parcial do combustível no lubrificante; (c) o comprometimento da durabilidade do motor; (d) um aumento considerável em seus custos de manutenção, (e) a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar. A alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais *in natura* podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento de motores do ciclo Diesel (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Por essas razões, a utilização de óleos vegetais *in natura* como combustível alternativo ao diesel está condicionada a adaptações especiais a esses motores, a fim de resolver as desconformidades advindas no seu emprego direto.

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, têm sido utilizados na reação de transesterificação, conforme descrito no Esquema 2. O metanol é frequentemente utilizado por razões de natureza física e química por causa de sua cadeia curta e polaridade elevada formando alcóxidos com os catalisadores homogêneos básicos que determinam a reação para obtenção do produto. Contudo, o etanol vem sendo recentemente utilizado com mais frequência, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol quando relacionados à saúde humana e ao meio ambiente.

**Esquema 2** - Equação geral de Transesterificação de triacilgliceróis, onde R representa a cadeia carbônica dos ácidos graxos.



O tipo de catalisador, as condições reacionais e a concentração de impurezas na reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue. Dependendo do tipo de catalisador utilizado e a concentração de impurezas contidas no óleo vegetal empregados na reação de transesterificação pode interferir no processo cinético da reação, como exemplo, o elevado teor de ácidos graxos livres no óleo vegetal podem causar problemas de saponificação e até mesmo formação de outros produtos que não seja o biodiesel. Outro fator importante na determinação da reação é a otimização das condições reacionais feitas por uma avaliação estatística das variáveis que podem influenciar ou não significativamente no processo de alcoólise.

O biodiesel é uma evolução à produção de biocombustíveis que pode vir a substituir parcial ou total o óleo diesel por biomassa, iniciado pelo aproveitamento de óleos vegetais *in natura*. É obtido a partir de uma reação química entre um triglicerídeo com um álcool catalisado por uma base ou ácido para formar ésteres e um subproduto, o glicerol. Na reação faz-se necessário o uso de álcool em excesso para forçar o equilíbrio para o produto (DE ANDRADE, 2011).

### 2.3.1 Catálise para a obtenção de biodiesel

Em geral, a reação de transesterificação entre os triglicerídeos e alcoóis é realizada utilizando bases (NaOH, KOH) como catalisadores produzindo alcóxidos com o álcool. O alcóxido é geralmente muito polar e não é muito solúvel na fase dos triglicerídeos. Esta falta de solubilidade constitui uma barreira para a reação entre o alcóxido e os triglicerídeos, afetando assim a ocorrência da reação.

A formação de sabão acontece na reação de transesterificação quando se emprega catalisador básico homogêneo, que pode ser evitada utilizando os catalisadores ácidos. Os catalisadores ácidos homogêneos mais utilizados na obtenção de biodiesel são os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. A adição desses catalisadores ácidos na esterificação do ácido graxo livre para produzir ésteres

metálicos tem um aumento considerável no rendimento do biodiesel, porém, a reação se torna longa e emprega temperaturas e pressões em condições extremas (LEE *et al.*, 2014).

Já a utilização dos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação apresentam vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, tais como: torna-se economicamente viável a sua utilização, simplifica o pós-tratamento dos produtos evitando a produção de grandes quantidades de efluentes aquosos, possibilitando o uso de álcoois de elevado peso molecular, facilita a separação, purificação dos produtos, podendo ainda, serem reutilizados (LEE *et al.*, 2014).

Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos. Portanto, os catalisadores heterogêneos ainda requerem condições extremas em relação ao rendimento e o tempo da reação, pois se torna um pouco desfavorável quando comparados aos catalisadores homogêneos básicos (LIAO; CHUNG, 2013).

Os catalisadores heterogêneos apresentam algumas restrições devido à moderada atividade catalítica que esses sólidos apresentam nas reações de transesterificação de óleos vegetais devido a etapas físicas de adsorção e dessorção que acontece no meio reacional quando comparados aos seus similares homogêneos, o catalisador heterogêneo é um intermediário na reação interagindo com o álcool e o óleo vegetal para produzir os ésteres (LIU *et al.*, 2011).

Jiménez-Morales *et al.* (2011) preparou por impregnação o sulfato de zircônio sobre uma sílica mesoporosa MCM e calcinou a 750 °C. A síntese do biodiesel com óleo de girassol a 200 °C, catalisador 14,6% e rendimento a ésteres etílicos de 91,5% e foi reutilizado em três ciclos catalíticos sem qualquer tratamento. Porém, a atividade catalítica moderada dos catalisadores heterogêneos frente à transesterificação dos óleos vegetais não deve ser encarada como uma séria restrição à utilização desses sistemas catalíticos.

Vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o uso de zeólitas, trocadas ou não, óxidos de magnésio e de nióbio (CAVALCANTE, 2011), alumina dopada com metais alcalinos (VISHAL; SATNAM; AMJAD, 2011), zircônia (JIANG, K. *et al.*, 2010), hidróxidos de sais insolúveis (BUASRI *et al.*, 2012) e as peneiras moleculares (DO NASCIMENTO, 2014).

Alves (2012) estudou o catalisador aluminato de zinco para a reação de transesterificação em condições subcríticas e supercríticas, via rotas metálica e etílica a partir de óleos e gorduras residuais (OGR). As melhores condições reacionais para

obtenção do biodiesel foram razão molar de álcool: óleo 40:1, agitação mecânica de 700 rpm, temperatura de 200 °C com rendimento em ésteres > 98 % em 30 minutos de reação em condições severas utilizando-se 1 % de catalisador e dióxido de carbono em estado supercrítico.

Ramos *et al.* (2015) empregou carboxilatos de zinco com catalisador na esterificação e transesterificação do óleo de palma. A reação foi otimizada utilizando o planejamento fatorial e as melhores condições foram as seguintes: catalisador 4%, razão molar 4:1, temperatura de 140 °C e tempo de 2 h, e rendimento próximo de 96% a ésteres.

### 2.3.1.1 Catalisadores sólidos

Os catalisadores ácidos sólidos têm o potencial para substituir os ácidos líquidos fortes para eliminar os problemas de corrosão e os consequentes riscos ambientais colocados pelos ácidos líquidos. No entanto, os esforços de exploração de catalisadores ácidos sólidos para a transesterificação são limitados devido às expectativas pessimistas sobre a possibilidade de taxas de reação baixas e reações intermediárias. Como resultado, os fatores que regem a reatividade dos catalisadores sólidos não foram completamente compreendidos. Por exemplo, simples correlações entre a força do ácido e a atividade do catalisador não foram claramente formulada. Em segundo lugar, devido a restrições difusionais o catalisador deve ter um sistema poroso com poros de interligação, de modo que toda a superfície do sólido é disponível para promover a reação de transesterificação (HELWANI *et al.*, 2009).

Apesar de menor atividade, os catalisadores sólidos têm sido utilizados em muitos processos industriais, porque eles contêm uma variedade de sítios ácidos fortes com diferente acidez de Brønsted ou de Lewis, em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos. Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel (SIRAJUDDIN; TARIQ; ALI, 2015).

Comparado ao processo catalisado homoganeamente, a transesterificação com um catalisador sólido, as condições reacionais são mais drásticas, ou seja, utiliza temperaturas e pressões elevadas. Isto é devido ao fato de que o processo catalisado pelo sólido é um sistema trifásico imiscível de líquido/sólido/líquido (correspondente ao óleo, metanol e catalisador), que é a transferência de massa altamente limitada (HELWANI *et al.*, 2009).



Os catalisadores complexos metálicos são uma classe de catalisadores homogêneos e heterogêneos ainda pouco estudados em alcoólise de óleos vegetais. Os compostos de metais com o tipo  $M(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , em que  $M = \text{Sn, Zn, Pb e Hg}$ , foram ativos para metanólise do óleo de soja, sob condições homogêneas condições. Vale ressaltar que esses sistemas catalíticos são ativos para a transesterificação de diferentes óleos vegetais e vários álcoois, incluindo os de alto peso molecular. Verificou-se que a atividade catalítica diminui na ordem  $\text{Sn}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \cong \text{Hg}^{2+}$ . (DA COSTA, 2009). Meneguetti *et al.* (2016) empregou catalisadores complexos a base de estanho  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}(\text{OH}) - \text{BTA}]$ ;  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO} - \text{DBTO}$ ;  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2) - \text{DBTDL}$ ] na transesterificação e esterificação de ácidos graxos e do óleo de soja com as seguintes condições, razão molar álcool: óleo 1:1, tempo de 1 a 3 h de reação, temperatura de 160 °C com elevado teor de ésteres.

Dentre esses catalisadores sólidos que são utilizados em diversas sínteses, podemos citar os complexos de coordenação que incluem os complexos metálicos de piridina que ainda é incipiente em reação de alcoólise. Esses catalisadores complexos metálicos de piridina são empregados em várias reações do tipo clivagem (BABU *et al.*, 2015), hidrotérmicas (BHALLA *et al.*, 2015), síntese de catalisadores superácidos (COFFIE *et al.*, 2015), correlações estruturais (PAZDERSKI *et al.*, 2010), hidrogenação (DU *et al.*, 2014) hidroboração (ZHU, Y. *et al.*, 2012) e polimerização (ALLAN *et al.*, 2011).

## 2.4 Aplicação de Líquidos Iônicos e Catalisadores complexos na Reação de Transesterificação

A utilização de catalisadores básicos homogêneos na produção de biodiesel compromete o meio ambiente e utiliza metodologias dispendiosas para recuperá-los e não são reutilizados no processo. Para melhorar a etapa de purificação durante a síntese do biodiesel, o emprego de líquidos iônicos é uma abordagem promissora, visto que dispensa o uso de catalisadores básicos, tornando os procedimentos simples com a reutilização dos mesmos (YANFEI *et al.*, 2013)

Em várias pesquisas foram utilizados líquidos iônicos para obtenção de biodiesel na tentativa de melhorar o rendimento da reação de transesterificação estudando as condições ideais para uma melhor seletividade desses produtos.

A Tabela 6 apresenta as condições de reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando vários líquidos iônicos e catalisadores complexos estudados por diversos pesquisadores, como a razão molar óleo: álcool, a temperatura, o tempo e o tipo do catalisador.

**Tabela 6** - Reação de Transesterificação do Biodiesel utilizando líquidos iônicos e catalisadores complexos.

Referência	Razão molar	Qtde. de cat.	Tipo	T (°C)	t (h)
XU <i>et al.</i> 2008	1:1-1:9	2%	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65-78	10
Kai-Xin; Li	1:10:0,12	0,5-0,12	[BSPy][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	100	1-8
Chen; Zong-Cheng, 2010	Jatrofa:MeOH	mol	[BSPy][p-TSA]		
D. Fang; J.	1,8:1	0,2 mol	[DAILs]	70	6
Yang; C. Jiao, 2011	Oleíco:EtOH		[MIMPS][HSO <sub>4</sub> ] [BSPy][HSO <sub>4</sub> ]		
Guo <i>et al.</i> 2011	1:15 Jatropha, Oleíco MeOH	5%	[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> BPy][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	140	5
Fan <i>et al.</i> 2012	8:1 óleo de soja	5%	[HSO <sub>3</sub> C <sub>4</sub> py]HSO <sub>4</sub>	120	8
Guo <i>et al.</i> 2013	Jatropha, Oleíco MeOH	3-9 mmol	[BMIm][TS]ZnCl <sub>2</sub>	18- 200	5
Wu <i>et al.</i> 2013	10:1 Ácido oleíco	0,017 mol	MPEG-350/LI	68	4
Ramos <i>et al.</i> 2015	Óleo de palma 6:1-10:1	2-6%	Carboxilato de Zn	50	2

Legenda: T - temperatura, t - tempo, MeOH - metanol, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – mesoporos de polioxometilato pentóxido de tântato, [BSPy][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] – trifluorometanosulfonato de bultonesultonepiridínio, [BSPy][p-TSA] *p*-toluenosulfonato de bultonesultonepiridínio, [DAILs] – líquidos iônicos dicatiônicos, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] – hidrogenosulfonato de metilimidazólio, [BSPy][HSO<sub>4</sub>] - hidrogenosulfonato de bultonesultonepiridínio, [HSO<sub>3</sub>-BPy][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] - trifluorometanosulfonato de hidrogenosulfônico piridínio, [HSO<sub>3</sub>C<sub>4</sub>py]HSO<sub>4</sub> – hidrogenosulfonato de hidrogenosulfônico butilpiridínio, [BMIm][TS]ZnCl<sub>2</sub> – clorozinco tetracloreto de butilmetilimidazólio, MPEG-350/LI – líquido iônico/monometiléter de polietileno glicol.

Fonte: Autoria própria

Alguns trabalhos publicados relatam a utilização de líquidos iônicos ácidos de Brønsted e Lewis e catalisadores complexos para síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais, tais como.

Kolaczowski *et al.* (2009) estudou a reação de transesterificação de triglicérides com álcoois utilizando um complexo de zinco de aminoácidos [ZnL<sub>2</sub>] como catalisador. O rendimento a ésteres foi de 54% com razão molar metanol: óleo de colza 12:1, 0,3 g do catalisador, a temperatura de 195 °C e pressão de 20 bar.

Jiang, W. *et al.* (2010) sintetizou um catalisador heterogêneo complexo óxido de Zn/Al para a produção de biodiesel. As condições de reação para o complexo óxido Zn/Al foram: razão molar metanol: óleo 24:1, 200 °C, 2,5 MPa, 1,4% de catalisador, tempo de 90 min e a conversão a ésteres atingiu 84,25%.

Li Kai-Xin *et al.* (2010) sintetizou e caracterizou vários líquidos iônicos de piridínio. A transesterificação do óleo de Jatropha foi catalisada com líquidos iônicos ácidos em boas condições reacionais. O [BSPy][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] apresentou a melhor atividade catalítica e comportamento bifásico no processo proposto. Os produtos

podem ser simplesmente separados da fase catalisada. O catalisador foi reutilizado por sete ciclos sucessivos e exibiu atividade constante.

Long Tao *et al.* (2010) preparou um líquido iônico ácido de Lewis de baixo custo e de umidade estável e aplicados na reação de transesterificação. As influências da razão molar álcool: óleo, temperatura de reação e a quantidade de líquidos iônicos foram investigados. A reação de transesterificação do óleo de soja com metanol foi catalisada utilizando o líquido iônico cloreto de colina.xZnCl<sub>2</sub>. Por outro lado, foram investigados e analisados o rendimento de biodiesel que não foi satisfatório e a dificuldade na separação do biodiesel. A melhoria nos sistemas de cloreto de colina.xZnCl<sub>2</sub> foi proposto para uma investigação mais aprofundada.

Elsheikh *et al.* (2011) estudou os líquidos iônicos de 1-n-butil-3-metilimidazólio para esterificação de ácidos graxos livres presentes no óleo bruto de palma. O óleo de palma bruto tem uma alta concentração de ácidos graxos livres, de modo que foi desenvolvido um catalisador processado em duas etapas, onde inicialmente três líquidos iônicos com ácidos de Brønsted foram testados quanto à sua eficiência catalítica na esterificação dos ácidos graxos livres. O líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato ([IMC] [HSO<sub>4</sub>]), foi testado e mostrou resultados significativos na cadeia mais longa do ácido graxo. Na segunda da etapa, o KOH foi adicionado ao meio para catalisar a reação de transesterificação de triglicérides com metanol por um período de 3 horas e rendimento de 98,4 % de biodiesel.

Guo *et al.* (2011) estudou a conversão catalítica do óleo de Jatropha utilizando líquidos iônicos com cloretos metálicos para diminuir a elevada acidez do óleo (13,8 mgKOH g<sup>-1</sup>). Vários LI comerciais foram utilizados para catalisar a esterificação de ácido oleico e verificou-se que o 1-butil-3-metilimidazólio tosilato {[bmim][TS]} obteve elevada atividade catalítica com taxa de conversão 93% para a reação de esterificação do ácido oléico a 140 °C, e para o biodiesel de jatropha apenas 63,7% a 200 °C. Quando adicionou o ZnCl<sub>2</sub> ao LI [bmim][TS], o rendimento de biodiesel foi de 92,5% a 180 °C. A mistura de [bmim][TS]/ZnCl<sub>2</sub> foi facilmente separados dos produtos para reutilização dos mesmos.

Luo *et al.* (2013) utilizou o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim]Im com os óleos de soja e girassol na produção de biodiesel e este foi usado como aditivo lubrificante para o diesel. O rendimento do biodiesel foi de 95% e apresentou elevada lubrificação. As melhores condições empregadas foram: razão molar metanol:óleo 6:1, 6% de LI, temperatura 60 °C, tempo 60 min e reutilizou em seis ciclos reacionais.

Yanfei *et al.* (2013) desenvolveu um procedimento ideal para produção de biodiesel por meio da reação de transesterificação de óleo de soja e o líquido iônico [(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]HSO<sub>4</sub> empregou a Metodologia de superfície de resposta

(MSR) com base no Delineamento do Composto Rotacional Central (CCRD) para otimizar as condições reacionais. As condições ótimas encontradas para a reação de transesterificação do óleo de soja foram as seguintes: razão molar metanol:óleo 14:1, teor de catalisador 4%, tempo de reação 8,7 horas e temperatura a 120 °C com rendimento a ésteres de 94,8% com concordância aos valores previstos no modelo matemático (95,8%). O líquido iônico foi reutilizado seis vezes sem perder sua atividade catalítica.

Wu *et al.* (2013) estudou vários líquidos iônicos ácidos-Brønsted bifuncionais anfifílicos estáveis em água e sensíveis à temperatura para produção de biodiesel. Os LI foram sintetizados a partir do grupo ácido sulfônico de alquila com um grupo poliéter em polietilenoglicol monometílico. A esterificação de ácido oleico com metanol para obtenção de biodiesel foi investigado utilizando esses líquidos iônicos ácidos bifuncionais anfifílicos. Foram estudadas o grau de polimerização, acidez e correlação de atividades para os líquidos iônicos. Verificou-se que suas estruturas foram consistentes com a estrutura e as suas purezas. O líquido iônico MPEG-350-IL mostrou a melhor atividade catalítica, o qual é atribuído a sua forte acidez de Brønsted e anfifilicidade com rendimento a ésteres maior que 80%.

Subrata Das *et al.* (2014) sintetizou o biodiesel a partir da reação de esterificação utilizando óleo de pinhão. O processo de síntese foi realizado em duas etapas primeiramente com o LI ácido de Brønsted cloreto de 1-(1-butilsulfônico)-3-metilimidazólio ([BSMIM]Cl), e outra com KOH. A conversão da reação de transesterificação com [BSMIM]Cl obteve 93,9% a ésteres, sob as seguintes condições: razão molar álcool: óleo 12:1, catalisador 10%, temperatura 70°C em 6 horas. O líquido iônico foi reutilizado quatro vezes. Na segunda etapa, o óleo de pinhão foi esterificado e depois transesterificado usando 1,3% KOH, razão molar álcool: em 20 min a 64 °C com rendimento de biodiesel em 98,6%.

Fang e seus colaboradores (2011) os quais utilizaram líquidos dicatiônicos [TMEDAPS][HSO<sub>4</sub>], [TMPDAPS][HSO<sub>4</sub>] e [TMHDAPS][HSO<sub>4</sub>] para reação de esterificação na produção de biodiesel com etanol e obteve rendimento a ésteres de 93 - 96%.

Yan *et al.* (2011) sintetizou um tipo de catalisador sólido complexos bimetalicos de cianeto de Fe-(II)-Zn (DMC) para a transesterificação simultânea de triglicérides e esterificação de ácidos graxos livres. Os resultados mostram que o catalisador tem uma estrutura híbrida composta por tanto espécies de cristal e amorfas. A taxa de rendimento a ésteres foi de 98%, sob ótimas condições ótimas, e a taxa de recuperação do catalisador manteve mais de 90% depois de 10 ciclos.

Wu *et al.* (2014) empregou o líquido iônico funcionalizado de Brønsted

(sulfato de hidrogênio de 1-(propil-3-sulfonato) imidazólio [SO<sub>3</sub>H-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-HIM] [HSO<sub>4</sub>]) modificado em nanopartícula magnética de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> usando como ligante o 3-cloropropiltrimetilsilano. O LI obteve bom desempenho na reação de esterificação do ácido oleico (92,9%) e transesterificação do óleo soja (90,1%) e sendo recicladas oito vezes.

Finashina e colaboradores (2016) empregaram catalisadores complexos de quitosana com diferentes metais (Zn, Co, Ca, Ni Sn, Pb) para a reação de transesterificação do tributirina e óleo de fritura e os mesmos foram eficientes no processo de conversão a ésteres.

Alguns trabalhos publicados relatam a utilização de líquidos iônicos ácidos de Brønsted e Lewis para síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais (GUO *et al.*, 2013; TAO *et al.*, 2010). Neste sentido, os LI e os catalisadores complexos de piridina despontam ser o meio ideal para a realização de reações promovidas para síntese de biodiesel.

## 2.5 Planejamento EXPERIMENTAL

Os métodos estatísticos requerem que as observações, ou os erros, sejam variáveis aleatórias distribuídas independentemente. Os experimentos, com suas réplicas, devem ser realizados de forma aleatória, de modo a garantir a distribuição equilibrada de todos os fatores não considerados.

Toda reação química compreende uma série de fatores, que podem ou não influenciar significativamente no rendimento reacional. Durante muito tempo difundiu-se o método de *Análise Univariada*, que consiste na análise isolada de cada variável, numa perspectiva descritiva. No entanto, ele por si só é insuficiente para detectar os efeitos das interações entre elas, tornando as condições limitadas a uma única região.

Uma alternativa é a *Análise Multivariada* (GOUVÊA; PREARO, ROMEIRO, 2012), que através de um planejamento fatorial determina os fatores que possuem efeitos relevantes na resposta, além de informar como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores e suas interações. Deste modo, um planejamento fatorial pode ser executado para determinar quais variáveis experimentais têm influência significativa sobre as diferentes respostas, assim como as interações entre essas variáveis.

Em sistemas reacionais, diversos fatores podem influenciar as respostas de interesse. Nestas condições, a etapa inicial é realizar uma triagem e descartar as

variáveis não significativas. Os experimentos são executados com o interesse em determinar as variáveis e suas interações com maior influência significativa sobre a resposta (LIMA, 2011).

Após a escolha das variáveis independentes, deve-se avaliar a método experimental aplicado, sendo que as variáveis não selecionadas devem ser fixadas durante todo o processo. Na próxima etapa, deve-se escolher o planejamento adequado para estimar a influência das mesmas.

Um planejamento experimental serve para estimar os parâmetros, através de modelos adequados como os lineares ou não lineares, que devem reunir certas especificações desejáveis como: proporcionar boas estimativas para todos os parâmetros, exibir poucos experimentos, e fornecer condições de avaliação das variáveis e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste (CAVALCANTE, 2011).

O *Planejamento Composto Central*, do inglês *Central Composite Design* (CCD), ultimamente é a classe de planejamento mais utilizada para ajustar modelos quadráticos, expressa matematicamente pela Equação (2), visto que apresenta vários critérios para seleção das variáveis determinantes do processo (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$\gamma = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (2)$$

Segundo a Equação (2),  $\gamma$  é o vetor de respostas obtido experimentalmente;  $b_0$  é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas;  $b_i$  são os coeficientes relacionados com as variáveis  $x_i$ ;  $e$  é o erro aleatório associado ao modelo;  $b_{ii}$  são os coeficientes para as interações  $x_i x_i$ ;  $b_{ij}$  são os coeficientes para as interações  $x_i x_j$ ; e  $k$  é o número de variáveis.

Os efeitos das variáveis podem ser classificados em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interações. O efeito principal pode ser representado pela Equação (3), onde  $y$  corresponde à média dos efeitos individuais da medida, os sinais (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo e  $n$  corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y^+ - \sum y^-)}{n} \quad (3)$$

A estimativa do efeito da interação, por exemplo, das variáveis  $x_1$  e  $x_2$ , pode ser fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da variável  $x_1$  em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável  $x_2$ , conforme Equação (4).

$$(x_1, x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{-+} - \sum y_{+-})}{n} \quad (4)$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais, a partir dos pontos centrais, utiliza-se a Equação (5), em que  $n$  é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimação do desvio padrão de cada ensaio,  $y_i$  são as respostas dos ensaios e  $\bar{y}$  é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (5)$$

Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes. Assim os valores dos desvios padrões dos efeitos podem ser calculados pela Equação (6), onde  $a_i$  são as constantes da combinação linear e  $\sigma_i$  são os desvios padrões de cada ensaio.

$$\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \sigma_i^2} \quad (6)$$

O Diagrama de Pareto confirma esses dados em forma gráfica. Os efeitos padronizados ( $t_{cal}$ ) são calculados para cada variável e interação entre as mesmas pela Equação (7), onde  $\hat{\theta}$  é valor do efeito e  $EP(\hat{\theta})$  é erro padrão do efeito.

$$t_{cal} = \frac{\hat{\theta}}{EP(\hat{\theta})} \quad (7)$$

Na literatura há diferentes métodos lineares para se avaliar efeitos e coeficientes significativos. Entre os mais usados se destaca a Análise de Variância (ANOVA), de Regressão e o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal). Os testes de significância são úteis para verificar se as qualidades dos resultados estão próximas do valor estimado, baseados na ANOVA e que requer a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a Média Quadrática e a Soma Quadrática da Regressão, Resíduos, Falta de Ajuste e Erro Puro (DE LIMA, 2010).

Quando o objetivo é otimizar o sistema, ou seja, minimizar os interferentes ou maximizar algum tipo de resposta, podemos utilizar a Metodologia de Superfície de

Resposta, baseada na modelagem por mínimos quadrados ou o Simplex Sequencial, ou seja, encontrar o ponto ótimo sem a construção de um modelo matemático empírico que emprega funções polinomiais lineares ou quadráticos. A região ótima na superfície de resposta é definida pelos fatores que resultará em uma melhor resposta (LIMA; BUENO SILVA, 2010).

A análise de dados através do modelo clássico de regressão, também, denominado modelo normal linear, é uma das técnicas mais usadas de estimação. Porém, em muitas situações práticas, algumas de suas suposições, como a normalidade e a linearidade nos parâmetros, não são satisfeitas. Então, o modelo de regressão que deverá ser empregado são os modelos de regressão não linear que estão sendo utilizados desde a década de 70 (MATTOS, 2013).

Diferentemente dos modelos de regressão lineares, sendo que a qualidade e o ajuste do modelo são avaliados por meio de diagnósticos de regressão, no caso não linear, essas medidas de não linearidade devem ser calculadas e são úteis na análise da extensão do comportamento não linear. Os Modelos não lineares com comportamento distante do comportamento linear podem ter seus resultados assintóticos invalidados, principalmente em situações em que pequenas amostras são disponíveis (MATTOS, 2013).

O modelo de regressão não linear é frequentemente utilizado por pesquisadores em diversas áreas do conhecimento, tais como, agricultura, biologia, econometria, engenharia química, etc. Os modelos são deduzidos a partir de suposições teóricas inerentes ao fenômeno que se tem interesse de modelar, e os parâmetros resultantes são interpretáveis. O modelo não linear com erros normais é um dos métodos mais utilizados quando a resposta é contínua, porque é de aplicação fácil e tem um grande número de teorias desenvolvidas para ele.

O modelo de regressão não linear pode ser escrito como na Equação (8):

$$Y_i = f(X_i/\theta) + \epsilon_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (8)$$

em que  $Y_i$  é a variável resposta,  $f(.)$  é uma função não linear contínua, com forma conhecida, do vetor de variáveis explicativas  $X_i$  e dos parâmetros desconhecidos  $\theta$ . Os erros aleatórios,  $\epsilon_i$ , são considerados independentes e identicamente distribuídos, normais com média zero e variância constante  $\sigma^2$ , isto é,  $\epsilon_i \sim N(0, \sigma^2 I)$ . A função de regressão é dada por:  $E(y_i | x_i) = f(X_i, \theta)$ .

A obtenção das estimativas dos parâmetros pode ser realizada de várias maneiras dentre elas por meio do método dos mínimos quadrados ou pelo método da máxima verossimilhança. Para os modelos de regressão não lineares, o sistema de



equações normais não é resolvido facilmente, sendo necessários métodos iterativos na obtenção dessas estimativas como exemplo temos o Método de Gauss-Newton que é uma aproximação da estimativa dos mínimos quadrados de um modelo não linear.

Nascimento e colaboradores estudou o processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo de coco do babaçu com metanol sob aquecimento de microondas. Otimizou as condições experimentais empregando o planejamento do composto central (modelo de regressão não linear) e obteve um percentual de ésteres de aproximadamente 100%.

Vanegas e Cysneiros (2010), proporam procedimentos de diagnóstico baseados no método de eliminação de casos para modelos de regressão não linear simétricos. Cancho *et al.* (2010) introduziu o modelo de regressão não linear skew-normal (SN-NLM) e apresentou uma análise inferencial completa.

Cavalcante (2011) estudou e otimizou a produção de éteres a partir do glicerol utilizando como catalisador heterogêneo nióbia suportada na alumina empregando a energia de microondas. Empregou também a quimiometria para otimizar o processo da reação de terc-butilação do glicerol obtendo 90% de rendimento de éteres. Os éteres sintetizados foram utilizados como aditivos junto ao biodiesel na mistura ao diesel.

Liao e Chung (2013) utilizou o óleo de *jatropha curcas* com methanol e catalisador KOH/CaO na reação de transesterificação. Otimizou o processo usando o modelo Box-Behnken e a metodologia da superfície de resposta. As condições ótimas foram: razão molar methanol:óleo 8,42; quantidade de catalisador 3,17% e 67,9 min com 97,1% de biodiesel.

Li *et al.* (2014) utilizou o ([BHSO<sub>3</sub>MIM]HSO<sub>4</sub>) na síntese de biodiesel com ácido oleico e methanol. As condições reacionais do processo foram razão molar álcool:óleo 4:1, quantidade de catalisador 10%, temperatura de 130 °C e tempo de 4 horas com conversão de 97,7% sendo reutilizado dez vezes nos ciclos reacionais.

Bessa (2015) realizou um planejamento experimental para investigar a influência das variáveis: razão molar álcool/óleo, temperatura e concentração de catalisador (hidróxido de colina) na conversão de triglicerídeos e AGLs a ésteres metílicos. O planejamento estatístico permitiu encontrar condições ótimas: 5,5 % m/m de catalisador, razão molar metanol: óleo de 12:1, temperatura de 40 °C e 3 horas de reação.

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar os líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina com diversos ácidos de Brønsted e Lewis, e empregou esses compostos na reação de transesterificação a partir do óleo de babaçu

e soja com metanol e etanol para produção de biodese, e otimizou as condições empregando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e Metodologia de Superfície de Resposta.

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivo geral

Estudar e aperfeiçoar processo de produção do biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de babaçu e soja, com álcool metílico e etílico, empregando os líquidos iônicos ácidos [TPy<sup>+</sup>][p-TSA<sup>-</sup>]; [Py<sup>+</sup>][p-TSA<sup>-</sup>], [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>][p-ATS<sup>+</sup>] e outros catalisadores [SN(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O; [ZN(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>].

#### 3.2 Objetivos específicos

i. Preparar os catalisadores empregando piridina e piridina alquilada com ácidos de Brønsted (ácido *p*-tolueno sulfônico, ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e Lewis (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>).

ii. Caracterizar os catalisadores ácidos RMN de <sup>1</sup>H, Espectrofotometria Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análises termogravimétricas (TG/DTA e DSC) e Difratorômetro de Raio X - DRX.

iii. Determinar as características físico-químicas do óleo de babaçu e soja, empregando as normas "AOCS Official Method Cd 3d-63 – American Oil Chemists' Society" (AOCS) e "American Society for Testing and Materials" (ASTM).

iv. Estudar e aperfeiçoar as condições reacionais de transesterificação do óleo de babaçu e soja na presença de líquidos iônicos e os catalisadores utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

v. Avaliar a qualidade do biodiesel produzido empregando as especificações do biodiesel estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

#### 4 JUSTIFICATIVA

Em geral, a reação de transesterificação entre os triglicerídeos e alcoóis é realizada utilizando bases fortes (NaOH, KOH) como catalisadores produzindo alcóxidos com o álcool. O alcóxido é geralmente muito polar e não é muito solúvel na fase dos triglicerídeos. Esta falta de solubilidade constitui uma barreira para a reação entre o alcóxido e os triglicerídeos, afetando assim o rendimento da reação (LEE *et al.*, 2014). A formação de sabão acontece na reação de transesterificação quando se emprega catalisador básico homogêneo, principalmente se for utilizado o etanol na reação, que pode ser evitada utilizando os catalisadores ácidos.

Os catalisadores ácidos homogêneos mais utilizados na obtenção de biodiesel são os ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico. A adição desses catalisadores ácidos na esterificação do ácido graxo livre para produzir ésteres metílicos tem um aumento considerável no rendimento do biodiesel, porém, a reação é demorada e emprega temperaturas e pressões elevadas (AYETOR; SUNNU; PARBEY, 2015). No entanto, estes sistemas catalíticos ácidos têm alguns problemas tecnológicos associados à corrosão do reator. Além disso, na reação de alcoólise, os catalisadores homogêneos são menos ativos ou completamente inativos no uso de álcoois de alto peso molecular.

Na etapa de purificação do biodiesel quando se utiliza catalisadores homogêneos, se torna dispendiosa a retirada dos mesmos durante esse processo. A fim de minimizar estes problemas, então, buscou-se empregar outros tipos de catalisadores em alcoólise de triglicérides. O emprego de líquidos iônicos e catalisadores complexos organometálicos é uma abordagem promissora, visto que dispensa o uso de catalisadores básicos, tornando os procedimentos simples com a reutilização dos mesmos (YANFEI *et al.*, 2013).

Os catalisadores complexos e os Líquidos iônicos utilizados na reação de transesterificação não emulsificam e nem há problema de corrosão, tornando-se mais fácil separar os produtos obtidos. Além disso, estes catalisadores são ativos para os álcoois de alto peso molecular, obtendo conversões superiores a 95% (ZHANG *et al.*, 2014).

A utilização dos líquidos iônicos tem sido bem expressivas, nas mais diversas áreas de aplicação, principalmente na produção de biodiesel, enquanto, para os catalisadores complexos organometálicos ainda é incipiente o seu uso na transesterificação de óleos vegetais. Pretende-se neste trabalho sintetizar e investigar a utilização de líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina com diversos ácidos de Brønsted e Lewis e avaliar a atividade catalítica na reação de

transesterificação do óleo de babaçu e soja pela rota metílica e etílica. Além disso, pretende-se aperfeiçoar as condições reacionais de síntese destes catalisadores e empregar o Delineamento Composto Central Rotacional e Metodologia de superfície de resposta para a produção de biodiesel.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental do trabalho foi executada em etapas: (1) consistiu na preparação dos líquidos iônicos e catalisadores, nas análises físico-químicas do óleo vegetal (babaçu e soja), nas reações de transesterificação, nas análises cromatográficas e espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR), as quais foram realizadas no Núcleo de Biocombustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da UFMA; (2) consistiu na caracterização dos catalisadores por RMN de  $^1\text{H}$  e DRX foram realizadas no Laboratório da UFF e UFTM; (3) as análises termogravimétricas no TG-DSC do Laboratório de Físico-química (Campus Imperatriz) e na Central Analítica da Pós-Graduação de Química (Campus São Luís) da UFMA.

### 5.1 Preparação dos catalisadores ácidos de amino aromáticos com ácidos de Brønsted e de Lewis

Os catalisadores utilizados no presente trabalho foram preparados a partir da metodologia proposta por Duang *et al.* (2006) e Li *et al.* (2010) empregando piridina (J. T. Baker; 99,98%), piridina alquílica (2,4,6-trimetilpiridina – Merck; 99,0%) e ácidos de Brønsted e Lewis dentre eles: *p*-TSA (ácido *p*-toluenosulfônico monohidratado, Sigma; 98,5%),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fluka; 99,0%),  $\text{AlCl}_3$  (Sigma; 99,0%),  $\text{ZnCl}_2$  (Synth; 98,03%), ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (Sigma, 99-100%) e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Sigma; 85%).

#### 5.1.1 Síntese do cloro(2,4,6-trimetilpiridina)alumínio(III) ou cloro(colidina)alumínio(III) $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$

O cloreto de alumínio anidro (16,02 g; 0,12 mol) foi misturado em 2,4,6-trimetilpiridina (16,22 mL; 0,12 mol). A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período de 10 h a temperatura de 80 °C. O composto foi filtrado e lavado cinco vezes com éter de petróleo (25 mL) (Quimex; 99,5%). Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e evaporação do solvente resultou no produto desejado.

#### 5.1.2 Síntese do clorobis(2,4,6-trimetilpiridina)zinco(II) clorobis(colidina)zinco(II) $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$

O cloreto de zinco (16,86 g; 0,12 mol) foi misturado em 2,4,6-trimetilpiridina (16,22 mL; 0,12 mol). A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período

de 10 h a temperatura de 80 °C. O composto foi filtrado e lavado cinco vezes com éter de petróleo (25 mL). Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e evaporação do solvente resultou no produto desejado.

#### 5.1.3 Síntese do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O cloreto de estanho diidratado (27,91 g; 0,12 mol) foi misturado em piridina (9,49 mL; 0,12 mol). A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período de 10 h a temperatura de 80 °C. O composto foi filtrado e lavado cinco vezes com éter de petróleo (25 mL). Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e evaporação do solvente resultou no produto desejado.

#### 5.1.4 Síntese do *p*-tolueno sulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ou *p*-toluenosulfonato de colidina $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}]$

O ácido *p*-toluenosulfônico (20,98 g; 0,12 mol) foi misturado em 2,4,6-trimetilpiridina (16,22 mL; 0,12 mol). A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período de 10 h a temperatura de 80 °C. O composto foi filtrado e lavado cinco vezes com éter de petróleo (25 mL). Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e evaporação do solvente resultou no produto desejado.

#### 5.1.5 Síntese do *p*-tolueno sulfonato de piridínio $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}]$

O ácido *p*-toluenosulfônico (20,98 g; 0,12 mol) foi misturado em piridina (9,49 mL; 0,12 mol). A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período de 10 h a temperatura de 80 °C. O composto foi lavado cinco vezes com éter de petróleo (25 mL). Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e evaporação do solvente resultou no produto desejado.

#### 5.1.6 Síntese do dihidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

O ácido fosfórico (8,21 mL; 0,12 mol) foi adicionado lentamente ao ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (22,58 g; 0,12 mol) por meia hora até completa homogeneização. A mistura foi refluxada com agitação constante, por um período de 4

h a temperatura de 80 °C. Foi feita a secagem a vácuo a temperatura de 120 °C por 24 h.

## **5.2 Caracterização Físico-Química dos Líquidos Iônicos e dos Catalisadores complexos de piridina**

### **5.2.1 Densidade**

Em um béquer de 250,0 mL colocou-se 150,0 mL de água destilada e mediu a temperatura da água. Pesou-se o picnômetro vazio. Completou-se o picnômetro com água deionizada do béquer. Colocou-se o picnômetro preenchido dentro do béquer contendo o restante da água destilada, aguardou-se 15 min para que se atinja o equilíbrio térmico. Anotou-se a temperatura da água no béquer. Pesou-se o picnômetro com água. Repetiu-se a pesagem duas vezes. Fez-se o mesmo procedimento para as amostras dos catalisadores.

### **5.2.2 Condutividade**

Fez-se uma solução  $10^{-3}$  mol/L das amostras dos líquidos iônicos e dos catalisadores complexos de piridina em água deionizada usando um Condutivímetro HANNA instruments - Modelo: 2221 e eletrodo HI 2221. Após a calibração do equipamento com as soluções padrões, mediu-se a condutividade das amostras a 25 °C.

### **5.2.3 Solubilidade**

Pesou-se 0,1 g da amostra dos catalisadores em cada tubo de ensaio e adicionou 2,0 mL dos solventes (acetona, éter de petróleo, éter dietílico, dimetilsulfóxido, acetonitrila, metanol, etanol, hexano, água) e agitou-se no agitador de tubos Vortex QUIMIS - Q-220B2, por 30 s. Fez-se o mesmo procedimento para outras amostras dos catalisadores.

## **5.3 Caracterização dos líquidos iônicos e dos catalisadores complexos de piridina**

Os catalisadores obtidos a base de piridina, piridina alquílica e grupo amino com ácido de Brønsted e Lewis foram analisados pela técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), RMN de  $^1\text{H}$ , Difractometria de Raio X (DRX) e Análise Termogravimétrica TG-DTA e DSC.



### 5.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro da Shimadzu, IR Prestige-21, na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  e pastilhas de brometo de potássio (KBr) e Resolução a 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de $^1\text{H}$ )

Na caracterização dos LI e catalisadores complexos de piridina por Espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  foram utilizados diferentes solventes deuterados conforme a solubilidade das amostras nos referidos solventes, entre os solventes encontram-se  $\text{CDCl}_3$  e DMSO. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN) de  $^1\text{H}$  foram obtidos utilizando dois espectrômetros, BRUKER DRX, frequência 400 MHz da UFF e um equipamento Agilent 400/54 Premium da Central de Análises Químicas do IQSC-USP (CAQI), operando a 400 MHz, em tubos com 5 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm relativos ao solvente TMS.

### 5.3.3 Determinação das Estruturas Cristalinas

Os estudos por difração de raios X foram realizados em um difratômetro BRUKER APEX II Duo, equipado com sistema OXFORD de baixa temperatura. Foi utilizada radiação Mo- $K\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), com monocromador de grafite. Procedimentos padronizados foram aplicados para a redução dos dados e correção de absorção. As soluções e refinamentos das estruturas foram realizados utilizando os programas SHELXS97 e SHELXL2014, respectivamente. As posições dos átomos de hidrogênio foram calculadas em posições idealizadas e tratadas com a opção "riding model" do programa SHELXL2014. Mais detalhes sobre a coleta dos dados e refinamento das estruturas são apresentados no Apêndice A.

### 5.3.4 Análise Termogravimétrica (TG-DTA, DSC)

As medidas de TG/DTA e DSC foram realizadas em um Analisador Térmico Simultâneo DTG 60 marca SHIMADZU. As condições das medidas térmicas foram: cadinho de alumina, peso da amostra aproximadamente 17 mg, sob atmosfera

de nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ mLmin}^{-1}$ , razão de aquecimento  $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  e na faixa de temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mais detalhes sobre os dados das análises termogravimétricas são apresentados no Apêndice B.

#### 5.4 Análise físico-química do óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e soja (*Glycine max*)

As análises do óleo de babaçu e soja foram realizadas de acordo com as normas internacionais do *American Oil Chemists' Society* - AOCS Official Methods (2009) e ASTM D 445 (DIB, 2010). As análises do biodiesel puro (B100) foram realizadas de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas / Organismo de Normalização Setorial de Petróleo – ABNT / ONS 34 (2015) indicadas pela Resolução nº 14 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2012).

##### 5.4.1 Índice de Acidez (I.A.) - AOCS Cd3d-63

Pesou-se 2,0 g da amostra em um erlenmeyer, adicionou-se 25,0 mL de solução de éter-álcool (1:1) previamente neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e atingiu a coloração rósea.

##### 5.4.2 Índice de Iodo (I.I.) – AOCS Cd1b-87

Pesou-se 1,0 g da amostra de óleo, dissolveu-se em 15,0 mL de tetracloreto de carbono, adicionou-se 25,0 mL da solução de Wijs e colocou-se ao abrigo da luz por 1 h. Após adicionou-se 20,0 mL da solução de iodeto de potássio 15,0% e 150,0 mL de água purificada previamente fervida e fria, titulou-se com a solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até que adquiriu uma coloração amarelo-palha, e adicionou-se 2,0 mL do indicador amido até formação de uma coloração azul intensa e continuou a titulação até que a coloração azul desapareceu.

##### 5.4.3 Índice de Peróxido (I.P.) – AOCS Cd8b-90

Dissolveu-se 5,0 g da gordura em uma solução de ácido acético-

clorofórmio (15,0 mL de ácido e 10 mL de clorofórmio), adicionou-se 1,0 mL da solução de iodeto de potássio saturada, 75,0 mL de água purificada, titulou-se o iodo liberado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; usou-se 2,0 mL da solução de amido 1,0% como indicador.

#### 5.4.4 Índice de Saponificação AOCS Cd3-25

Pesou-se 2,0 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 20,0 mL da solução etanólica de KOH 4,0%. Adaptou-se o condensador para refluxo. Aqueceu-se até a ebulição branda, durante 30 min. Resfriou-se. Adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína. Titulou-se com solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  até a coloração rósea desaparecer.

#### 5.4.5 Umidade - AOCS Ca2c-25

O índice de umidade das amostras foi determinado pelo aparelho Karl Fisher Schott Titroline ®. Na titulação automática Karl Fischer volumétrico, o reagente de Karl Fischer foi colocado numa bureta e o volume foi consumido até o ponto final. A faixa de determinação do teor de água para o Karl Fischer volumétrico é de 1,0 mg até 100%. O excesso de iodo livre foi dissolvido na solução titulante e detectado pelo eletrodo indicador de fio duplo de Pt, e o teor umidade é determinado pela quantidade de iodo consumida na reação com a água presente na amostra.

As amostras foram aliqüotadas com auxílio de uma seringa, pesadas e injetadas no vaso titulador e definida a massa, observando todos os cuidados metrológicos.

#### 5.4.6 Percentagem de ácidos Graxos Livres (% A.G.L.) - AOCS Ca 5a-40

Colocou-se algumas gotas de óleo (2 a 3 gotas) em 50,0 mL de álcool etílico em um erlenmeyer, e adicionou-se 2,0 mL de fenolftaleína como indicador. Aqueceu-se o erlenmeyer em banho-maria até 60-65 °C. Em seguida, adicionou-se a solução aquosa de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até produzir uma coloração rosa fraca permanente, titulou-se com a solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ocasionalmente foi aquecida e agitada vigorosamente até o aparecimento de uma coloração rosa fraca no álcool sobrenadante.

#### 5.4.7 Índice de Refração - AOCS Cc 7-25

Inicialmente foi feito o ajuste da aparelhagem. Ajustou-se previamente a aparelhagem Abbe com água destilada a 40 °C. O instrumento foi calibrado seguindo as instruções do fabricante utilizou-se um prisma de vidro de índice de refração teórico de 1,33250 a 40 °C. Certificado a pureza (limpeza e umidade) dos primas, colocou-se uma amostra do óleo com a ajuda de uma pipeta no prisma inferior. Fechou-se o prisma e, com o auxílio da trava de segurança, deixou-se a solução descansar por 1 minuto após travar os prismas. Ajustou-se o aparelho para obter a leitura mais precisa possível, e então, foi determinado o índice de refração. Finalizando, limpou-se os prismas com álcool etílico em algodão.

### 5.5 Transesterificação do óleo de babaçu e soja utilizando os catalisadores por aquecimento - condução térmica

As reações de transesterificação do óleo de babaçu refinado cedido pela empresa Usina Maita Ltda, e o óleo de soja comercial com álcool metílico e etílico (Synth 99,8%) e os catalisadores ácidos preparados anteriormente, adicionados no reator de alta pressão (Parr, modelo 4560).

O óleo de babaçu e soja comercial foram aquecidos em estufa a 110 °C durante quatro horas. Após colocou-se no dessecador até atingir a temperatura ambiente (25 °C) para ser utilizado no decorrer dos experimentos.

Todas as reações catalíticas foram realizadas no reator alta pressão com capacidade de 350 mL (reator Parr). Inicialmente, adicionou-se o óleo de babaçu ou soja, posteriormente o metanol ou etanol na razão molar de 6:1 a 25:1, ao reator e em seguida colocou-se 0,5 – 2,0% do líquido iônico e temperatura variada em 130 – 170 °C, tempo de 4 – 16 h para os testes catalíticos. Entretanto, as reações conduzidas com aquecimento por condução térmica e agitação de 500 rpm (TAVARES, 2010). Após a síntese das reações, separaram-se as fases orgânicas pelo processo de decantação o biodiesel bruto da glicerina bruta, destilou-se o excesso de álcool.

#### 5.5.1 Análise qualitativa da taxa de conversão dos ácidos graxos por Cromatografia de Camada Fina (CCF)

Para verificar a taxa de conversão dos ésteres metílicos e etílicos, a amostra foi coletada com auxílio de capilares de vidro. A amostra obtida foi analisada

qualitativamente por CCF em placas de sílica prontas (Merck), na qual a fase móvel foi uma mistura de hexano (Merck; 98,5%): éter dietílico (Vetec; 99,5%): ácido acético (Vetec – 99,7%), como eluentes, na proporção de 32: 8: 0,8; em seguida revelou-se a placa com vapor de iodo (Vetec; 99,8%). Calculou-se o RF (Tempo de retenção) (CAVALCANTE, 2011) das manchas padrões e dos componentes das amostras.

A separação pode ser convenientemente expressa como fator de retenção (RF), definido como a razão entre a distância percorrida na placa pela substância a partir do ponto de aplicação ( $dr$ ), considerando-se para efeito de medida o centro de gravidade da mancha e a distância percorrida pela frente do solvente a partir do ponto original da amostra ( $dm$ ), conforme Equação (9):

$$RF = \frac{dr}{dm} \quad (9)$$

Para:

RF – Tempo de Retenção da amostra;

$dr$  – Distância percorrida pela fase móvel, cm;

$dm$  – Distância percorrida pelos componentes, cm;

### 5.5.2 Decantação

Após a decantação das fases obtidas da mistura reacional passou por um processo de destilação, onde o excesso de álcool que não participou da reação foi recuperado. Em seguida a mistura éster-glicerina foi transferida para um funil de separação e mantido em repouso por 24 h, após esse período as fases orgânicas foram separadas e pesadas.

### 5.5.3 Purificação do biodiesel metílico ou etílico de babaçu e soja

A purificação do biodiesel garante que traços de catalisador e de sabões que, porventura, tenham sido formados no decorrer da reação sejam eliminados da fase biodiesel. O biodiesel bruto foi purificado com adição de 2,0 – 4,0% m/m de Talco USP (Cromoline; 96,0%) agitado por uma hora e filtrado. Para Finalizar, a fase biodiesel foi pesada e armazenada para posteriormente serem efetuadas as análises físico-químicas.

#### 5.5.4 Análises físico-químicas dos ésteres metílicos e etílicos de babaçu e soja

A metodologia utilizada nas análises físico-químicas do biodiesel segue as normas da “Associação Brasileira de Normas Técnicas” – ABNT, as normas internacionais “American Society for Testing and Materials” ASTM (ANP, 2012), a “International Organization for Standardization” – ISO e do “Comité Européen de Normalisation” – CEN (DIB, 2010). Em geral, compreende os ensaios de índice de iodo, densidade, viscosidade, teor de ésteres e glicerina no biodiesel e FTIR.

#### 5.5.5 Determinação da Massa Específica

A massa específica das amostras de óleo e biodiesel foram determinadas segundo as normas ASTM D4052 (ANP, 2012) usando um densímetro digital, Density Meter DMA - 4500. Após a calibração do equipamento com água purificada deionizada, mediu-se 5,0 mL de amostra preenchendo-se a célula do densímetro com auxílio de uma seringa para fazer a determinação da densidade. A leitura foi realizada diretamente no visor do equipamento a 20 °C – g cm<sup>-3</sup>.

#### 5.5.6 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática (ANP, 2012) foi determinada pelo método ASTM D445. Determinou-se o tempo de escoamento do volume do óleo pelo viscosímetro Cannon-Fenske 520 10/100 e do biodiesel 520 10/75 em um banho termostático SCHOTT CT 52 a temperatura de 40 °C. O cálculo da viscosidade cinemática é mostrado na Equação (10):

$$V = k \times t \quad (10)$$

Para:

V = viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);

K = constante do viscosímetro capilar para o biodiesel - 0,00789 mm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>;

K = constante do viscosímetro capilar para o óleo – 0,01525 mm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>;

t = tempo gasto para o líquido fluir através do viscosímetro em segundos;

##### 5.5.6.1 Teor de ésteres e glicerina

Para determinar o teor de ésteres nas reações de transesterificação e o teor de glicerina livre presente no biodiesel foi utilizado um Cromatógrafo a Gás, modelo SHIMADZU, equipado com um auto injetor AOC-201, modo split com divisão de fluxo (1:50), detector Ionização em Chamas, coluna capilar ZB-wax (sílica fundida) (100% metilsilicone), com dimensões de 30 m x 0,35 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme (CAVALCANTE, 2010; TAVARES, 2010). A Tabela 7 resume as condições de operação cromatográficas aplicadas.

**Tabela 7** - Condições Cromatográficas do CG-DIC.

PARÂMETRO	VALOR
Fluxo da Coluna	2,26 mL.min <sup>-1</sup>
Temperatura do Detector	250 °C
Temperatura do Injetor	250 °C
Temperatura do Forno	120°C – 2 min/ 180 °C – 3 min / 230 °C - 21 min
Gás de Arraste	Hidrogênio (99,995%), gás Makeup: N <sub>2</sub> (99,996%) / Ar sintético (99,999%), 30 mL.min <sup>-1</sup>
Volume Injetado	1,0 µL

Fonte: Autoria própria

#### 5.5.6.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para tanto o KBr foi previamente dessecado em estufa à 120 °C até peso constante e triturado em almofariz. Posteriormente foram colocados 0,1 g do KBr no pastilhador seguido de compressão em prensa hidráulica – Modelo Graseby Specac, com pressão de 15 toneladas, para obtenção das pastilhas finas e transparentes, a fim de garantir que a pastilha seja translúcida pela qual a luz pode passar. Portanto, o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer serão da amostra.

As amostras do óleo de babaçu, óleo de soja, do biodiesel foram adicionadas sobre a pastilha de KBr com auxílio de capilar de vidro. As pastilhas obtidas foram inseridas no compartimento de leitura do espectrofotômetro do infravermelho. Os dados foram tratados quimiometricamente usando o software HyperIR Application.

## 5.6 Planejamento de Experimentos na Reação de Transesterificação do óleo de babaçu e soja

A análise dos dados experimentais assim obtidos identificará as melhores condições, os fatores de maior influência nos resultados e as interações entre os mesmos para um dado processo. Com isso, um planejamento estatístico torna-se importante nos sistemas investigados possibilitando economia de tempo, material e recursos quando comparada com a metodologia clássica (tentativa e erro) (NASCIMENTO; VASCOCELOS; AZEVEDO, 2009).

O planejamento fatorial completo foi aplicado como ferramenta para seleção das variáveis e os cálculos foram processados utilizando um programa computacional estatístico Statistic versão 10.1® e o Excel® empregando o módulo de estimação não linear para obter uma equação empírica (10) que interpretasse os dados experimentais obtidos.

Um modelo matemático, que descreve a relação entre a variável prevista da resposta (Teor de ésteres) e as condições de reação foi descrita na equação. Os dados experimentais foram analisados pela ANOVA e metodologia de superfície de resposta de acordo com equação polinomial. O coeficiente  $\beta_0$  é o resultado (ponto de interseção) em relação ao ponto central, as variáveis codificadas ( $x_1$  e  $x_2$ ), os principais efeitos lineares ( $\beta_1$  e  $\beta_2$ ), aos efeitos quadráticos ( $\beta_{11}$  e  $\beta_{22}$ ), efeitos de interações duplas e tríplexes ( $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{111}$ ) são referentes aos coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados e  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), o erro experimental corresponde ( $\gamma$ ), e a resposta (Y), são expressos na equação (11).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \varepsilon_{x_1, x_2, x_3} \quad (11)$$

### 5.6.1 Otimização da Reação de Transesterificação do óleo de babaçu e soja

O Delineamento Composto Central Rotacional com pontos centrais e axiais e a metodologia de superfície de resposta foram aplicados para a máxima conversão do óleo de babaçu e soja em ésteres, utilizando os fatores e níveis apresentados na Tabela 8.



**Tabela 8** - Planejamento Fatorial Completo  $2^3$  com 4 pontos centrais e 6 pontos axiais.

<b>Fatores/Níveis</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
Razão Molar	4,9:1	10:1	17,5:1	25:1	30,1:1
Temperatura (°C)	160	170	185	200	210
Líquido Iônico (%)	0,97	2,0	3,5	5,0	6,0

Fonte: Autoria própria

A escolha dos fatores a serem avaliados, bem como de seus respectivos níveis, foram baseados na literatura (LIAO; CHUNG, 2013, LI *et al.*, 2014) sobre planejamento fatorial em biodiesel, assim como na experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa, a respeito de reações catalíticas com biodiesel.

Os testes catalíticos baseados no planejamento fatorial com o catalisador selecionado foram realizados em um reator de alta pressão. Tais testes foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito a seguir. Mediu-se 50,0 mL do óleo de babaçu ou soja, volume de álcool desejado transferindo-se para o reator par sendo em seguida adicionado o líquido iônico selecionado. Após a temperatura de reação ter sido estabilizada, a agitação foi ajustada para o valor desejado (500 rpm), sendo este momento considerado como o início da reação. A Tabela 9 apresenta o planejamento fatorial completo  $2^3$  com três pontos centrais do biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja com o líquido iônico selecionado.

**Tabela 9** - Planejamento fatorial completo  $2^3$  com três pontos centrais e seis pontos axiais para o biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja.

Ensaio	Líquido Iônico (%)	Razão Molar Álcool: óleo	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	-1	+1
4	+1	-1	+1
5	-1	+1	-1
6	+1	+1	-1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Fonte: Autoria própria

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

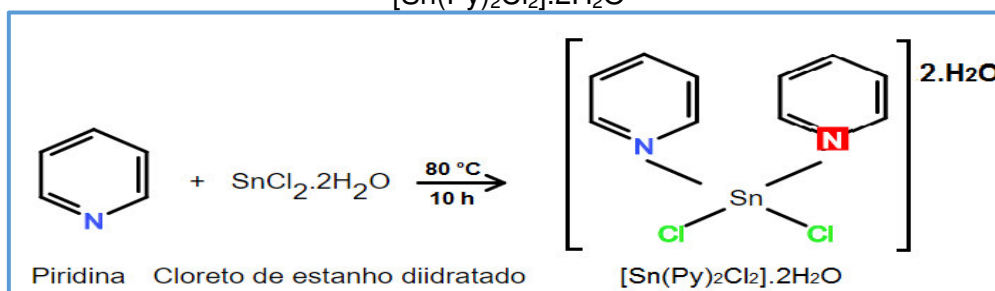
O trabalho foi desenvolvido obedecendo as seguintes etapas: (1) síntese e caracterização dos líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina; (2) análises físico-químicas dos óleos de babaçu e soja; (3) transesterificação do óleo de babaçu e soja empregando os líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina (4) seleção do catalisador iônico para aperfeiçoar o processo; (5) otimização das condições reacionais na obtenção do biodiesel metílico e etílico por meio do Delineamento Composto Central Rotacional e Metodologia de Superfície de resposta; (6) caracterização do biodiesel pelas normas estabelecidas pela ANP.

### 6.1 Síntese e Caracterização dos Líquidos Iônicos e dos Catalisadores complexos de piridina

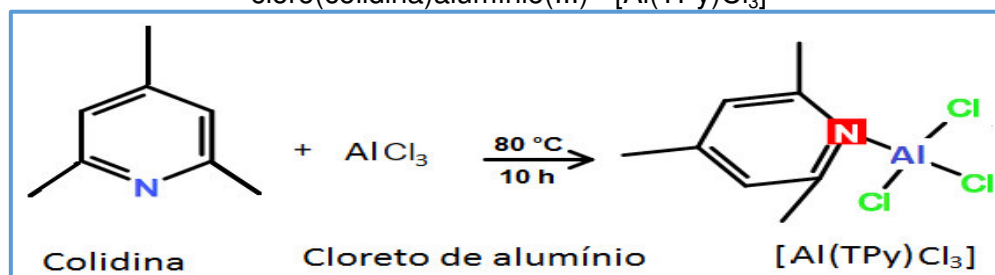
Os catalisadores foram preparados por reações químicas de transferência de elétrons dos reagentes halometálicos, como sais de cloretos metálicos, ácidos inorgânicos e orgânicos, e bases amino aromáticos formando compostos ácidos, conforme apresentados nos Esquemas (3 – 8).

Na reação de complexação (Esquemas 3 – 5), observou-se que os compostos obtiveram estruturas de coordenação ligados ao átomo central (Sn, Al, Zn), rodeado de moléculas neutras (piridina) e íons cloretos que têm a propriedade de doar elétrons ao átomo central, geralmente constituindo um composto coordenado. O mecanismo para a reação corresponde a uma rota que envolve o estado de transição. Contudo, quando a reação do ligante (piridina) e os ácidos de Lewis ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) foram desenvolvidas sob condições médias de refluxo e aquecimento que levou a formação do produto  $[(\text{M}(\text{L})_2\text{X}_2)]$  (M = Metal; L = Ligante; X = Haleto) no estado sólido. O complexo intermediário  $[\text{M}(\text{L})\text{X}_2]$  formado no decorrer da reação, reage com o ligante para produzir o complexo  $[(\text{M}(\text{L})_2\text{X}_2)]$  via estado de transição. Por isso, a piridina se comporta como uma base de Lewis e favorece a formação de complexos do tipo doador-aceptor por doação de um único par de orbital  $\text{sp}^2$  para o orbital vazio  $\text{p}_z$  do ácido de Lewis ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ). O ligante alquilpiridínio está ligado ao quelato-C,N formado pelo átomo do metal (Sn, Al, Zn), o qual adota a geometria tetracoordenada para todos os catalisadores. Para o catalisador complexo com  $\text{AlCl}_3$  com o ligante (2,4,6-trimetilpiridina) levou a formação do produto  $[(\text{M}(\text{L})\text{X}_3)]$ .

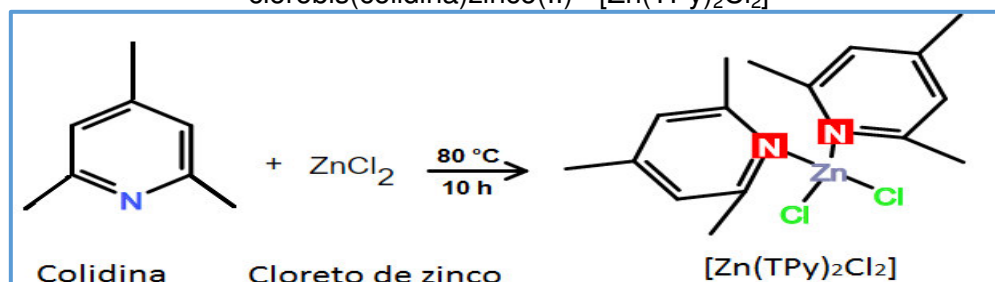
**Esquema 3** - Reação de síntese do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado -  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Esquema 4** - Reação de síntese do cloro(2,4,6-trimetilpiridina)alumínio(III) ou cloro(colidina)alumínio(III) -  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$

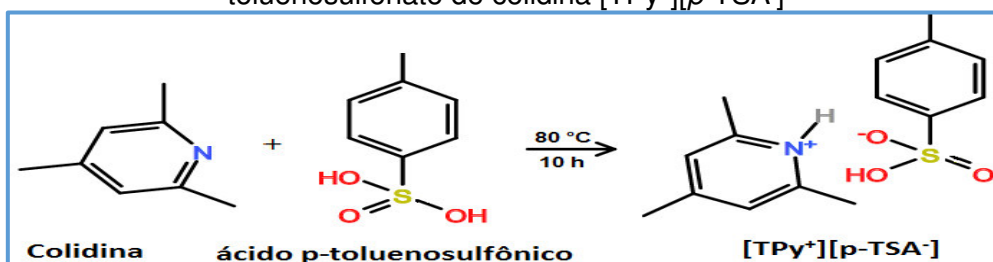


**Esquema 5** - Reação de síntese do clorobis(2,4,6-trimetilpiridina)zinco(II) ou clorobis(colidina)zinco(II) -  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$

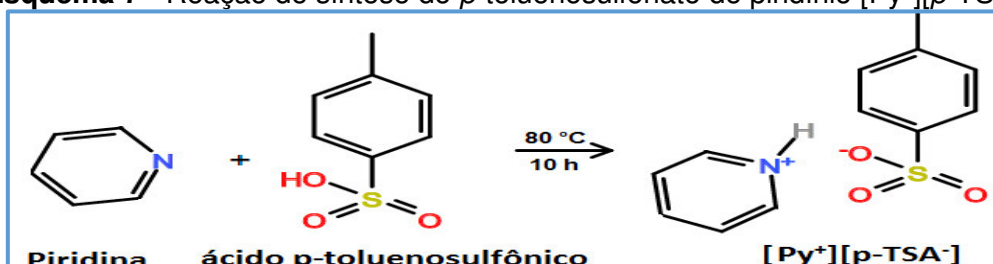


Nos Esquemas (6 – 8), observou-se a acidez marcante de Brønsted no mecanismo ácido-base dos precursores na reação iônica. O grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um  $\text{H}^+$  ligado a um átomo de oxigênio (-OH) em superfícies de óxidos, e é chamado de sítios ácidos de Brønsted. Nestes materiais verificaram-se os grupos básicos da reação, os íons amino aromáticos resultantes da dissociação do próton do ácido de Brønsted (*p*-TSA – ácido *p*-toluenosulfônico, *p*-ATS – ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico). Os líquidos iônicos obtiveram os seguintes aspectos: *p*-toluenosulfonato de colidina (sólido), *p*-toluenosulfonato de piridínio (semi-líquido) e dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico (colóide).

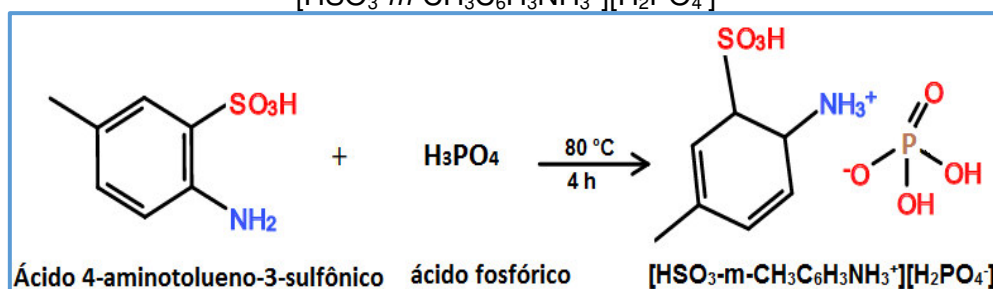
**Esquema 6** - Reação de síntese do *p*-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ou *p*-toluenosulfonato de colidina [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>]



**Esquema 7** - Reação de síntese do *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>]



**Esquema 8** - Reação de síntese do dihidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]



Os LI (Esquema 6 – 8) foram sintetizados sem utilizar a etapa de alquilação, os ácidos de Brønsted foram introduzidos diretamente na amina aromática e observaram-se características físico-químicas similares aos líquidos iônicos tradicionais.

Estes LI convencionais a base de imidazólio e piridínio são obtidos através de duas etapas: a primeira é feita uma alquilação para aumentar a cadeia lateral que facilita a reação de substituição do ânion (ácido de Lewis ou Brønsted) e polariza a ligação aumentando a estabilidade térmica e condutividade do LI, posteriormente ocorre a reação de troca iônica para aumentar a acidez e diminuir o ponto de fusão tornando-os liquefeitos a temperatura ambiente na maioria das vezes (DAS; THAKUR; DEKA, 2014; ELSHEIKH; MAN; AKHTAR, 2014; FANG; YANG; JIAO, 2011).

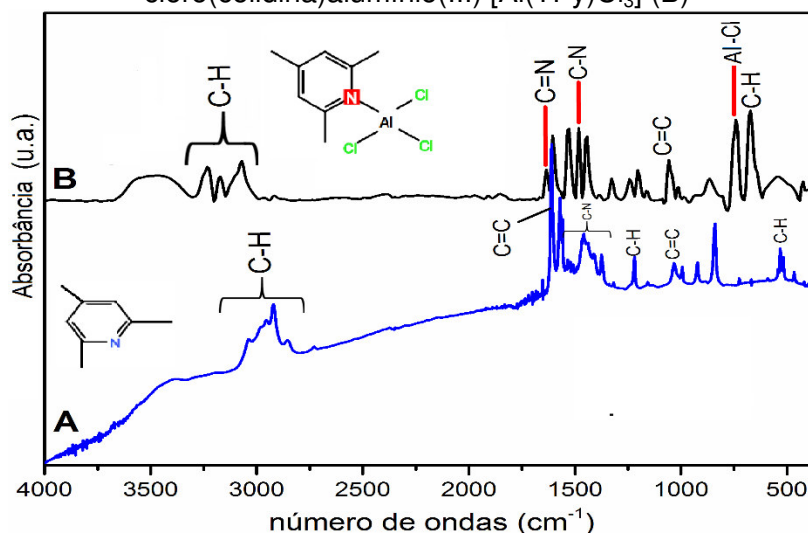
6.1.1 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR) dos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>], clorobis(colidina)zinco(II) [Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], e clorobis(piridina)estanho(II) diidrato [Sn(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O

Conforme ilustradas nas Figuras 4, 5 e 6 observou-se os modos vibracionais na região do infravermelho dos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>], clorobis(colidina)zinco(II) [Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado [Sn(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O, respectivamente com seus precursores (piridina e colidina).

O modo vibracional em 3464 cm<sup>-1</sup> para o cloro(colidina)alumínio(III) (Figura 4B), foi observado um pico largo na região referente a absorção de água no catalisador devido a higroscopicidade do mesmo no qual apresenta em sua estrutura complexa sais halogeno-aluminatos em composições ácidas.

Foram observados modos vibracionais característicos referentes aos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) (Figura 4B), clorobis(colidina)zinco(II) (Figura 5B) e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (Figura 6B), com intensidade média a forte na região de 3400 - 2900 cm<sup>-1</sup> que são associados aos estiramentos da ligação C-H do anel aromático afetado por ligações do átomo de hidrogênio (C2) entre o cloro ligado ao metal em virtude da deslocalização da carga da molécula conjugada do anel aromático (Zhou *et al.*, 2012).

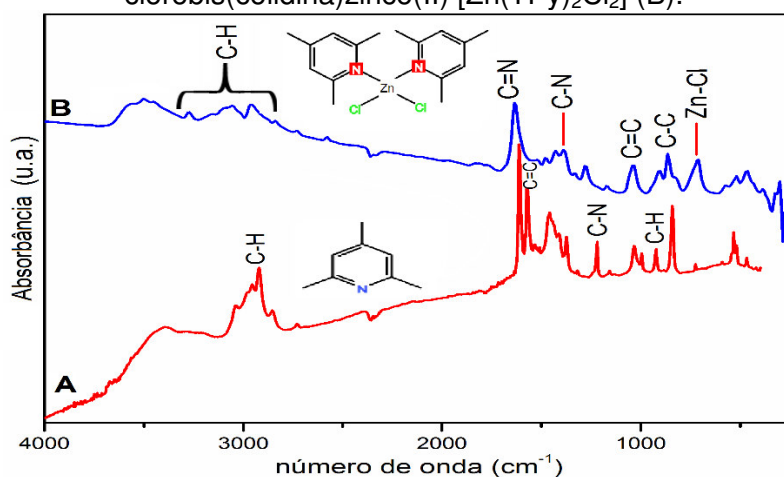
**Figura 4** - Espectro na região do infravermelho da colidina (A) e do cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>] (B)



Fonte: Autoria própria

Para o clorobis(colidina)zinco(II) (Figura 5B) observou-se modos vibracionais menos intensos relacionado a coordenação do azoto do anel piridínio com a ligação do metal Zn(2) (DESPAIGNE, 2009).

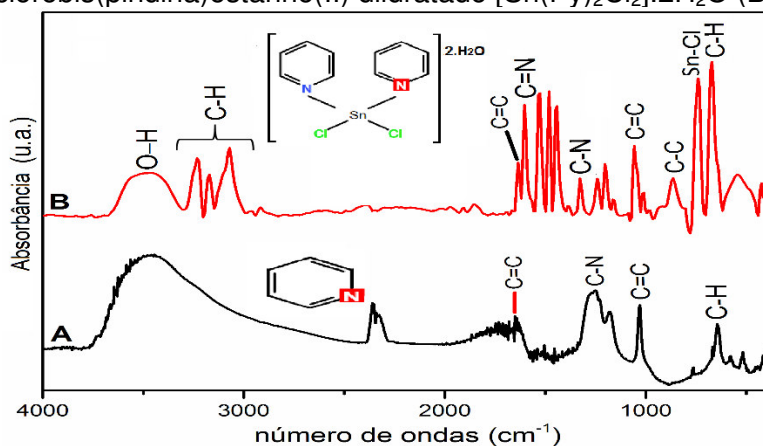
**Figura 5** - Espectro na região do infravermelho da colidina (A) e do clorobis(colidina)zínco(II)  $[Zn(TPy)_2Cl_2]$  (B).



Fonte: Autoria própria

No clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (Figura 6B) foi observado uma banda larga em  $3479\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico da ligação O-H presente na molécula da água coordenada.

**Figura 6** - Espectro na região do infravermelho da piridina (A) e do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado  $[Sn(Py)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$  (B).



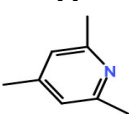
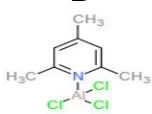
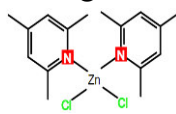

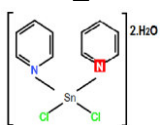
Fonte: Autoria própria

Os modos vibracionais em  $1600$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento simétrico do anel piridínio para as ligações C=N e C=C, respectivamente, confirmando a presença do anel aromático nos compostos. Quando o catalisador está associado a esses modos vibracionais desloca-se para frequências ligeiramente mais altas, específicas de aminas aromáticas secundárias (SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010, DUSTAN, 2013). A região compreendida em  $1300 - 1200\text{ cm}^{-1}$  refere-se à ligação C-N com deformação angular no plano com intensidade moderada. Os modos vibracionais na região próximo a  $700\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à ligação do metal-cloreto (M-Cl)

(WU *et al.*, 2013) com intensidades fortes e moderadas. Estes resultados permitiram afirmar que íon cloreto está ligado com o átomo central do complexo formado (BABU *et al.*, 2015). Os catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) (Figura 4B) e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (Figura 6B) observou-se o aparecimento de modos vibracionais com intensidade média a forte entre 900 - 650  $\text{cm}^{-1}$  associados a região de vibração angular fora do plano dos grupos aromáticos, no entanto, para o clorobis(colidina)zinco(II) essa intensidade mostrou-se pouco acentuada.

Os modos vibracionais dos catalisadores  $[\text{Al}(\text{L})\text{Cl}_3]$  (HUANG *et al.*, 2011),  $[\text{Zn}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$  (LUO *et al.*, 2013),  $[\text{Sn}(\text{L})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DUSTAN, 2013), aparecem em 540  $\text{cm}^{-1}$ , 516  $\text{cm}^{-1}$ , 547  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Portanto, os dados apresentados nos espectros da região do infravermelho são consistentes com a estrutura dos catalisadores complexos de piridina. Os resultados dos modos vibracionais e sua atribuição aos grupos funcionais dos reagentes precursores e do catalisadores estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Absorção dos espectros na região do infravermelho dos precursores (colidina e piridina) e do catalisadores  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )					Atribuição
A	B	C	D	E	
					
2924 (F)	3070 (F)	2970 (F)	3479 (F)	3479 (F)	$\nu_{\text{O-H}}$
1597 (F)	1604 (F)	1635 (F)	1651 (Fr)	3224-3070 (F)	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}$
-	1635 (M)	1635 (F)	-	-	$\nu_{\text{s}}\text{C=C}$
*1573 (F)	1535 (F)	-	-	1604 (F)	$\nu_{\text{s}}\text{C=N}$
1029 (M)	1056 (M)	1033 (M)	1033 (F)	1527 (F)	$\nu_{\text{C=C}}$
1458 (M)	*1481 (F)	-	-	1057 (F)	$\nu_{\text{C-H}}$
1219 (M)	1327-1203 (F)	1388 (M)	1253-1772 (F)	1481-1442 (F)	$\nu_{\text{C-N}}$
921 (M)	854 (M)	864 (M)	-	1327-1242 (M)	$\nu_{\text{C-C}}$
840 (Fr)	740 (F)	709 (F)	763 (Fr)	864 (M/F)	$\nu_{\text{C-H}}$
-	671 (F)	-	640 (F)	740 (F)	$M_{\text{metal-Cl}}$
-	540 (Fr)	516 (Fr)	-	671 (F)	$\nu_{\text{as}}\text{C-H}$
		466 (Fr)	432 (Fr)	547 (M)	ânions
					*Zn-N; #Sn-N

Legenda: (A) - colidina; (B) -  $[\text{Al}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$ ; (C) -  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$ ; (D) - Piridina; (E) -  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 Intensidade: M - média; F - Forte; Fr - Fraco; \*Zn-N (Despaigne *et al.*, 2009), #Sn-N (MA; JIANG;ZHANG, 2003)

Fonte: Autoria própria

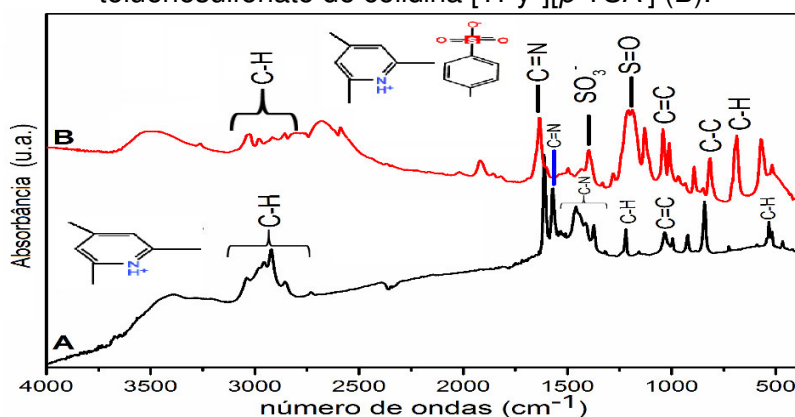


6.1.2 Análise Espectroscópica na Região do Infravermelho (FTIR) dos Líquidos Iônicos *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>], *p*-toluenosulfonato de colidina [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

Conforme as Figuras 7 e 8 observaram-se os modos vibracionais na região do infravermelho dos líquidos iônicos *p*-toluenosulfonato de colidina [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>], *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>], respectivamente com seus precursores (colidina e piridina).

Para os líquidos iônicos *p*-toluenosulfonato de colidina (Figura 7B) e *p*-toluenosulfonato de piridínio (Figura 8B), a estrutura do íon piridínio apresentou modos vibracionais em 3483 cm<sup>-1</sup> e 3444 cm<sup>-1</sup> para a ligação C-N, com intensidade forte a média, respectivamente e corroboram com os resultados de Kai-Xi Li (2010). O modo vibracional forte a moderado na região de 1600 cm<sup>-1</sup> é decorrente da protonação do íon piridínio relacionado aos modos vibracionais aromáticos das ligações C=N. O efeito pode ser observado quando atribui algumas mudanças no anel aromático como consequência da formação da piridina sulfonada.

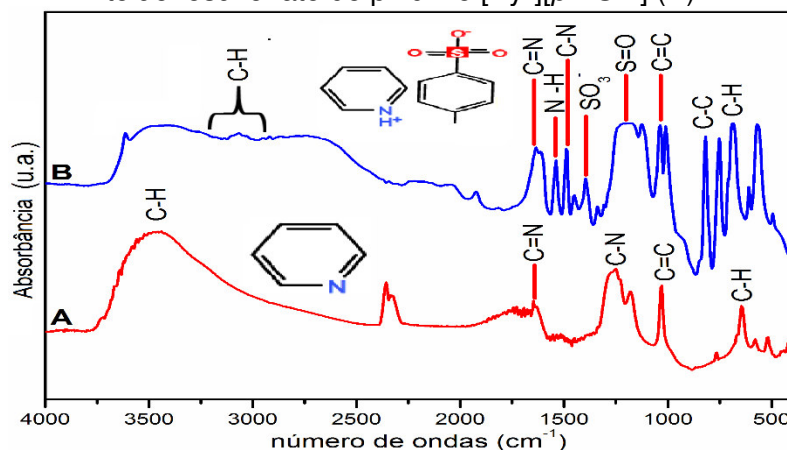
**Figura 7** - Espectros na região do IV da colidina (A) e do líquido iônico *p*-toluenosulfonato de colidina [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (B).



Fonte: Autoria própria

O modo vibracional próximo à região de 1500 cm<sup>-1</sup> são característicos das ligações C=N, N-H e C-N dos LI [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] e [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] indicam que o anel amino aromático é mantido no líquido iônico e corresponde a frequência de deformação angular fora do plano. Os modos vibracionais em 1041 cm<sup>-1</sup> e 1037 cm<sup>-1</sup> condizem ao estiramento da banda de absorção da ligação C=C que está relacionado ao anel benzênico do líquido iônico (SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010). A presença destes dois modos vibracionais mostra claramente que os líquidos iônicos são compostos por unidades de amina e anel benzênico.

**Figura 8** - Espectros na região do IV da piridina (A) e do líquido iônico *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (B).



Fonte: Autoria própria

Os modos vibracionais da ligação C-H encontrados na faixa entre 1190 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao surgimento de múltiplas bandas dos anéis aromáticos que derivam da ressonância de Fermi (PA<sup>RVULESCU</sup>; HARDACRE, 2007).

Os modos vibracionais dos LI [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] e [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] referente às ligações S=O e O-S-O em 1207  $\text{cm}^{-1}$  e 570  $\text{cm}^{-1}$ , 1195  $\text{cm}^{-1}$  e 563  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, com absorção forte e vibrações de alongamentos assimétricos. No modo vibracional em 1396  $\text{cm}^{-1}$  exibe dobramentos da banda da ligação ( $-\text{SO}_3$ ), para as deformações angulares do plano na molécula do grupo *p*-toluenosulfônico, capaz de formar sítios ácidos na estrutura do LI atribuído ao mecanismo iônico (SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010; KHALIGH, 2011).

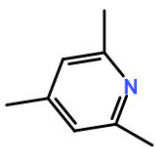

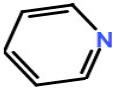
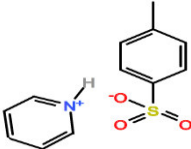
Os ácidos sulfônicos absorvem em regiões bastante definidas e os mesmos hidratam-se rapidamente dando modos vibracionais provenientes dos sais de hidrônio-sulfonato na faixa de 1200 - 1100  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2010).

Em torno de 800  $\text{cm}^{-1}$  observou-se a vibração de estiramento simétrico do grupo C-C. No anel piridínio os elétrons dos átomos de carbono e do átomo do azoto são deslocalizados para aumentar a intensidade das vibrações do anel benzênico na região compreendida em 800 - 600  $\text{cm}^{-1}$  que é característico de grupos aromáticos para-substituídos com intensidade aguda e estão fora do plano de curvatura dos movimentos destes anéis (YANFEI *et al.*, 2013), indicando que os grupos sulfônicos foram introduzidos com sucesso na molécula do líquido iônico.

Estes dados do infravermelho corroboram com o RMN de  $^1\text{H}$  que fornecem informações da estrutura dos catalisadores, *p*-toluenosulfonato de piridínio e *p*-toluenosulfonato de colidina foram obtidos.

Os resultados dos modos vibracionais e sua atribuição aos grupos funcionais do ácido orgânico e dos líquidos iônicos estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Absorção dos espectros do IV dos precursores (colidina e piridina) e dos LI [TPy<sup>+</sup>][p-TSA] e [Py<sup>+</sup>][p-TSA].

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )				Atribuição
A	B	C	D	
				
3035-2846 (F)	3024-2854 (M)	3452 (F)	3070 (Fr)	vC-H
*1620 (F)	1635 (F)	1639 (M)	1631 (M)	v <sub>s</sub> C=C
1575 (F)	-	-	1539 (M)	v <sub>s</sub> C=N
1458	1496 (Fr)	-	1485 (M)	vC-N
-	1396 (M)	-	1396 (M)	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1219 (M)	-	1253 (F)	-	vC-H
-	1207 (F)	-	1195 (F)	v <sub>s</sub> S=O
1029 (M)	1041 (F)	1033 (F)	1037 (F)	vC=C
921-840 (M/F)	891-813 (F)	-	817 (F)	vC-C
532 (M)	686 (F)	640 (F)	*678 (F)	v <sub>as</sub> C-H
-	570 (F)	-	567 (F)	v <sub>as</sub> S-OH

Legenda: (A) - colidina; (B) - [TPy<sup>+</sup>p-TSA]; (C) - Piridina; (D) - [Py<sup>+</sup>p-TSA].

Intensidade: F - Forte; M - média; Fr - Fraco.

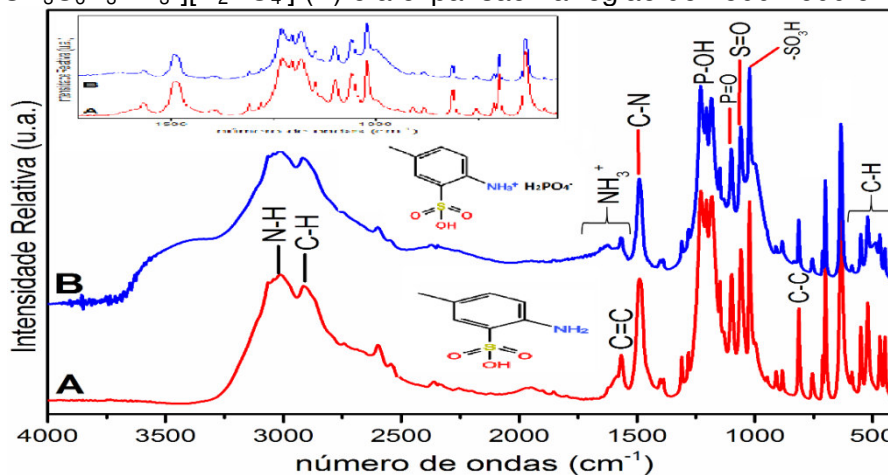
Fonte: Autoria própria

Conforme apresentado na Figura 9 observou-se os modos vibracionais na região do infravermelho do reagente precursor o ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (Figura 9A) e do líquido iônico diidrogeno fosfato de 4-aminotolueno-3-sulfônico [HSO<sub>3</sub>-m-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (Figura 9B). Nos deslocamentos vibracionais encontrados de ambos os compostos se verificou uma diferença não tão significativa, pois as frequências das ligações dos átomos de fósforo e do enxofre são bem próximas dificultando a identificação das bandas no espectro.

A estrutura molecular do ácido e do líquido iônico apresentaram modos vibracionais em 3014 cm<sup>-1</sup> e 2910 cm<sup>-1</sup>; 3016 cm<sup>-1</sup> e 2914 cm<sup>-1</sup> referente as ligações de N-H do grupo amino e C-H do grupo benzeno, respectivamente, com intensidade forte devido ao estiramento das ligações. Observou-se no espectro do LI na região em 3435 cm<sup>-1</sup> com intensidade fraca, um pico largo que normalmente está relacionado a forte ligação de hidrogênio que tem um grande efeito nas vibrações do grupo amino principalmente em aminas primárias e secundárias (LARKIN, 2011). Quando os grupos ligados ao nitrogênio são aromáticos, a basicidade diminui devido o par de elétrons não ligante do nitrogênio está envolvido em ressonância com o anel aromático

e os grupos substituintes.

**Figura 9** - Espectros na região do IV do ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (A) e do líquido iônico dihidrogenofosfato de 4-aminotolueno-3-sulfônico  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  (B) e a expansão na região de 1500 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .



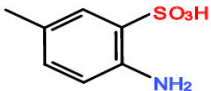
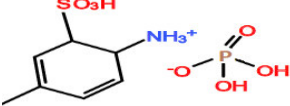
Fonte: Autoria própria

Na formação de sais de amino observou-se o surgimento de um novo modo vibracional com intensidade fraca em  $1627\text{ cm}^{-1}$ , essa região compreendida entre  $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$  mostram resultados da deformação fora do plano decorrente da protonação do átomo de nitrogênio referente a ligação N-H ( $\text{NH}_3^+$ ) do grupo amino presente na molécula. Os modos vibracionais em  $1226\text{ cm}^{-1}$  e  $1097 - 1186\text{ cm}^{-1}$ , com intensidade média a forte relacionada aos grupos P-OH, P=O ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), respectivamente, atribuídos ao estiramento das bandas devido à incorporação do ácido fosfórico no composto orgânico. Esta elevada frequência mostra uma forte dependência nos grupos substituintes eletronegativos e o efeito da ligação de hidrogênio na molécula.

Na região de  $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$  encontram-se os estiramentos com intensidade forte dos grupos S=O e  $-\text{SO}_3\text{H}$  associados ao reagente precursor e ao líquido iônico. Na expansão do espectro observou-se mais claramente que a frequência é mais elevada no precursor ácido devido a influência da eletronegatividade do átomo de oxigênio da ligação (O-S-O), enquanto, que a molécula do LI apresenta em sua constituição o átomo de fósforo que possui eletronegatividade menor em relação ao oxigênio (O-P-O) (LARKIN, 2011). Observaram-se modificações estruturais que indicam a formação do líquido iônico.

Os resultados dos modos vibracionais e sua atribuição dos grupos funcionais do ácido orgânico e do líquido iônico estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** - Absorção dos espectros do IV do ácido *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico (A) e do LI diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
A	B	
		
3014 (F)	3016 (M)	$\nu\text{N-H}$
2910(F)	2914 (M)	$\nu\text{C-H}$
-	*1639 (Fr)	$\text{NH}_3^+$
*1568 (Fr)	1563 (Fr)	* $\nu\text{C=C}$
1489-1388 (F/Fr)	1487-1396 (M/Fr)	$\nu\text{C-N}$
-	1226 (M)	$\nu_s\text{P-OH}$
*1247-1182 (F)	1186-1097 (F)	* $\nu_s\text{S=O}$ , $\nu_{as}\text{P=O}$
1056 (F)	1058 (M)	$\nu_{as}\text{S=O}$
1022 (F)	1022 (F)	$-\text{SO}_3\text{H}$
812 (F)	813 (M)	$\nu\text{C-C}$
754 (Fr)	700 (F)	$\nu_{as}\text{C-H}$
651-460 (F/M)	632-470 (M/Fr)	$\nu_{as}\text{C-H}$

Legenda: (A) – ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico, (B) -  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Intensidade: M - média; F - Forte; Fr - Fraco

Fonte: Autoria própria

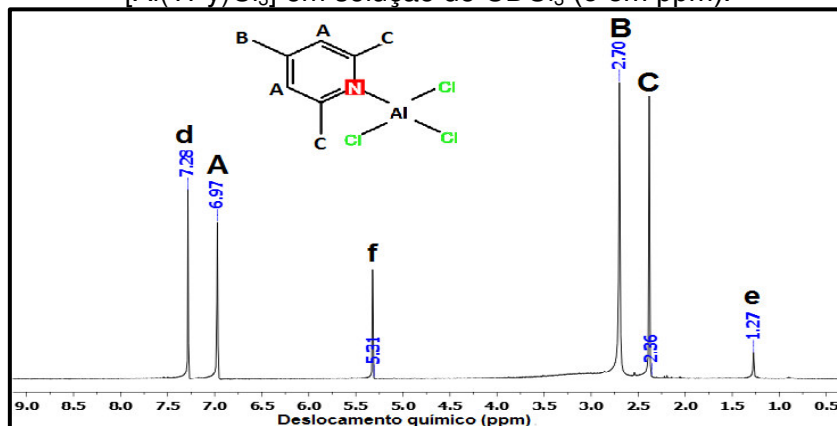
De acordo com a análise espectroscópica na região do infravermelho dos líquidos iônicos sintetizados não foram observados bandas de intensidades elevadas na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  relacionado a absorção de água pela molécula que pudessem interferir na reação de transesterificação.

### 6.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de $^1\text{H}$ ) dos catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ , clorobis(colidina)zinco(II) $[\text{Zn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]$ e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Na análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para o cloro(colidina)alumínio(III) (Figura 10), clorobis(colidina)zinco(II) (Figura 11) e o clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (Figura 12), respectivamente, observaram-se sinais característicos nos deslocamentos químicos em 1,27 ppm; 1,26 ppm e 1,27 ppm referente a presença da molécula de água com baixa intensidade, provavelmente essa absorção possa ter acontecido no decorrer da análise. Outro sinal que também aparecem em todos os espectros na análise foi em torno de 5,00 ppm relacionada a absorção de aminas aromáticas em  $\text{CDCl}_3$  (solvente). O deslocamento químico próximo da região em 7,00

ppm, é um sinal interferente característico do solvente deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) proveniente das análises.

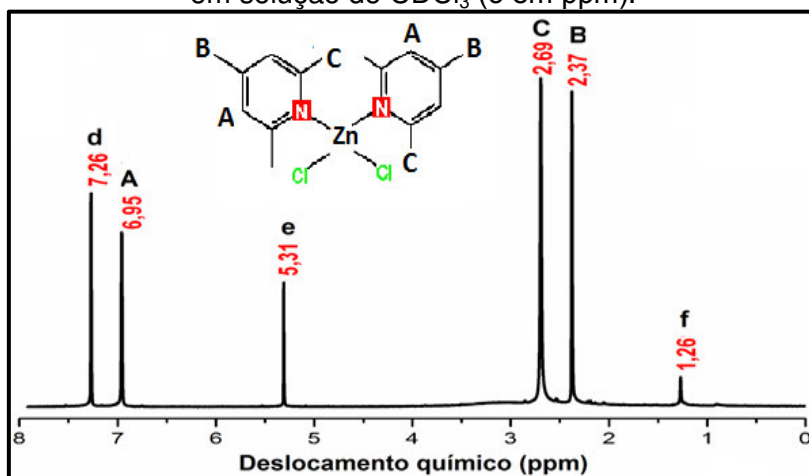
**Figura 10** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do cloro(colidina)alumínio(III)  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$  em solução de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

Os espectros dos catalisadores de  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$  (Figura 10) e  $[\text{ZnTPy}_2\text{Cl}_2]$  (Figura 11), respectivamente, observaram-se sinais característicos na forma de singletos dos dois hidrogênios em “A” com deslocamentos químicos em 6,97 ppm e 6,95 ppm. Foi possível observar um sinal característico do grupo substituinte da metila ( $-\text{CH}_3$ ) em “B” e “C” com deslocamento químico no campo mais alto em 2,36 ppm e 2,37 ppm. Nos espectros catalisadores observou-se que a ligação do átomo de nitrogênio (ligante) com o metal do ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ) e ( $\text{ZnCl}_2$ ), indicou que houve coordenação do azoto na forma tetraedral.

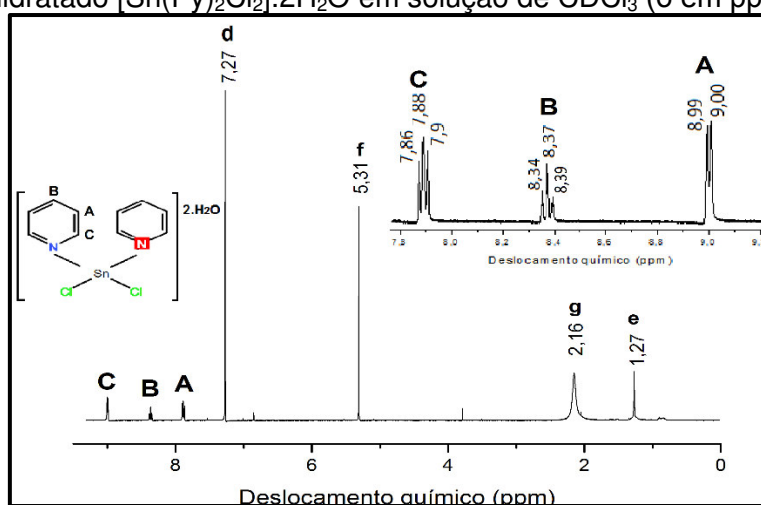
**Figura 11** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do cloro(colidina)zinco(II)  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  em solução de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

O clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (Figura 12), apresentou um deslocamento químico em 2,16 ppm que pode está relacionado a variabilidade da coordenação química do átomo de estânio devido as interações intra e intermolecular da ligação do metal com o átomo eletronegativo do nitrogênio e está associado a acidez de Lewis e sua reatividade na reação (MA; JIANG; ZHANG, 2003). Os hidrogênios em "A", "B" e "C" do anel piridínio aparecem na forma de multipletos e doubletos com deslocamento químico em 7,88 ppm a 9,00 ppm confirmando o composto aromático na molécula.

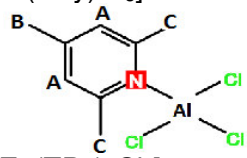
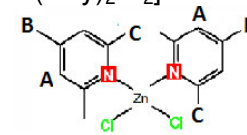
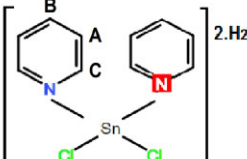
**Figura 12** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em solução de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

Os resultados do RMN de  $^1\text{H}$  do cloro(colidina)alumínio(III), clorobis(colidina)zinco(II) e do clorobis(piridina)estanho(II) diidratado são mostrados na Tabela 13, respectivamente.

**Tabela 13** - Deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$ /  $\delta$  ppm (relativo ao TMS, 400 MHz) do  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  e  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  estudados em solução de  $\text{CDCl}_3$ . O número de prótons em cada pico e as constantes de acoplamento e infravermelho dos catalisadores.

LI/Estrutura	Fórmula Molecular	RMN $^1\text{H}$ $\delta$	FTIR- LI ( $\nu_{\text{max}}$ , $\text{cm}^{-1}$ )
 $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NAlCl}_3$	1,27 (s, $\text{H}_2\text{O}$ ) 2,36 (s, 3H, B) 2,70 (s, 6H, C) 5,31 (s) 6,97 (s, 2H, A)	3479 ( $\nu\text{C-H}$ ) 1327 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1056 ( $\nu\text{C=C}$ ) 740 (Al-Cl)
 $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$	1,26 (s, $\text{H}_2\text{O}$ ) 2,37 (s, 3H, B) 2,69 (s, 6H, C) 5,31 (s) 6,95 (s, A)	3495 ( $\nu\text{C-H}$ ) 1388 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1033 ( $\nu\text{C=C}$ ) 709 (Zn-Cl)
 $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_2$	1,27 (s, $\text{H}_2\text{O}$ ) 2,16 (s) 5,31 (s) 7,88 (t, 4H, A) 8,37(m, 4H, C) 9,00 (d, 2H, B)	3224 ( $\nu\text{C-H}$ ) 1327 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1057 ( $\nu\text{C=C}$ ) 740 (Sn-Cl)

Legenda: s – singlete, d – dublete, m – multipeto, t – tripleto.

Fonte: Aatoria própria

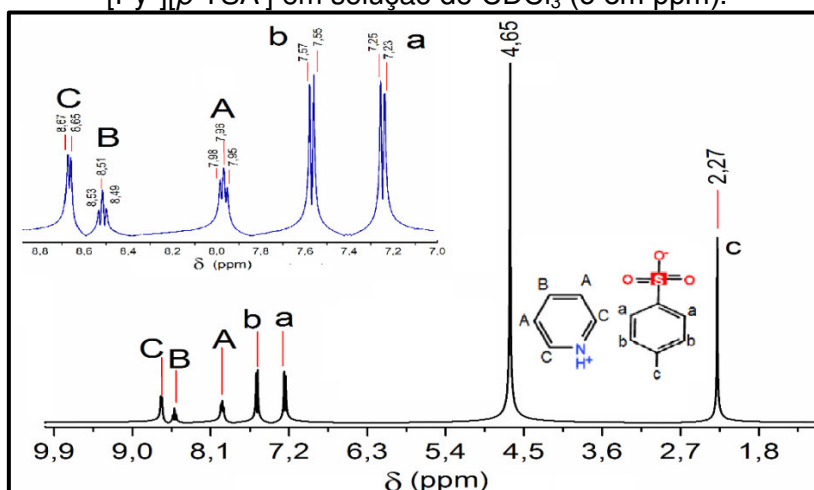
#### 6.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton RMN de $^1\text{H}$ do *p*-toluenosulfonato $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ , *p*-toluenosulfonato de colidina $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$ e do diidrogeno fosfato do *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos LI *p*-toluenosulfonato de piridínio  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$  (Figura 13) e *p*-toluenosulfonato de colidina  $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$  (Figura 14) observou-se sinais característicos de metila em “c” referente ao íon  $[p\text{-TSA}^-]$ , apresentando um singlete com deslocamento químico em 2,61 ppm e 2,27 ppm, respectivamente. Os hidrogênios do anel benzênico em “a” e “b” aparecem na forma de dubletos com deslocamentos químicos na faixa 7,04 – 7,25 ppm. Os hidrogênios do anel piridínio em “A” aparecem na forma de singlete e tripleto com deslocamentos químicos sobreposto em 7,36 ppm e 7,96 ppm.

Os hidrogênios em “B” e “C” para o LI  $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$  (Figura 14) aparecem na forma de singletos referente ao grupo substituinte no anel piridínio com deslocamento químico na faixa de 2,56 – 2,80 ppm. Enquanto, o  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$  em “A” (7,96 ppm), “B” (8,51 ppm), “C” (8,65 ppm) apresentam-se na forma de tripleto, tripleto e duplete, respectivamente.

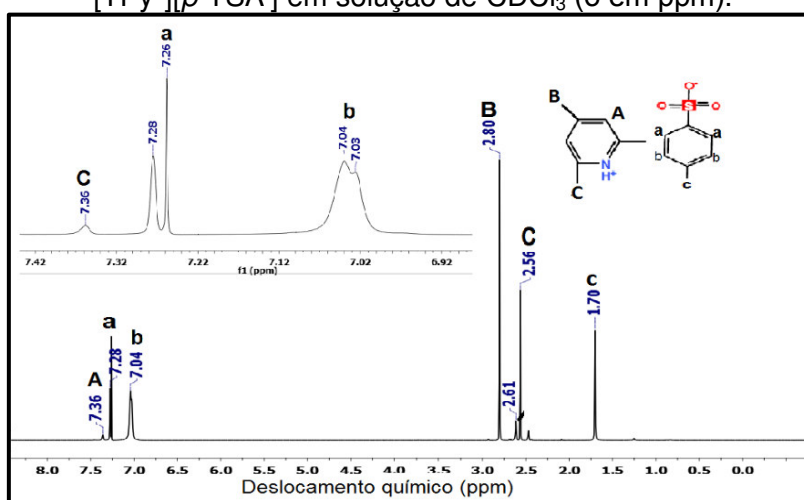


**Figura 13** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do *p*-toluenosulfonato de piridina  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$  em solução de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

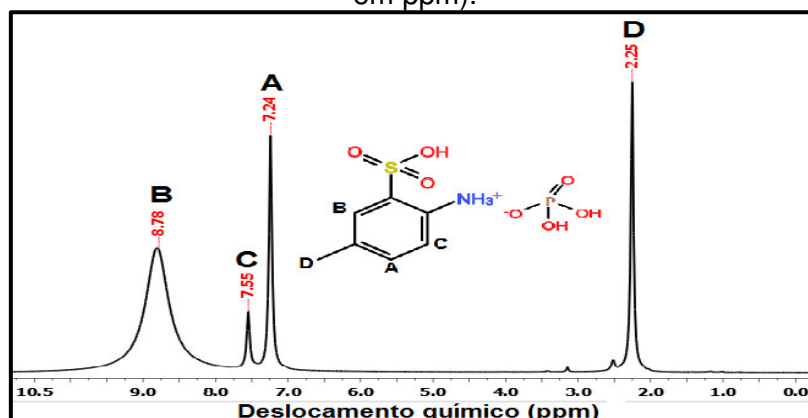
**Figura 14** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do *p*-toluenosulfonato de colidina  $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$  em solução de  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

Para o LI diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico (Figura 15) observou-se um singleto característico do grupo metila em “D” com deslocamento químico de 2,25 ppm. Os hidrogênios em “A” e “C” aparecem na forma de singletos com deslocamento químico de 7,24 ppm e 7,55 ppm. O deslocamento químico de 8,79 ppm apresenta um singleto largo devido ao efeito da velocidade de troca de N-H no acoplamento ou pelo desdobramento do núcleo de nitrogênio.

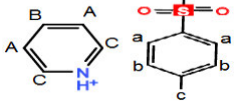
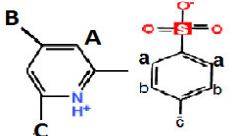
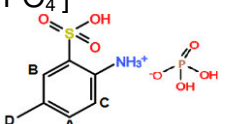
**Figura 15** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  em solução de DMSO ( $\delta$  em ppm).



Fonte: Autoria própria

Os dados do RMN de  $^1\text{H}$  do *p*-toluenosulfonato de piridínio, *p*-toluenosulfonato de colidina e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfonato são apresentados na Tabela 14, respectivamente. Podem-se perceber as características do cátion e do ânion do LI, de acordo com os dados da literatura (WU *et al.*, 2007b; Wu *et al.*, 2007a).

**Tabela 14** - Deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$   $\delta$  ppm (relativo ao TMS, 400 MHz) do  $[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$ ,  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$  e  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  estudados em solução de  $\text{CDCl}_3$  e DMSO, o número de prótons em cada pico e as constantes de acoplamento e infravermelho dos líquidos iônicos.

LI/Estrutura	Fórmula Molecular	RMN $^1\text{H}$ $\delta$	FTIR- LI ( $\nu_{\text{max}}$ , $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ 	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	2,27 (s, 3H,c) 7,25 (d, 2H, a) 7,57 (d, 2H, b) 7,96 (t, A, 3H) 8,51 (t, 4H, B) 8,65 (d, 3H, C)	3483 ( $\nu\text{C-H}$ ) 1496 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1041 ( $\nu\text{C=C}$ ) 1207 ( $\text{S=O}$ )
$[\text{TPy}^+][p\text{-TSA}^-]$ 	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$	1,70 (s, 3H,c) 2,56 (s, 6H, C) 2,80 (s, 3H, B) 7,04 (d, 2H, b) 7,28 (d, 2H, a) 7,36 (s, 2H, A)	3444 ( $\nu\text{C-H}$ ) 1485 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1037 ( $\nu\text{C=C}$ ) 1195 ( $\nu\text{S=O}$ )
$[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_7\text{P}$	2,25 (s, 1H, D) 7,24 (s, 2H, A) 7,55 (s, 2H, C) 8,79 (s, 1H, B)	3016 ( $\nu\text{C-H}$ ); 2914 ( $\nu\text{N-H}$ ) 1563( $\nu\text{C=C}$ ); 1487 ( $\nu\text{C-N}$ ) 1186 ( $\nu\text{S-P=O}$ ); 1058 ( $\nu\text{S=O}$ )

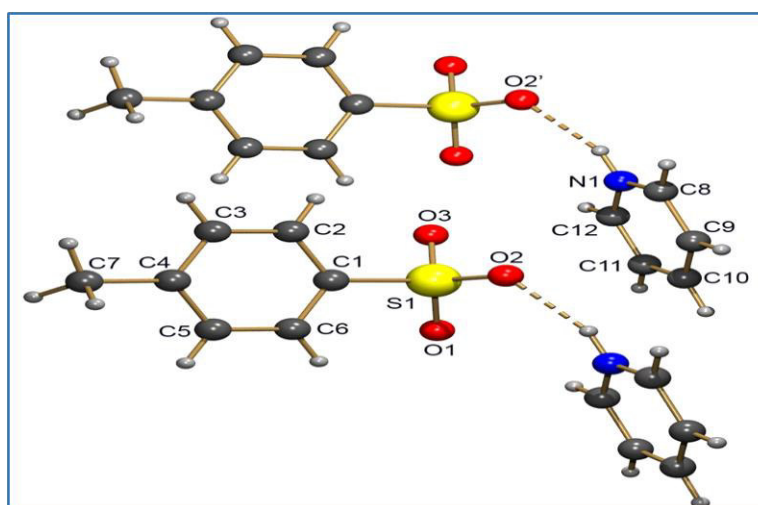
Legenda: s – singlete, d – dubleto, m – multiplete, t – triplete.

Fonte: Autoria própria

### 6.1.5 Estudo Estrutural do *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>]

A caracterização estrutural do composto mostrou uma forma linear dos íons pares de *p*-toluenosulfonato de piridínio (identificado como N1) entre as células unitárias assimétricas (Figura 16). O próton transferido é confirmado pela localização do átomo de H ácido que aumentou no ângulo de ligação da base livre na C-N-C de 112,14 (7)° para 122,2 (15)° no composto. Cada par iônico contém uma interação na ligação de hidrogênio: um entre o átomo de N da piridina e o átomo de O do ácido hidroxílico (N-H...O). É observada uma ligação S1-O2 com um comprimento igual a 1,4672(11) Å, valor condizente a uma ligação simples, confirmando assim a forma ortorrômbica (SHELDRICK, 2013; LOBANA *et al.*, 2009). As distâncias das ligações N1-H1 (0,86 Å), N1-C8 (1,331(2) Å) e N1-C12 (1,339 (2) Å) apresentam valores condizentes com uma ligação simples, dupla e simples, respectivamente e são apresentados na Tabela 15.

**Figura 16** - Representação ORTEP do *p*-toluenosulfonato de piridínio: duas moléculas na unidade assimétrica.



Fonte: Autoria própria

A estrutura do líquido iônico comprovou os dados obtidos FTIR e RMN de <sup>1</sup>H. A presença do hidrogênio ácido na amina (nitrogênio N1) é confirmada pelo fato de que eles estão envolvidos em ligações de hidrogênio que envolve interação intermolecular do tipo N-H...O. Dados do Refinamento estão apresentados no Apêndice A.

**Tabela 15** - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>]. Operações de simetria utilizadas para gerar a molécula (a)  $y, -x+1, y+1/2$  e (b)  $x, -z+3/2$ .

<b>Comprimento de ligação</b>			
C(5)-C(6)	1,385(2)	S(1)-O(3)	1,4529(11)
C(5)-C(4)	1,385(2)	S(1)-O(1)	1,4537(11)
C(2)-C(3)	1,386(2)	S(1)-O(2)	1,4672(11)
C(2)-C(1)	1,388(2)	S(1)-C(1)	1,7799(16)
N(1)-C(8)	1,331(2)	C(1)-C(6)	1,384(2)
N(1)-C(12)	1,339(2)	C(4)-C(3)	1,391(2)
N(1)-C(8)	1,331(2)	C(4)-C(7)	1,513(2)
<b>Ângulos de ligação</b>			
C(6)-C(5)-C(4)	120,97(15)	C(12)-N(1)-H(1)	118,9
C(6)-C(5)-H(5)	119,5	N(1)-C(8)-C(9)	119,80(15)
C(4)-C(5)-H(5)	119,5	N(1)-C(8)-H(8)	120,1
C(3)-C(2)-C(1)	119,73(15)	C(9)-C(8)-H(8)	120,1
C(3)-C(2)-H(2)	120,1	O(3)-S(1)-O(1)	113,57(7)
C(1)-C(2)-H(2)	120,1	O(3)-S(1)-O(2)	112,14(7)
C(8)-N(1)-C(12)	122,27(15)	O(1)-S(1)-O(2)	112,40(7)

Fonte: Autoria própria

## 6.2 Caracterização física dos Líquidos Iônicos e Catalisadores complexos de piridina

A Tabela 16 mostra as análises térmicas e físicas (condutividade, densidade, acidez, solubilidade) dos catalisadores que estão relacionadas com a pureza do produto, pois as impurezas têm forte influência sobre suas propriedades físicas e estabilidade.

**Tabela 16** - Análises físicas e rendimentos dos líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina.

Catalisadores Iônico F. M.	MM ( $\text{gmol}^{-1}$ )	R (%) m/m	TF ( $^{\circ}\text{C}$ )	Td ( $^{\circ}\text{C}$ )	d ( $\text{gcm}^{-3}$ )	Acidez	Cond. ( $\text{Scm}^{-1}$ - 25 $^{\circ}\text{C}$ )
I. $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$							
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_2$	347,91	93,70	122	292	1,1151	3,71	0,19
II. $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$							
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NAlCl}_3$	254,52	79,30	101	262	1,1207	4,46	0,14
III. $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$							
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{ZnCl}_2$	378,74	79,10	73	291	1,1166	5,66	0,07
IV. $[\text{TPy}^+][\rho\text{-TSA}^-]$							
$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}$	293,39	67,00	119	344	1,1178	5,7	0,06
V. $[\text{Py}^+][\rho\text{-TSA}^-]$							
$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	251,31	76,00	72	227	1,1191	3,35	0,20
VI. $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$							
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_7\text{P}$	285,22	98,51	137	351	1,0639	2,20	0,32

Legenda: MM (Massa molecular); R (Rendimento); TF (Temperatura de fusão); Td (Temperatura de decomposição); d (Densidade); Cond. (Condutividade iônica).

Fonte: Autoria própria

Os líquidos iônicos  $[\text{Py}^+][\rho\text{-TSA}^-]$ ,  $[\text{TPy}^+][\rho\text{-TSA}^-]$ ,  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , sintetizados apresentaram temperatura de fusão entre 70  $^{\circ}\text{C}$  e 130  $^{\circ}\text{C}$  com aspecto semilíquido, cristalino e colóide, respectivamente. Isto está associado ao empacotamento do tamanho dos sais de cátions e ânions e consequentemente há diminuição do ponto de fusão (FREEMANTLE, 2010). Para que sejam líquidos a temperatura ambiente, a temperatura de fusão destes catalisadores deve ser próxima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (OHNO, 2011).

O catalisador  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  apresentou baixa temperatura de fusão de 73  $^{\circ}\text{C}$  devido a sua estrutura possuir haleto metálico e este está associado a grande assimetria dos íons e seu tamanho, que corresponde a regiões de baixa densidade na estrutura cristalina do composto. A temperatura de fusão do  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  foi bem próxima do LI de imidazólio-Zn (63  $^{\circ}\text{C}$ ) (ZHANG; WEI, 2008).

A condutividade iônica dos catalisadores depende principalmente da mobilidade do cátion por causa do coeficiente de difusão dos cátions dos LIs ser maior que os ânions. Os catalisadores  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Py}^+][\rho\text{-TSA}^-]$  e  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  apresentaram alta condutividade iônica ( $> 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ) devido ao movimento por difusão, em virtude do volume do cátion em relação as suas energias vibracionais, porém o  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  e o  $[\text{TPy}^+][\rho\text{-TSA}^-]$  exibem menor

condutividade, a diminuição desta grandeza, corresponde ao efeito atribuído à influência das interações de Coloumb que ocorrem entre as vacâncias e os cátions produzindo uma menor mobilidade do íon de nitrogênio, conseqüentemente, o aumento do cátion na estrutura. Outro fator que pode ocasionar a diminuição da condutividade é a geometria plana da molécula e baixa densidade de carga do composto (PETERS, 2008; WASSERSCHIED; STARK, 2010). Os líquidos iônicos geralmente possuem densidade maior que a densidade da água e a estrutura do cátion que influencia diretamente nessa propriedade (SOROMENHO, 2011).

### 6.2.1 Solubilidade dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados possuem algumas propriedades físicas e químicas como alta capacidade de solubilização tanto em materiais orgânicos como inorgânicos que os tornam atraentes no contexto da química verde e podem ser reutilizados sem perder sua capacidade catalítica. Conforme a Tabela 17 resume a solubilidade dos LI e catalisadores complexos nos diversos solventes polares e apolares.

**Tabela 17** - Solubilidade dos líquidos iônicos e catalisadores em solventes polares e apolares.

Líquido iônico	Solubilidade em solventes comuns								
	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	Hexano	EP	R-O-R	Acetona	DMSO	ACN
I. [Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	I	I	I	I	I	I	I	P	I
II. [Al(TPy)Cl]	P	P	P	I	I	I	I	P	I
III. [Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	I	I	I	I	I	I	I	P	I
IV. [TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	S	S	S	I	I	I	S	S	S
V. [Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	S	S	S	I	I	I	S	S	S
VI. [HSO <sub>3</sub> -m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	I	S	S	I	I	S	I	S	S

Legenda: S – solúvel, I – insolúvel, P – parcialmente solúvel;

Solventes: MeOH – metanol, EtOH – etanol; EP – éter de petróleo; R-O-R – éter de petróleo; DMSO – dimetilsulfóxido; ACN – acetonitrila.

Fonte: Autoria própria

A solubilidade dos LI e dos catalisadores complexos de piridina estão relacionados à variação do cátion e/ou ânion, polaridade, forças intermoleculares e o tamanho da cadeia presente na molécula e a coordenação estrutural do composto

(DHARASKAR *et al.*, 2013). O processo de dissolução de qualquer espécie é fundamentado através da análise da energia que surge do estabelecimento de novas interações entre soluto e solvente, além dos fatores relacionados à variação de entropia ( $\Delta S$ ). Como o fator entropia promove a formação das soluções, estas serão formadas se a variação da entalpia do processo for negativo, zero ou fracamente positivo. Contudo, se a variação de entalpia for muito positiva, esta não será suficiente para resultar uma variação de energia livre menor que zero, sendo o processo de dissolução não espontâneo (MARTINS; LOPES; DE ANDRADE, 2013).

Os catalisadores complexos de piridina a base de cloretos metálicos foram imiscíveis devido a sua baixa polaridade frente a solventes polares e apolares, isso ocorre porque sua natureza iônica permite que sejam bons solventes para espécies carregadas, porém não foram solúveis em compostos orgânicos como: álcoois, éteres, nitrilas, por isso podem ser utilizados em processos catalíticos. O  $[Al(TPy)Cl_3]$  apresentou solubilidade parcial, em alguns solventes polares (água e alcoóis), que pode está associado à sua maior natureza hidrofóbica.

Os cátions dos LI *p*-toluenosulfonatos foram solvatados por solventes polares próticos (água e os álcoois) e solventes polares apróticos (acetona, dimetilsulfóxido e acetonitrila) contendo pares de elétrons. Porém, os ânions podem ser solvatados somente por solventes que agem como "doadores" para a formação de pontes de hidrogênio (solventes polares próticos). Os LI *p*-toluenosulfonatos não foram solúveis no éter dietílico e de petróleo, isto significa que o aumento da cadeia diminui a solubilização nestes solventes. Os compostos com o íon *p*-toluenosulfonato são estáveis em ar, água e em outros solventes orgânicos comuns, tais como o álcool metílico, etílico, acetona e acetonitrila.

O dióxido de fósforo de *p*-aminotolueno-*m*-sulfonônico  $[HSO_3^-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$  foi solvatado completamente pelos solventes polares próticos (etanol, metanol) e apróticos (dimetilsulfóxido, acetonitrila, éter dietílico) e imiscível (água, acetona, éter de petróleo), na água a solubilidade foi parcial devido ao ânion ser um eletrólito fraco e a miscibilidade diminui de acordo com a estrutura do cátion.

A partir da solubilidade dos LI e dos catalisadores complexos de piridina com os álcoois (metanol e etanol) verificou-se dois tipos de comportamento catalítico: o homogêneo para o  $[TPy^+][p-TSA^-]$ ,  $[Py^+][p-TSA^-]$  e  $[HSO_3^-m-CH_3C_6H_3NH_3^+][H_2PO_4^-]$  e o heterogêneo para o  $[Al(TPy)Cl_3]$ ,  $[Zn(TPy)_2Cl_2]$  e  $[Sn(Py)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ .

Os solventes (éter de petróleo, éter dietílico, hexano, acetona, dimetilsulfóxido e acetonitrila) foram utilizados para a purificação do catalisador e empregar posteriormente na recuperação destes no meio reacional.

Verificou-se a partir das análises térmogravimétricas (TG/DTA e DSC) (Anexo – Apêndice B) e físico-químicas (acidez, solubilidade) dos catalisadores obtidos apresentaram acidez e elevada estabilidade térmica. A acidez dos catalisadores promove boas conversões na produção de biodiesel e está relacionado com os sítios ácidos de diferentes forças, seja de Brønsted ou de Lewis presente na superfície do material (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). A estabilidade térmica dos compostos é relevante em relação à temperatura empregada nas reações de transesterificação, pois o emprego de temperaturas elevadas no processo pode levar a decomposição dos catalisadores e obter rendimentos baixos na conversão a ésteres. Após a síntese e caracterização dos catalisadores estes foram empregados na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel e verificou-se um bom desempenho catalítico e elevada conversão a ésteres.

### 6.3 Caracterização físico-química do óleo de babaçu (*Attalea ssp.*) e soja (*Glycine max*)

As análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja foram realizadas determinando-se alguns parâmetros tais como: índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração, percentagem de ácidos graxos livres, índice de peróxido, teor de umidade, densidade e viscosidade. Estes métodos físico-químicos estão relacionados as normas nacionais da “Associação Brasileira de Normas técnicas – ABNT” e internacionais do “American Oil Chemists’ Society - AOCS” para os óleos vegetais publicadas pela IUPAC (AOCS, 2009; LIMA *et al.*, 2010; DOS SANTOS, 2010), conforme mostrado na Tabela 18.

**Tabela 18** - Análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja.

Parâmetros	Óleo de Babaçu	Óleo de Soja
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,27	0,80
Índice de Peróxido (meq Kg <sup>-1</sup> )	7,18	10,48
Índice de Iodo (g 100g <sup>-1</sup> )	12,31	131,7
Umidade (%)	0,001	0,052
Índice de Saponificação (%)	73,16	126,42
Densidade Relativa à 20 °C (g cm <sup>-3</sup> )	0,94	0,95
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	35,96	29,02
Ácidos Graxos Livres (%)	3,20	1,86
Índice de Refração, a 40 °C	1,454	1,474

Fonte: Autoria própria



Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais, estudos revelaram que elevados índices de acidez e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação (DOS SANTOS, 2010). Os resultados dos ensaios físico-químicos do óleo de babaçu e soja refinado estão dentro dos valores estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária e *American Oil Chemichs' Society*.

Quando o índice de acidez está abaixo de  $2,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$  de óleo, assim como o teor de umidade abaixo de 0,5% e o índice de peróxido menor que  $12 \text{ meq de O}_2 1000\text{g}^{-1}$  de óleo, esse óleo pode ser empregado na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Quando o índice de acidez é elevado, os ácidos graxos formam em meio alcalino, sais de ácidos graxos (sabão) que são responsáveis pela formação de emulsão durante a lavagem do biodiesel, portanto, o rendimento em massa será menor (LEE *et al.*, 2014; BI *et al.*, 2015). A presença de água no óleo vegetal pode promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

O índice de peróxido para o óleo de babaçu ( $7,18 \text{ meq Kg}^{-1}$ ) e soja ( $10,48 \text{ meq Kg}^{-1}$ ) foi menor que  $12 \text{ meq O}_2 1000 \text{ g}^{-1}$  de óleo, respectivamente. O índice de iodo foi  $12,31 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  óleo e  $131,7 \text{ g } 100 \text{ g}^{-1}$  óleo. Estas duas medidas estão relacionadas com a degradação oxidativa do óleo. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis e diminuindo o teor de ésteres. Os antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade a oxidação (tocoferóis), no entanto, estes podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009).

Outro parâmetro importante a ser analisado é a viscosidade do óleo, que apresentou o valor de  $35,96 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (babaçu) e  $29,02 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (soja), a viscosidade está relacionada com o comprimento da cadeia carbônica e o grau de insaturação (GIAKOUMIS, 2013). Quanto maior a cadeia carbônica, o número de insaturações presentes no óleo, a quantidade de catalisador utilizada na mistura reacional pode influenciar no aumento da viscosidade (AMIN *et al.*, 2016).

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa como a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular aumentam a viscosidade do óleo (LÔBO; FERREIRA; DA CRUZ, 2009; UZUN *et al.*, 2012) comprometendo a diminuição do rendimento da reação.

A determinação do índice de refração está associada ao comprimento da

cadeia carbônica e ao grau de insaturação, quando o índice de iodo aumenta este também aumentará e irá comprometer a qualidade do biodiesel (CHO *et al.*, 2013). Os valores encontrados para o índice de refração do óleo de babaçu (1,454) e soja (1,474) estão dentro dos limites permitidos pela AOCS e ABNT. Os outros parâmetros analisados estão de acordo com a norma da AOCS e pela ANP para síntese de biodiesel.

#### **6.4 Transesterificação do óleo de babaçu (*Attalea ssp.*) e soja (*Glycine max*)**

##### **6.4.1 Ensaios preliminares para a obtenção de biodiesel utilizando os líquidos iônicos**

Nos ensaios preliminares foram empregados os líquidos iônicos os catalisadores utilizando a estatística univariada que permite a análise de cada variável separadamente e estes apresentaram bom desempenho catalítico na reação de transesterificação com conversão de ésteres de 65 - 90% com as seguintes condições reacionais: razão molar álcool: óleo 6:1 - 25:1; quantidade de catalisador 0,5 - 2%, temperatura 130 - 170 °C e variação do tempo entre 4 - 16 horas.

Os ensaios catalíticos tiveram como propósito avaliar as variáveis independentes mais significativas e estudar a influência no processo adequadamente para posterior otimização da reação de transesterificação para obtenção dos ésteres (Tabela 19).

Os líquidos iônicos e catalisadores complexos de piridina apresentaram desempenho catalítico satisfatório na reação de transesterificação com os óleos de babaçu e soja, e rendimento médio a ésteres acima de 80,0%, que pode ser atribuído ao chamado efeito do catalisador. Tal efeito relaciona-se com a estrutura do catalisador, composta inteiramente por íons ou moléculas que promovem e auxiliam a estabilização dos intermediários (ou estados de transição) que possuem cargas na reação (ou os polares), por meio da formação de pares iônicos (MEDEIROS *et al.*, 2013) e agregados supramoleculares que são arranjos estruturais altamente organizados e não são observados em compostos iônicos comuns e deve-se principalmente as interações do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio (DUPONT; SCHOLTEN, 2010). Como efeito, notou-se que o aumento na cinética da reação diminui a barreira de ativação na transformação dos produtos.

**Tabela 19** - Teor de ésteres metílicos e etílicos do Biodiesel de Babaçu e Soja utilizando os líquidos iônicos e os catalisadores complexos de piridina.

Ensaio	Óleo/Álcool	Catalisador	Teor de Ésteres (%)	Referência
I	Soja/MeOH (170 °C, 16h, 2%, 6:1)	[Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	71,6	-
II	Babaçu/MeOH (150 °C, 16h; 1,5%, 6:1)	[Sn(Py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	70,8	-
III	Babaçu/MeOH (170 °C, 16h, 2%, 6:1)	[Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	80,4	54,52% [choline chloride·xZnCl <sub>2</sub> ] (TAO <i>et al.</i> , 2010)
IV	Soja/EtOH (170 °C, 16h, 2%, 25:1)	[Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	86,5	87% [BMIm][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -ZnCl <sub>2</sub> ] (GUO <i>et al.</i> , 2011)
V	Soja/EtOH (170 °C, 16h, 2%, 25:1)	[Al(TPy)Cl <sub>3</sub> ]	89,2	87% [bmim]AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> (YASSIN <i>et al.</i> , 2015)
VI	Soja/MeOH (170°C, 16; 2%, 6:1)	[TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	65,0	-
VII	Soja/MeOH (150 °C, 16h; 2%, 6:1)	[TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	79,5	-
VIII	Babaçu/MeOH (150 °C, 16h, 2%, 6:1)	[TPy <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	79,8	-
IX	Soja/MeOH (170 °C, 8h, 1,5%, 10:1)	[Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	87,6	75,5% [BSPy][p-TSA] (LI <i>et al.</i> , 2010)
X	Babaçu/MeOH (130 °C, 16h, 1%, 6:1)	[Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	83,9	87% [PyPS]HSO <sub>4</sub> (FANG; YANG; JIAO, 2011)
XI	Soja/EtOH (150°C, 8h, 2%, 10:1)	[Py <sup>+</sup> ][p-TSA <sup>-</sup> ]	89,1	-
XII	Babaçu/MeOH (170 °C, 4h, 2%, 10:1)	[HSO <sub>3</sub> - <i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	85,3	30,3% [BSPy][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] (LI <i>et al.</i> , 2010)
XIII	Babaçu/MeOH (170 °C, 8 h, 17,5:1)	-	4,20	-

Legenda: MeOH – metanol, EtOH – etanol.

Catalisadores: [Sn(Py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O – clorobis(piridina)estanho(II) diidratado, [Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – clorobis(colidina)zinco(II), [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>] – cloro(colidina)alumínio(III), [TPy<sup>+</sup>][p-TSA<sup>-</sup>] – p-toluenosulfonato de colidina, [Py<sup>+</sup>][p-TSA<sup>-</sup>] – p-toluenosulfonato de piridínio, [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] – dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico.

Fonte: Autoria própria

No ensaio XIII, fez-se o teste em branco empregando o óleo de babaçu e metanol, temperatura de 170 °C por 8 h, sem a presença do catalisador no meio reacional. Verificou-se que a conversão a ésteres foi muito baixa, portanto a utilização do catalisador no processo reacional diminui o estado de ativação e converte ao produto desejado.

O *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][p-TSA<sup>-</sup>], cloro(colidina)alumínio(III) [Al(TPy)Cl<sub>3</sub>], clorobis(colidina) zinco(II) [Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] e dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfonato [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] obtiveram maiores rendimento a ésteres que pode ser atribuído ao tipo de interações moleculares, aos

arranjos estruturais, acidez no meio e próprio mecanismo na reação de transesterificação.

O clorobis(piridina)estanho(II) diidratado  $[\text{Sn}(\text{Py})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mostrou-se ativo para a produção de biodiesel, mas com rendimento em ésteres menor em relação aos demais em torno de 70%, pode-se observar que a quantidade de catalisador e temperatura não influenciou significativamente no processo. Supõem-se que a baixa conversão encontrada para os ésteres pode está relacionado ao ânion hidratado do líquido iônico e este poderia hidrolisar e competir com os produtos da reação de transesterificação.

Nos ensaios empregando *p*-toluenosulfonato de colidina observou-se menor conversão a ésteres no ensaio VI (65%) e um aumento no VII (79,5%) e VIII (79,8%). Esse aumento no rendimento do biodiesel está relacionado ao efeito significativo da temperatura, à medida que a temperatura diminui há um aumento significativo no rendimento da reação.

Os teores de ésteres para o *p*-toluenosulfonato de piridínio  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ , cloro(colidina)alumínio(III)  $[\text{Al}(\text{TPy})\text{Cl}_3]$ , clorobis(colidina)zinco(II)  $[\text{Zn}(\text{TPy})_2\text{Cl}_2]$  e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico  $[\text{HSO}_3\text{-}m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  foi bastante significativo devido a regioseletividade para obtenção do biodiesel. A natureza do ânion  $[p\text{-TSA}^-]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  e dos haletos metálicos  $[\text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2]$  que governa a eletroficilidade do cátion piridínio e amino aromático, tem influência na acidez do catalisador e há um aumento significativo no rendimento da reação (DAS; THAKUR; DEKA, 2014).

O cloro(colidina)alumínio(III) e o clorobis(colidina)zinco(II) alcançaram um percentual em ésteres bastante significativo em torno de 90%, apesar de sua baixa acidez referente ao metal ligado ao anel piridínio, este foi cataliticamente ativo, porém elevados teores de rendimento a ésteres está relacionado a elevada acidez dos catalisadores.

Dentre os catalisadores que obtiveram melhor desempenho nas condições realizadas para obtenção de biodiesel, destacou-se o diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico (85,4%) que converteu o produto num período menor de 4 horas, ou seja, um terço do período utilizado de 16 horas. O rendimento do *p*-toluenosulfonato de piridínio (89,1%), cloro(colidina)alumínio(III) (89,2%) e clorobis(colidina)zinco(II) (86,5%) foram obtidos em um período de tempo mais prolongado e o aumento do rendimento a ésteres não foi tão significativo, com um aumento de apenas 3,8% em relação aos demais.

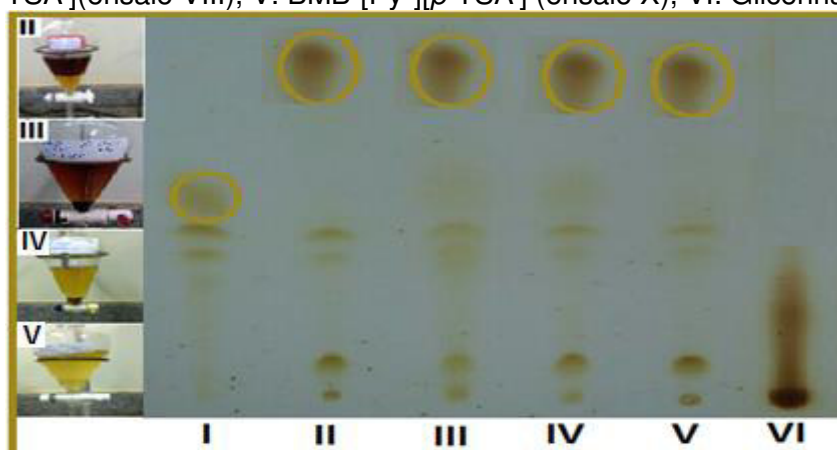
#### 6.4.2 Análises Cromatográficas da Produção de Biodiesel

Os ésteres metílicos e etílicos de babaçu e soja obtidos na reação de transesterificação foram inicialmente analisados qualitativamente para identificação dos compostos contidos no biodiesel (mono, di e triglicerídeos) por Cromatografia em Camada Fina (CCF). Para a quantificação dos ésteres convertidos no óleo vegetal fez-se por Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama (CG-DIC).

##### 6.4.2.1 Cromatografia em Camada Fina (CCF)

A Figura 17 ilustra a eluição de forma efetiva devido a diferença de polaridade existente nos constituintes tanto do reagente (mono, di e triglicerídeos) e produtos. Na cromatoplaça observou-se os produtos das reações catalisadas com os líquidos iônicos sintetizados via rota metílica e etílica. Nas amostras de biodiesel observou-se pequenas manchas na parte intermediária que representam traços de mono e diglicerídeos não convertidos e as manchas maiores na parte superior da placa cromatográfica, os ésteres metílicos. Outros estudos têm mostrado que o método da CCF tem sido satisfatório na análise qualitativa da produção de biodiesel (DA SILVA *et al.*, 2009).

**Figura 17** - Cromatograma dos produtos da transesterificação: I. Óleo de babaçu, II. BMB-[Zn(TPy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (exp. III), III. BMB-[HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (exp. XII), IV. [TPy<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (ensaio VIII), V. BMB-[Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>] (ensaio X), VI. Glicerina.



Fonte: Autoria própria

Na análise qualitativa por CCF foi possível identificar o perfil dos constituintes presentes no biodiesel metílico e etílico obtidos após a reação de transesterificação. A

Tabela 20 apresenta resultados dos RF (fator de retenção) da mistura reacional para conversão do óleo de babaçu em ésteres metílicos. As amostras na cromatoplaça indicam se houve ou não separação dos compostos que constituem o produto da reação, ou seja, se realmente o óleo de babaçu foi convertido a biodiesel empregando os catalisadores clorobis(colidina)zinco(II), diidrogênio fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico, *p*-toluenosulfonato de colidina e *p*-toluenosulfonato de piridínio, respectivamente.

Foi observado que a reação RII, RIII, RIV e RV (Figura 17), o fator variou de 0,67 da amostra de referência (óleo de babaçu) para 0,94; 0,93; 0,91; 0,90 (formação dos ésteres), respectivamente, promovendo conversão a biodiesel para as quatro amostras. De acordo com Moura (2015), a situação ideal da posição de um determinado soluto de interesse é quando o RF = 0,50. Então, os outros componentes da amostra teriam possibilidade de separar acima ou abaixo do valor estimado. Logo, os valores do RF das substâncias mais apolares (biodiesel) eluíram mais rapidamente que as menos apolares (óleo de babaçu) e outra mais polar (glicerina) (Figura 17-VI), esta por última ficou retida na fase estacionária devido à interação da sílica contida na placa cromatográfica. Esta diferença na velocidade resultou a separação dos componentes presentes na amostra de biodiesel, confirmando que houve conversão ao produto.

**Tabela 20** - Fator de Retenção dos ésteres metílicos e etílicos do Biodiesel de Babaçu na cromatoplaça.

Reação	Composto	RF (Fator de Retenção)
RI	Óleo de babaçu	0,67
RII (III)*	BMB - [Zn(TPy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0,94
RIII (XII)*	BMB – [HSO <sub>3</sub> - <i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	0,93
RIV (VIII)*	BMB - [TPy <sup>+</sup> ][ <i>p</i> -TSA <sup>-</sup> ]	0,91
RV (X)*	BMB - [Py <sup>+</sup> ][ <i>p</i> -TSA <sup>-</sup> ]	0,90

Legenda: \*Experimentos dos ensaios catalíticos apresentados na Tabela 18.  
Fonte: Autoria própria

#### 6.4.2.2 Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama (CG-DIC)

As condições cromatográficas usando CG-DIC, foram selecionadas como descrito anteriormente (Tabela 7) para uma análise quantitativa dos ésteres metílicos e

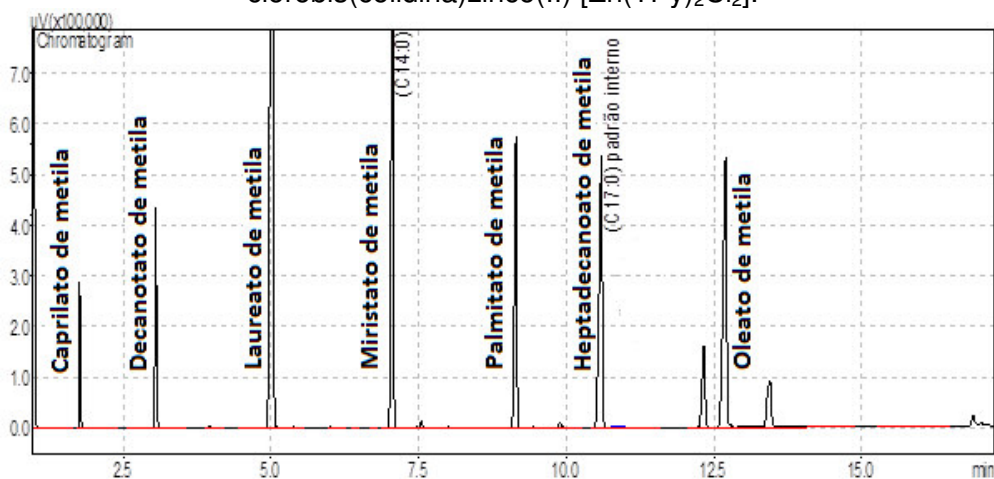
etílicos do biodiesel de babaçu e soja. Com esse método as condições cromatográficas proporcionaram melhores resultados na separação, resolução dos compostos em estudo e principalmente um tempo de análise adequado.

As Figura 18 e 19 demonstram os cromatogramas obtidos pelo CG-DIC do produto final da transesterificação do óleo de babaçu e soja via rota metílica e etílica catalisada pelo  $[Zn(TPy)_2Cl_2]$  e  $[Py^+][p-TSA]$ , respectivamente.

Os resultados demonstram que as amostras de biodiesel de babaçu e soja são constituídas pelos ésteres, correspondentes aos ácidos graxos que compõem o óleo de babaçu e soja. No biodiesel de babaçu observaram-se sete picos de diferentes intensidades e com tempos de retenção variando de 1 a 15 min. O pico intenso com tempo de retenção aproximadamente 5 min pode ser atribuído ao éster laureato (C 12:0) (dodecanoato de metila), confirmando sua predominância em relação aos demais obtido a partir do ácido láurico, característico do óleo de babaçu e corroboram com os resultados de Tanamati *et al.* (2010) e Uzun *et al.* (2012)

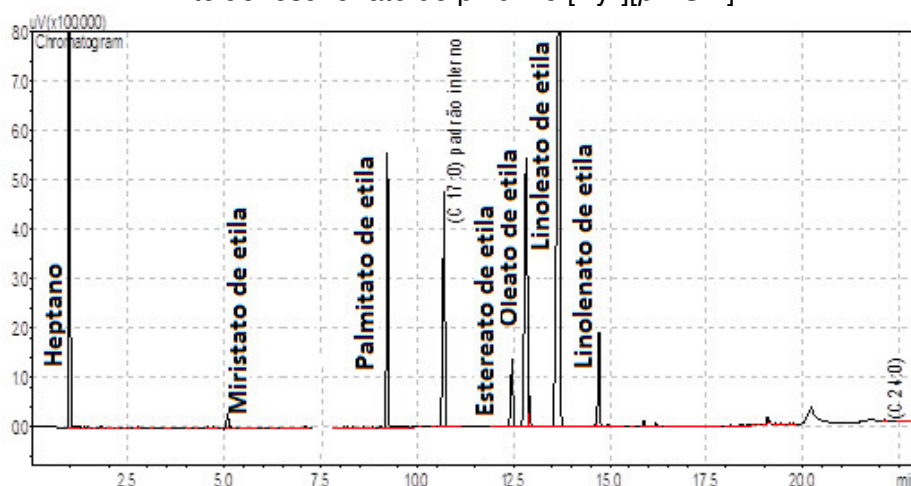
Para o biodiesel de soja verificou-se seis picos compostos por ésteres saturado o palmitato (C16:0) com tempo de 9,6 min, os insaturados o oleato (18:1) e o linoleico (C 18:2). A predominância do éster linoleico (octadecanoato de etila ou linoleato de etila) é produzido a partir do ácido linoleico, característico do óleo de soja.

**Figura 18** - Cromatograma do Biodiesel Metílico de Babaçu obtido com o clorobis(colidina)zinco(II)  $[Zn(TPy)_2Cl_2]$ .



Fonte: Autoria própria

**Figura 19** - Cromatograma do Biodiesel Etílico de Soja obtido com líquido iônico *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py<sup>+</sup>][*p*-TSA<sup>-</sup>].



Fonte: Autoria própria

Considerando-se que a composição predominante do óleo de babaçu é de ácidos graxos saturados, o perfil cromatográfico das amostras de biodiesel metílico de babaçu apresentou conversão a ésteres metílicos proporcional aos seus respectivos ácidos graxos (Tabela 4), conferindo uma composição predominantemente do dodecanoato de metila com rendimento percentual de 80,4% empregando o clorobis(colidina)zinco(II).

Para o biodiesel etílico de soja apresentou uma composição em ésteres etílicos proporcionais aos seus respectivos ácidos graxos (Tabela 2), conferindo uma composição predominantemente do octadecanoato de etila presente no óleo de soja com rendimento percentual de 89,1% empregando o *p*-toluenosulfonato de piridínio.

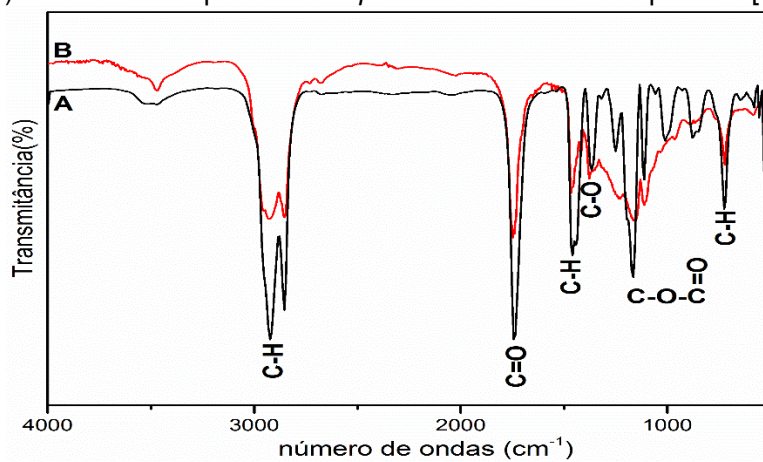
#### 6.4.3 Análise Espectroscópica na região de Absorção do Infravermelho do Biodiesel Metílico de babaçu

A análise qualitativa do óleo de babaçu e do biodiesel metílico de babaçu por espectroscopia na região do infravermelho identificou os principais grupos funcionais característicos desses compostos. O espectro do óleo de babaçu (Figura 20B) mostra os modos vibracionais de intensidade média na região de  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2857\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às deformações axiais das ligações  $\nu\text{C-H}$  da cadeia saturada do óleo de babaçu. Verificou-se um modo vibracional em torno de  $1745\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação  $\nu\text{C=O}$  (carbonila). No espectro do biodiesel (Figura 20A) observaram-se modos vibracionais característicos de deformação axial intensa do grupo  $\nu_{\text{ax}}\text{C=O}$  e uma deformação axial média da ligação  $\nu_{\text{ax}}\text{C-O}$  (éster) em  $1364$ .



Confirma-se o grupo funcional dos ésteres  $\nu\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  dos ésteres saturados pela absorção intensa em  $1169\text{ cm}^{-1}$  e corroboram com os resultados de Santos (2008). O modo vibracional em  $1493\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação assimétrica do grupo  $-\text{CH}_3$  dos ésteres de metila. A cadeia carbônica dos ésteres é constituída por grupos metilênicos  $(-\text{CH}_2)_n$  que foram identificados pelos modos vibracionais intensos em  $2923$  e  $723\text{ cm}^{-1}$ , referentes as vibrações de deformações axiais e angulares das ligações  $\nu\text{C}-\text{H}$ , respectivamente (SILVERSTEIN; WERSTER; KIEMLE, 2010).

Figura 20 - Espectros de FTIR do óleo de babaçu (B) e do Biodiesel Metílico de Babaçu (A) utilizando o líquido iônico *p*-toluenosulfonato de piridina  $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ .



Fonte: Autoria própria

### 6.5 Análise do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para o Biodiesel Metílico do Babaçu (BMB) e Soja (BMS)

O catalisador escolhido nos ensaios preliminares para utilizar no processo de otimização de produção de biodiesel foi o líquido iônico diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfonato que apresentou um rendimento bastante significativo em um curto período de tempo (quatro horas). Para a otimização do processo empregando o catalisador na produção de biodiesel o tempo foi reduzido ainda mais para um período de uma hora de reação, e observou-se rendimentos significativos na conversão a ésteres. Enquanto, que os catalisadores a base de cloretos metálicos de zinco e alumínio também apresentaram rendimentos elevados, mas a presença ligantes com cloretos metálicos na amostra pode vir a favorecer o processo de corrosão no reator. O *p*-toluenosulfonato de piridínio obteve um bom rendimento, porém o tempo reacional (oito horas) de conversão a ésteres não favoreceu a sua escolha. Portanto, a otimização do processo empregou o delineamento experimental por meio do

planejamento fatorial completo  $2^3$ , com pontos centrais e axiais. O ponto central foi repetido quatro vezes a fim de determinar a variabilidade dos resultados e avaliar os erros experimentais. As variáveis independentes (razão molar álcool: óleo, temperatura, quantidade de catalisador) e suas interações no processo, conseqüentemente houve um aumento significativo no rendimento de produção de biodiesel.

Para a otimização realizada utilizou a matriz do planejamento fatorial completo  $2^3$  com três pontos centrais e seis pontos axiais para o biodiesel metílico de babaçu e soja (BMB e BMS), então, avaliou-se os efeitos das variáveis independentes, teor de LI (x1) (C), razão molar metanol: óleo (x2) (RM) e temperatura (x3) (T). A execução dos experimentos foi conduzida de forma aleatória para reduzir os erros existentes no processo, conforme mostrado na Tabela 21.

**Tabela 21** - Análise do planejamento fatorial completo com pontos axiais e centrais para o teor de ésteres do biodiesel metílico de babaçu (BMB) e soja (BMS).

Ensaio	LI2 (%) (x1)	Razão Molar (x2)	Temp. (°C) (x3)	BMB	BMS
1	-1 (2,0)	-1 (10)	-1 (170)	66,3	92,0
2	+1 (5,0)	-1 (10)	-1 (170)	82,9	75,2
<b>3</b>	<b>-1 (2,0)</b>	<b>-1 (10)</b>	<b>+1 (200)</b>	86,4	<b>97,3</b>
4	+1 (5,0)	-1 (10)	+1 (200)	86,5	96,5
5	-1 (2,0)	+1 (25)	-1 (170)	62,4	70,8
6	+1 (5,0)	+1 (25)	-1(170)	81,9	73,1
7	-1 (2,0)	+1 (25)	+1 (200)	90,4	94,7
8	+1 (5,0)	+1 (25)	+1 (200)	84,4	94,3
9	-1,68 (0,98)	0 (17,5)	0 (185)	88,9	88,5
10	+1,68 (6,0)	0 (17,5)	0 (185)	89,7	85,6
11	0 (3,5)	-1,68 (4,9)	0 (185)	53,9	40,5
12	0 (3,5)	+1,68 (30,1)	0 (185)	90,0	90,2
13	0 (3,5)	0 (17,5)	-1,68 (160)	86,0	58,4
14	0 (3,5)	0 (17,5)	+1,68 (210)	84,8	84,6
<b>15</b>	<b>0 (3,5)</b>	<b>0 (17,5)</b>	<b>0 (185)</b>	<b>91,7</b>	93,7
16	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	91,6	93,1
17	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	90,8	94,8
18	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	84,7	91,4

Legenda: LI2 – dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulonônico

Fonte: Autoria própria

Nos experimentos realizados para o BMB e BMS foram observados que quantidades menores de catalisador e menor temperatura empregada na reação de transesterificação obtiveram-se rendimento a ésteres na faixa de 62,4 – 88,9% e 58,4 –

92,0%, respectivamente. Observou-se um aumento considerável quando utilizou a menor temperatura (160 °C) para maior (200 °C), o rendimento a ésteres aumentou de 86,0 – 90,4% para o biodiesel de babaçu e de 58,4 – 97,3% para o biodiesel de soja.

Nos resultados do biodiesel metílico de babaçu, o efeito da temperatura como mostrado no gráfico de pareto (Figura 20) não foi estatisticamente significativo. Para o BMB à medida que se eleva a temperatura até 200 °C não se observou um aumento significativo a conversão a ésteres, isto significa que a reação tende ao equilíbrio na temperatura de 185 °C que apresentou rendimento bem próximo a 92,0%. No BMS observou-se que a temperaturas mais elevadas o rendimento a ésteres teve um aumento significativo. A temperatura tem um papel relevante no processo reacional, visto que na maioria das sínteses a taxa de reação é aumentada com o aumento da temperatura e obtêm-se maiores conversão a ésteres (DAS *et al.*, 2014).

No experimento 15 (do ponto central) do BMB verificou-se o melhor rendimento em teor de ésteres (91,7%). Outros estudos com líquido iônico para obtenção de biodiesel utilizaram o planejamento fatorial, o teor em ésteres encontrado foi bem próximo dos resultados de GUO *et al.* (2013) e Wu *et al.* (2013).

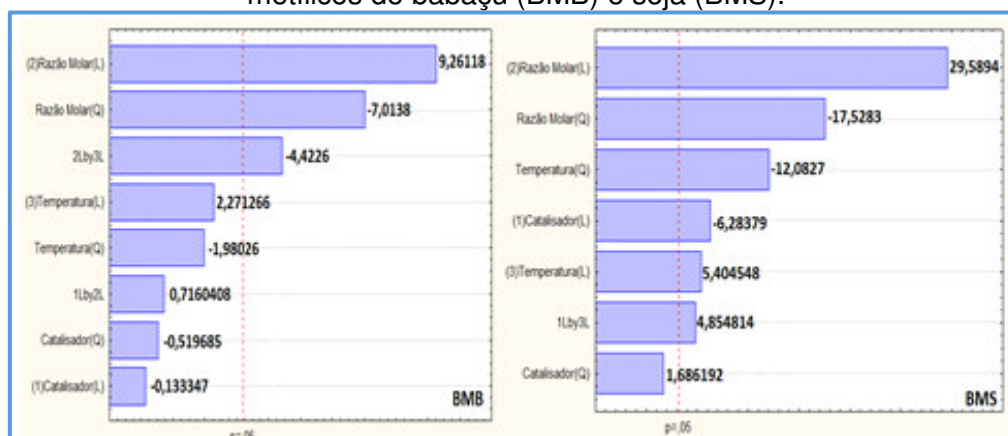
Em relação ao experimento 3 do BMS (97,3%) observou-se os maiores rendimentos a ésteres utilizando menores quantidades de líquido iônico e razão molar e maior temperatura. O aumento da temperatura na reação é favorável ao desempenho catalítico do líquido iônico. E pode-se notar que o rendimento dos ésteres metílicos aumenta com maior temperatura nos experimentos 4, 7 e 17 chegando a 96%.

#### 6.5.1 Gráfico de Pareto para o BMB e BMS

A partir da análise estatística do processo de otimização da produção de biodiesel, a Figura 21, apresenta os resultados dos efeitos das variáveis (razão molar, catalisador e temperatura) e das interações do BMB e BMS.

No gráfico de pareto do BMB (Figura 21), verificou-se que a variável independente razão molar (efeito principal Linear+Quadrático) e a interação razão molar e temperatura foram mais significativas no processo, pôde-se perceber que nos experimentos realizados os valores mais altos de razão molar elevam o teor de ésteres. O valor positivo do coeficiente significa que aumentando a razão molar há um aumento considerável no rendimento do biodiesel.

**Figura 21** - Análise dos efeitos e suas interações pelo gráfico de pareto dos ésteres metílicos de babaçu (BMB) e soja (BMS).



Fonte: Autoria própria

No gráfico de pareto para o BMS (Figura 21) verificou-se todas as variáveis e interações foram estatisticamente significativas no processo, com exceção da variável razão molar no modelo quadrático não apresentou influência na resposta de conversão a ésteres. Nos experimentos foram observados que em menores quantidades de catalisador há um aumento significativo na conversão a ésteres. Considerando que a conversão do óleo de soja em questão a relação a eficiência-custo, as quantidades ótimas do líquido iônico para um elevado rendimento será em torno de 2,0%. Porém, outros trabalhos relatam que o aumento da quantidade de líquido iônico no processo aumenta o rendimento da reação (FANG; YANG; JIAO, 2011; YANFEI *et al.*, 2011)

### 6.5.2 Análise de Variância (ANOVA) do BMB e BMS

Nos testes preliminares iniciou-se com o modelo linear e este não obedecia um comportamento ajustável, então tentou-se um ajuste no processo usando um modelo não linear, a partir desse modelo obtido os resultados foram analisados pela análise de variância (ANOVA) e avaliou-se o modelo calculando o valor da estatística F, os resultados foram válidos em relação à distribuição normal dos dados, conforme mostrado nas Tabela 22 e 23.

Na Tabela 22 demonstra a análise de regressão para o BMB, o valor do F calculado  $F_{8,9}$  (12,58) foi maior dez vezes que o  $F_{R,r}$  tabelado (0,29), considerando um modelo preditivo, no entanto o valor de F calculado em relação a falta de ajuste e o erro puro foi maior  $F_{6,3}$  (1,91), que o  $F_{faj,ep}$  tabelado (0,21) havendo indício que o modelo não linear não foi ajustado. Quando a Média Quadrática da regressão em

razão da Média Quadrática do resíduo foi maior (1,91) e o valor obtido no teste F foi maior, então o processo é considerado estatisticamente significativo, mas não se ajustou em correlação aos experimentos.

**Tabela 22** - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Metílico de Babaçu.

Fonte de Variância	SQ	G. L.	MQ	F <sub>calc.</sub>	F <sub>tab.</sub>
Regressão	1823,06	8	227,88	12,58	0,29
Resíduo	163,04	9	18,11		
Falta de Ajuste	129,22	6	21,54	1,91	0,21
Erro puro	33,82	3	11,27		
Total	1986,10				
% Variância de explicada:				0,9179	
% máxima variância explicável:				0,9830	

Legenda: SQ – Soma Quadrática, G. L. – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática  
Fonte: Autoria própria

A análise de regressão para o BMS (Tabela 23) foi estatisticamente significativa, visto que o valor calculado de  $F_{8,9}$  (3,42) foi aproximado ao  $F_{R,r}$  tabelado (0,29), porém o valor de  $F_{6,3}$  (80,30) é maior  $F_{faj,ep}$  tabelado (0,21) havendo evidência que não houve a falta de ajuste em relação ao erro puro no modelo não linear. O valor 80,30 encontrado no teste F da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  pode ser usado como uma estimativa da variância para avaliar a falta de ajuste do modelo em relação às observações.

**Tabela 23** - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Metílico de Soja.

Fonte de variância	SQ	G. L.	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>
Regressão	2967,63	8	370,95	3,42	0,29
Resíduos	977,69	9	108,63		
Falta Ajuste	971,64	6	161,94	80,30	0,21
Erro Puro	6,05	3	2,02		
Total	3945,32				
% Variância de explicada:				0,7522	
% máxima variância explicável:				0,9985	

Legenda: SQ – Soma Quadrática, G. L. – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática.  
Fonte: Autoria própria

O modelo também foi expresso pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), igual a 0,92 para o rendimento em teor de ésteres do BMB, mostrando que esse modelo explica um percentual elevado no processo. Dos 91,8% da variação do processo o máximo que pode ser explicado é 98,3%. O BMS, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ),

foi igual a 0,75 para o rendimento a ésteres, indicando que esse modelo explica o máximo de 99,8% da variação explicável. Em ambos os processos do BMS e BMB observou-se uma distribuição do erro aleatório em torno de 0,2 – 1,7% como observado pelos valores da variância explicável e pode-se dizer que a modelagem se mostrou significativa.

### 6.5.3 Análise do Método Superfície de Resposta (MSR) para o BMB e BMS

O Método da Superfície de Resposta (MSR) é uma técnica estatística conveniente para maximizar ou minimizar as repostas no ajuste do modelo e encontrar o ponto ótimo, o uso de muitas variáveis podem influenciar na otimização do processo (NASCIMENTO; VASCOCELOS; AZEVEDO, 2009). A partir do módulo de estimação não linear, obteve-se um polinômio com o maior coeficiente de determinação possível que representasse os pontos experimentais, mostrado na Equação (12) do BMB e (13) do BMS.

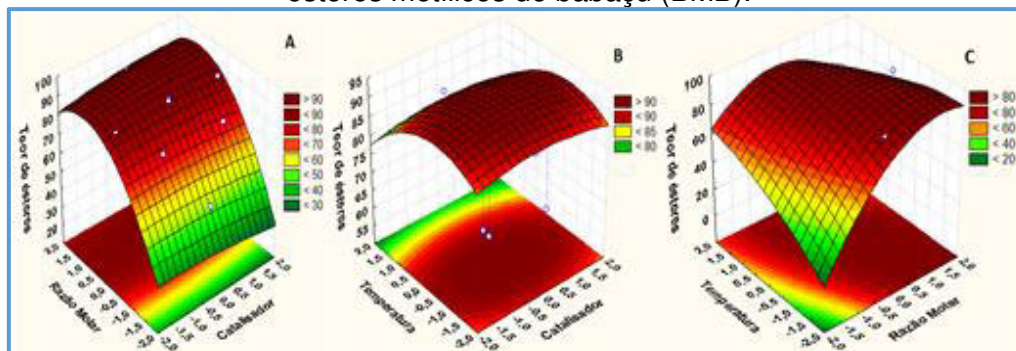
$$Y_{BMB} = 89,78 - 0,12C + 8,41RM + 2,06T - 5,25CRM - 0,49C^2 - 6,64RM^2 - 1,87T^2 - 0,40C.T - 5,25RM.T \quad (12)$$

$$Y_{BMS} = 92,58 - 3,73C + 10,05RM + 2,08T + 0,69C^2 - 7,00RM^2 - 4,82T^2 + 3,18C.RM + 2,44CT \quad (13)$$

As Figuras 22 e 23 demonstram os gráficos de superfície de resposta, que propõe condições adequadas para maximizar a conversão a ésteres de babaçu e soja, respectivamente.

Quando se avaliou as condições do processo da produção de biodiesel metílico de babaçu – BMB (Figura 22), observou-se que o teor de ésteres obtido foi fortemente influenciado pela razão molar MeOH:óleo. A variável temperatura, quantidade de catalisador e as interações não foram estatisticamente significativas no processo. O rendimento a ésteres em função das variáveis razão molar e catalisador é apresentada na Figura 22A, verificou-se que aumentando a razão molar e diminuindo o teor de líquido iônico no processo há um aumento significativo no rendimento do produto. A variável independente temperatura observada no gráfico de superfície de resposta não foi estatisticamente significativa, pois o aumento da temperatura em 210 °C, observou-se a redução no teor de ésteres para 84,8%, uma temperatura maior que a faixa delimitada no planejamento poderá oxidar o óleo vegetal no processo reacional, conseqüentemente, diminuir a conversão a ésteres.

**Figura 22** - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres metílicos de babaçu (BMB).



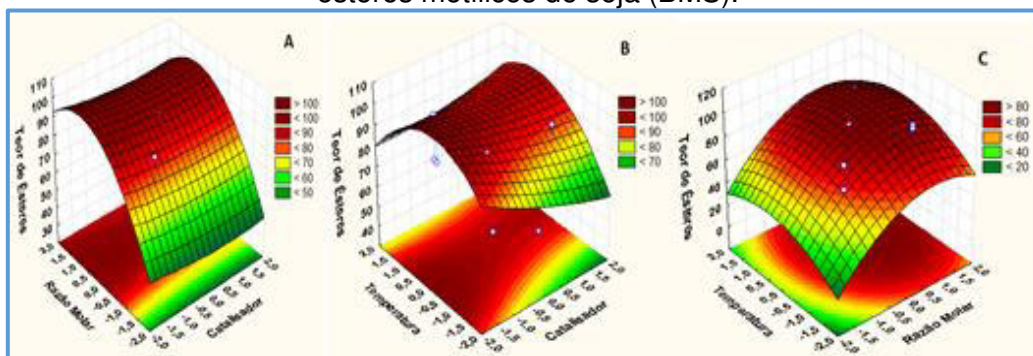
Fonte: Autoria própria

Pela equação (12) do BMB deve-se ampliar a faixa de trabalho, ou seja, deslocar para regiões menores os valores de  $x_1$  (catalisador) e para valores médios de  $x_3$  (temperatura) para o modelo se ajustar ao processo de produção de biodiesel, a fim de obter um melhor rendimento. O aumento da razão molar 10:1 para 17,5:1 levou um aumento da conversão a ésteres de 62,4 para 91,7%. É possível concluir que essa faixa de ampliação corresponde ao experimento 15 (do ponto central) que obteve o melhor rendimento realizado a temperatura de 185 °C, razão molar MeOH:óleo igual a 17,5:1 e 3,5 % de LI.

A Figura 23 ilustra o comportamento das variáveis no processo de otimização da produção de biodiesel empregando o óleo de soja via rota metílica. Observou-se em “A” e “C” em função da variável razão molar e catalisador, razão molar e temperatura, as variáveis foram significativas no processo. A variável quantidade de catalisador observado em “A” e “B”, não influenciou estatisticamente no processo como observado no gráfico da superfície de resposta, que menores quantidades de catalisador e um aumento na temperatura há um aumento no teor de ésteres.

Pela equação (13) observou-se que quantidades menores de catalisador ( $x_1$ ) há um aumento considerável no rendimento a ésteres. Para elevar a conversão em 100% a ésteres deve-se ampliar a faixa de trabalho para valores maiores de razão molar ( $x_2$ ) e valores médios de temperatura ( $x_3$ ) como verificado no experimento 3, com razão molar MeOH: óleo 10:1, teor de líquido iônico 2% e temperatura a 200 °C obteve um rendimento de 97,3%.

**Figura 23** - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres metílicos de soja (BMS).



Fonte: Autoria própria

Estudos empregando o planejamento fatorial para otimização da produção de biodiesel, as variáveis que mais influenciaram no processo foram à razão molar, catalisador e temperatura e corroboram com os trabalhos de Yanfei *et al.* (2011), Guo *et al.* (2013), Caldas *et al.* (2016) e Zani *et al.* (2013).

## 6.6 Análise do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR para o Biodiesel Etílico do Babaçu e Soja

Os experimentos do biodiesel etílico de babaçu (BEB) e soja (BES) foram conduzidos de forma aleatória de maneira a minimizar os erros no planejamento fatorial. Os efeitos das variáveis, teor de LI (x1) (C), razão molar etanol: óleo (x2) (RM) e temperatura (x3) (T) e seus respectivos erros foram analisados estatisticamente, calculando o limite de confiança em 95%, conforme apresentado na Tabela 24.

O emprego de óleos vegetais, a quantidade de catalisador e a razão molar EtOH: óleo tem impacto positivo sobre a pureza dos ésteres etílicos. Nos experimentos para o BEB e BES foram observados rendimentos mais elevados comparados com os resultados obtidos pela rota metílica.

Na reação etanólica verificou-se que utilizando os menores níveis para a quantidade de catalisador e menor temperatura o rendimento em teor de ésteres foram satisfatórios de 75,9 – 84,9% e 65,3 – 79,6%, respectivamente.

Observou-se no BEB (Figura 24) que os efeitos principais (teor de LI, razão molar, temperatura) influenciaram significativamente no rendimento do biodiesel. Quando realizou os experimentos nos menores níveis para os maiores níveis houve um aumento significativo no teor de ésteres, como exemplo, (Exp. 3) verificou-se um aumento no teor de ésteres de 74,1% para 90,7% (Exp. 8).



**Tabela 24** - Análise do planejamento fatorial completo com pontos axiais e centrais para o teor de ésteres do Biodiesel Etílico de Babaçu (BES) e Soja (BES).

Ensaio	LI2 (%) (x1)	Razão Molar (x2)	Temp. (°C) (x3)	BEB (%)	BES (%)
1	-1 (2,0)	-1 (10)	-1 (170)	75,9	65,30
2	+1 (5,0)	-1 (10)	-1 (170)	82,9	72,40
3	-1 (2,0)	-1 (10)	+1 (200)	74,1	95,60
<b>4</b>	<b>+1 (5,0)</b>	<b>-1 (10)</b>	<b>+1 (200)</b>	<b>92,2</b>	92,10
5	-1 (2,0)	+1 (25)	-1 (170)	80,5	66,70
6	+1 (5,0)	+1 (25)	-1 (170)	84,9	79,60
7	-1 (2,0)	+1 (25)	+1 (200)	89,4	75,10
8	+1 (5,0)	+1 (25)	+1 (200)	90,7	87,00
9	-1,68 (0,98)	0 (17,5)	0 (185)	84,1	87,6
10	+1,68 (6,0)	0 (17,5)	0 (185)	85,9	95,6
11	0 (3,5)	-1,68 (4,9)	0 (185)	57,3	57,6
<b>12</b>	<b>0 (3,5)</b>	<b>+1,68 (30,1)</b>	<b>0 (185)</b>	91,3	<b>98,3</b>
13	0 (3,5)	0 (17,5)	-1,68 (160)	64,9	77,3
14	0 (3,5)	0 (17,5)	+1,68 (210)	83,9	83,7
15	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	90,1	93,8
16	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	89,3	94,1
17	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	90,1	91,5
18	0 (3,5)	0 (17,5)	0 (185)	91,5	94,5

Legenda: LI2 – diidrogeno fosfato de p-aminotolueno-me-sulonato

Fonte: Autoria própria

No experimento 4 do BEB observou-se o maior rendimento em teor de ésteres 92,2% com as seguintes condições reacionais: teor de LI (5%), razão molar etanol: óleo (10:1) e temperatura (200 °C).

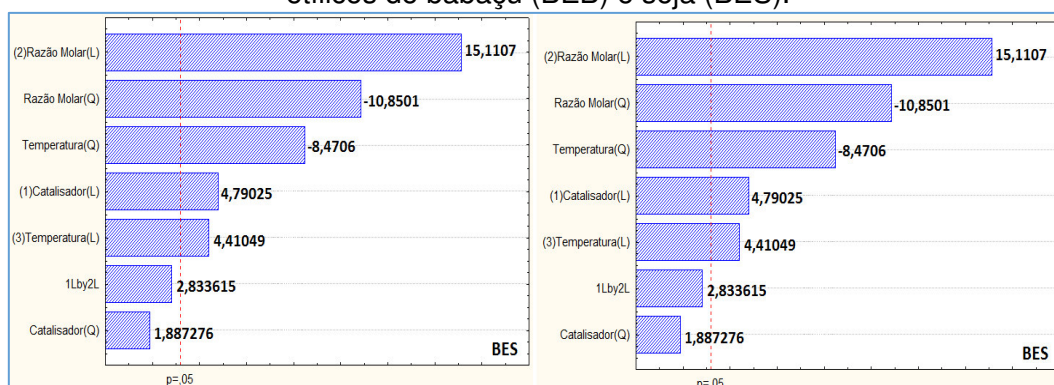
Para o BES o efeito da razão molar EtOH: óleo, temperatura, o teor de líquido iônico foram estatisticamente significativos no nível de confiança de 95% (Figura 23). Quando aumentou a temperatura do nível menor (170 °C) (Exp 1) para o nível maior (210 °C) (Exp 14) observou-se um aumento significativo na conversão a ésteres de 65,3% para 83,7%. No entanto, utilizando menores quantidades de catalisador e razão molar e aumentando a temperatura o rendimento aumentou consideravelmente de 65,3% (Exp. 1) para 95,6% (Exp. 3). No experimento 12 do BES verificou-se o melhor rendimento em teor de ésteres (98,3%) quando utilizou-se as seguintes condições: quantidade de LI (3,5%), razão molar (30,1:1) e temperatura (185 °C).

Observou-se que os melhores rendimentos encontrados para ambos os biodieseis de babaçu e soja etílica, a variável independente temperatura foi bastante promissora para alcançar um teor de ésteres mais elevado na reação de transesterificação. Quando aumenta a temperatura a taxa de reação dos produtos é aumentada e conseqüente haverá maior conversão do óleo vegetal a ésteres (DAS *et al.*, 2014). Nas reações com excesso de metanol e etanol do BMB, BMS, BEB e BES, foram recuperados o excesso de álcool por rotaevaporação e utilizado nos experimentos e houve uma economia significativa no custo do processo e não observou-se nenhuma alteração no produto ou diminuição no rendimento.

### 6.6.1 Gráfico de Pareto para o BEB e BES

O valor da probabilidade calculado (valor de  $P$ ) para a análise do modelo é  $< 0,04$  ( $P < 0,05$ ) indicando que o modelo é significativo e demonstra alta significância para o modelo de regressão. Conforme apresentado na Figura 24, o gráfico de pareto do BEB observou-se que todos os efeitos principais catalisador, razão molar, temperatura e efeitos secundários foram estatisticamente significativos no processo de produção de biodiesel. E no BES observou-se somente a razão molar como variável significativa no rendimento a ésteres.

**Figura 24** - Análise dos efeitos e suas interações pelo gráfico de Pareto dos ésteres etílicos de babaçu (BEB) e soja (BES).



Fonte: Autoria própria

No biodiesel etílico de babaçu, a variável razão molar foi o efeito que mais influenciou para elevação do rendimento com valor positivo de  $C = 23,39$ . Esse valor positivo do coeficiente significa que a razão molar é favorecida no processo de transesterificação permitindo um aumento relevante no rendimento do biodiesel.

A quantidade de catalisador é um dos fatores que podem influenciar positivamente no rendimento da reação. Segundo Subrata Das e colaboradores

(2014), o uso de líquido iônico em menores quantidades proporcionará uma diminuição na conversão a ésteres e corroboram com os dados do planejamento fatorial que empregando valores maiores aumentam o rendimento da reação.

A variável razão molar demonstrou influência significativa em ambos os biodieseis de babaçu e soja, mas observou-se nos experimentos que as quantidades de álcool no meio reacional houve um aumento significativo no rendimento a ésteres. Geralmente, o excesso de reagente (etanol ou metanol), é necessário para a síntese de biodiesel a partir da esterificação ou transesterificação dos ácidos graxos. O aumento de etanol na reação possibilitaria maior conversão, mas foi observado no BEB, que o excesso de álcool não resultou um aumento significativo provavelmente as concentrações de ácidos graxos e líquido iônico foram diluídas no meio reacional.

Na análise do gráfico de pareto do BES (Figura 24) verificou-se que todos os efeitos razão molar EtOH: óleo, temperatura e quantidade de catalisador foram estatisticamente significativos no processo de etanólise. Na reação de transesterificação, geralmente é necessário o excesso de álcool para que haja completa conversão dos ácidos graxos. O excesso de álcool deve aumentar a velocidade da reação devido ao aumento da área de contato entre os reagentes. Quando a razão molar de etanol foi variada de 10:1 para 30,1:1 observou-se nos resultados o aumento da conversão em ésteres, atingindo o seu valor mais alto 98,3%.

Os diferentes resultados em relação ao efeito da temperatura e quantidade de catalisador podem ser atribuídos às propriedades físico-químicas do óleo vegetal (VELIĆ-KOVIĆ *et al.*, 2013). Uma dessas propriedades é a viscosidade do biodiesel que pode ser influenciada pelo número de insaturações presentes na cadeia carbônica dos triglicerídeos que possivelmente afetará o rendimento da reação (GIAKOUMIS, 2013).

#### 6.6.2 Análise de Variância (ANOVA) do BEB e BES

Avaliou-se o modelo não linear a partir da análise de variância (ANOVA), calculou-se o valor da estatística F, e os resultados foram válidos em relação à distribuição normal dos dados, conforme mostrados nas Tabelas 25 e 26 para o BEB e BES, respectivamente.

A análise de regressão para o BEB (Tabela 25), o valor do F calculado  $F_{8,9}$  (3,64) é maior que o  $F_{R,r}$  tabelado (0,29) e teve significância na regressão. No entanto, o valor de F calculado em relação a falta de ajuste e o erro puro foi maior  $F_{6,3}$  (74,76) que o  $F_{faj,ep}$  tabelado (0,21) havendo indício que o modelo não linear não foi ajustado.

**Tabela 25** - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Etílico de Babaçu.

Fonte de variância	SQ	G. L.	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>
Regressão	1222,08	8	152,76	3,64	0,29
Resíduos	377,82	9	41,98		
Falta Ajuste	375,31	6	62,55	74,76	0,21
Erro Puro	2,51	3	0,84		
Total	1599,90				
% Variância explicável:				0,7638	
% Variância máxima explicada:				0,9984	

Legenda: SQ – Soma Quadrática, G. L. – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática  
 Fonte: Autoria própria

A análise de regressão para o BES (Tabela 26) foi estatisticamente significativo, visto que o valor calculado de  $F_{7,10}$  (1,68) é maior que o  $F_{R,r}$  tabelado (0,27), porém o valor de  $F_{7,3}$  (56,08) é maior  $F_{faj,ep}$  tabelado (0,23) havendo evidência que não houve a falta de ajuste em relação ao erro puro no modelo não linear.

**Tabela 26** - Análise de Variância do modelo para produção de Biodiesel Etílico de Soja.

Fonte de variância	SQ	G. L.	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>
Regressão	845,96	7	120,85	1,68	0,27
Resíduos	718,34	10	71,83		
Falta Ajuste	712,90	7	101,84	56,08	0,23
Erro Puro	5,45	3	1,81		
Total	1564,30				
% Variância explicável:				0,5408	
% Variância máxima explicada:				0,9965	

Legenda: SQ – Soma Quadrática, G. L. – Grau de Liberdade, MQ – Média Quadrática.  
 Fonte: Autoria própria

O valor 74,76 do BEB e 56,08 do BES encontrado no teste F em razão da  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ , então percebeu-se que a linearidade do processo não descreve bem os experimentos, e sendo assim não houve a falta de ajuste no modelo.

O modelo não linear foi expresso pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), igual a 0,76 para o rendimento em teor de ésteres do BEB, mostrando que esse modelo explica 99% de variação total em torno da média são possíveis explicar pela regressão, ficando 1,0% com os resíduos. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do BES foi de 0,54 indicando que o modelo pode explicar 99,6% das variações dos efeitos, com um erro aleatório de 1,4%. Os valores das análises de regressão obtidos no BMB, BMS, BEB e BES verificaram-se a não significância da falta de ajuste, isto é, o modelo de segunda ordem é adequado para descrever o comportamento da variável

resposta e tanto o  $MQ_{Faj}$  quanto a  $MQ_{Residuo}$  podem ser utilizados como estimativa da variância residual.

### 6.6.3 Análise do Método Superfície de Resposta (MSR) para o BEB e BES

O Método da Superfície de Resposta (MSR) é um método estatístico, apropriado para maximizar ou minimizar as repostas para ajustar o modelo, e encontrar o ponto ótimo a partir das variáveis utilizadas no processo de otimização.

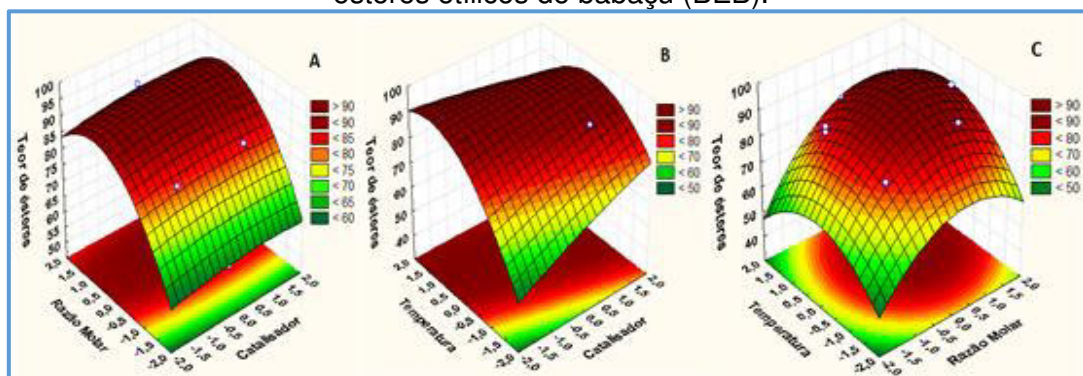
A equação de regressão polinomial foi desenvolvida utilizando o planejamento fatorial de Box-BehnKen (ZHOU *et al.*, 2011) para analisar os fatores das interações identificando os efeitos das variáveis significativas que contribuem para o modelo de regressão não linear, mostrado nas equações (14) do BEB e (15) do BES.

$$Y_{BEB} = 89,92 + 1,69C + 5,79RM + 4,63T - 0,42C^2 - 4,21RM^2 - 4,170T^2 - 2,38C.T + 0,84C.T \quad (14)$$

$$Y_{BES} = 93,15 + 1,75C + 5,51RM + 1,61T + 0,72C^2 - 4,11RM^2 - 3,21T^2 + 1,35C.RM \quad (15)$$

No gráfico de superfície de resposta mostrado na Figura 25 do BEB verificou-se as variáveis independentes em relação à resposta (teor de ésteres). Observou-se em “A” e “B” que o rendimento do teor de ésteres aumenta com menores quantidades de líquido iônico e razão molar, pois o excesso de etanol pode influenciar no equilíbrio da reação não possibilitando o aumento significativo no rendimento. Conforme ilustrado em “C” verificou-se que em temperaturas elevadas e menor quantidade de líquido iônico o rendimento a ésteres aumenta.

**Figura 25** - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres etílicos de babaçu (BEB).

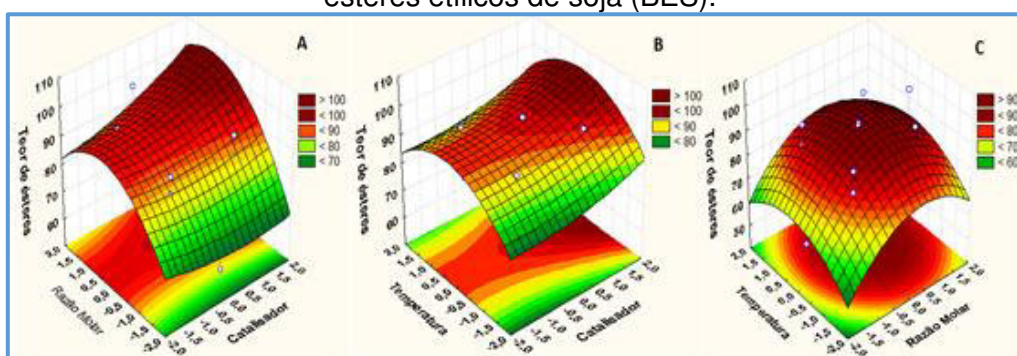


Fonte: Autoria própria

No gráfico da superfície de resposta para o biodiesel etílico de soja (Figura 26), observou-se que a razão molar foi a variável independente mais significativa em todo o conjunto das variáveis no processo quando empregou a maior quantidade de álcool (30,1:1) no processo obteve-se o melhor rendimento a ésteres de 98,36%. Quando há um aumento da razão molar em diferentes proporções de catalisador observa-se um efeito maior no rendimento do biodiesel (LIAO; CHUNG, 2013).

No gráfico de superfície de resposta em “B” verificou-se que valores médios de líquido iônico e temperatura, aumenta a conversão a ésteres e a temperatura foi estatisticamente significativa no processo.

**Figura 26** - Análise do teor de ésteres pelo gráfico da Superfície de Resposta dos ésteres etílicos de soja (BES).



Fonte: Autoria própria

Pela equação de regressão (14) do BEB que representa as variáveis e as interações observou-se que o aumento da razão molar ( $x_2$ ) e quantidade de catalisador ( $x_1$ ) haverá um aumento considerável no rendimento a ésteres. Para elevar a conversão a ésteres em 100% deve-se ampliar a faixa de trabalho para valores menores de temperatura ( $x_3$ ). A equação de regressão (15) para o BES evidencia que a variável mais significativa no processo reacional foi a razão molar e para aumentar o rendimento deve-se empregar valores positivos da razão molar ( $x_2$ ) e valores médios de temperatura ( $x_3$ ).

#### 6.6.4 Determinação do Ponto ótimo para o BMB

De acordo com a equação polinomial (12) do biodiesel metílico de babaçu, determinou-se o valor do rendimento teórico em ésteres,  $\gamma_{BMB} = 92,78\%$ . O modelo quadrático de segunda ordem foi utilizado e obteve-se o ponto ótimo a partir dos pontos axiais da variável resposta (teor de ésteres). Onde as variáveis foram

codificadas, catalisador ( $x_1$ ) = 0,7883 (4,68%); razão molar ( $x_2$ ) = 1,0526 (30,52: 1); temperatura ( $x_3$ ) = -0,9260 (171 °C), os experimentos foram realizados em quadruplicata.

A análise da ANOVA (Tabela 27), para o ponto ótimo do BMB, o modelo composto central foi ajustado aos dados e as variáveis foram significantes e encontrou-se uma região de rendimento máximo de 92,5% de ésteres. Nota-se um R quadrado ajustado ( $R^2 = 93,0\%$ ), o que mostra que o modelo apresentou robustez e foi preditivo em relação aos efeitos das variáveis na previsão dos resultados. .

**Tabela 27** - Análise de Variância do ponto ótimo para produção de Biodiesel Metílico de Babaçu.

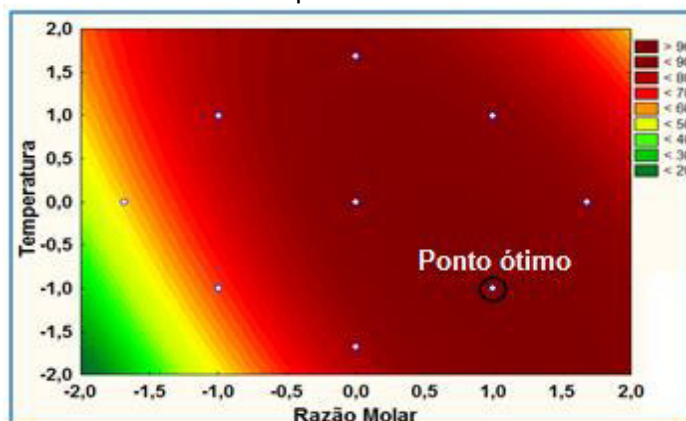
Ensaio	T.E. (%)	Fonte de variância	SQ	G. L.	MQ	F <sub>cal</sub>	p-valor	F <sub>tab</sub>
1	91,9	Regressão	0,24	1	0,24	26,89	1,61.10 <sup>-6</sup>	0,03
2	92,0	Resíduos	0,02	2	0,01			
3	92,4	Erro padrão	0,09	2				
4	92,5	Total	0,26					
Média	92,2	R <sup>2</sup>	0,9308					

Legenda: T.E. – teores de ésteres; SQ – Soma Quadrática; G.L. – grau de liberdade; MQ – Média Quadrática.

Fonte: Autoria própria

O gráfico de contorno (Figura 27) localiza o ponto máximo que está na parte inferior, tomando um nível baixo (temperatura - T) e um nível alto (razão molar - RM), para obter rendimentos mais otimizados para produção de biodiesel metílico de babaçu. Observou-se que o ponto ótimo se situa no ponto T = -0,92 e RM = 1,05, porém este ponto se localiza dentro da região de otimização do processo.

**Figura 27** - Gráfico de Contorno do ponto ótimo do Biodiesel Metílico de Babaçu.



Fonte: Autoria própria

### 6.7 Reciclagem do diidrogeno fosfato *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]

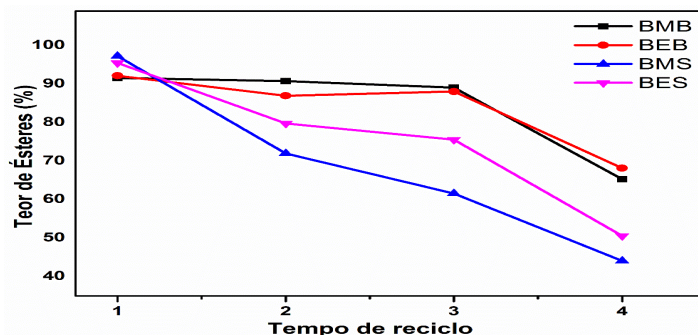
A fim de investigar a possibilidade de reutilização do [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>], foram realizados alguns experimentos. Os resultados são mostrados na Tabela 28 e Figura 28. Após cada experimento, o líquido iônico foi purificado com hexano para remover o excesso de biodiesel e fez-se a secagem a vácuo durante 1 h a 60 °C para evaporação do solvente. Além do LI, o subproduto da reação de transesterificação, o glicerol também foi utilizado como catalisador, pois em algumas reações o LI ficou solúvel nesse material, em alguns trabalhos já relatam o uso da glicerina como catalisador no processo (LI *et al.*, 2010). Verificou-se que o [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] e o glicerol poderia ser usado por três ciclos reacionais, sem grandes perdas na conversão dos óleos de babaçu e soja. Isto indicou que o [HSO<sub>3</sub>-*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>] e o glicerol empregado na reação de transesterificação como catalisador pode ser reutilizado. Porém observou-se a diminuição do rendimento do biodiesel isto pode ser atribuído a ligeira desativação catalítica do líquido iônico na reação.

**Tabela 28** - Análise da Reciclagem do diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico no BMB, BEB, BMS e BES.

Tempo de Reciclo	BMB	BEB	BMS	BES
0	91,7	92,2	97,3	98,3
1	90,8	87,0	72,0	79,8
2	89,1	88,1	61,6	75,6
3	65,3	68,1	44,1	50,6

Fonte: Autoria própria

**Figura 28** - Reciclagem do catalisador na transesterificação do óleo de babaçu e soja metílico e etílico.



Legenda: BMB – RM MeOH:óleo 17,5:1, LI 3,5% a 185 °C, BEB – RM EtOH:óleo 10:1, LI 5,0% a 200 °C, BMS – RM MeOH:óleo 10:1, LI 2,0% a 200 °C, BES – RM EtOH:óleo 17,5:1, LI 6,0% a 185 °C.

Fonte: Autoria própria



## 6.8 Caracterização do Biodiesel Metílico e Etilico de Babaçu e Soja

Os resultados das propriedades do biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja utilizando o líquido iônico dihidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico foram realizadas de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e são apresentados na Tabela 29.

Os ésteres metílicos e etílicos presentes no biodiesel de babaçu e soja apresentou viscosidade dentro dos limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), na faixa de 3,0-6,0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

A determinação do índice de acidez no biodiesel é de grande relevância durante o armazenamento, na qual a variação deste valor nesse período pode significar presença de água (LÔBO; FERREIRA, 2009). Observou-se que o BMS RIII apresentou maior índice de acidez, supostamente resíduos de ácidos graxos livres de mono-di e triglicerídeos que não converteram totalmente a ésteres ou quantidades de catalisador que não foram eliminados no processo de purificação, esses fatores podem ter aumentado o índice de acidez na reação.

**Tabela 29** - Análises das propriedades do Biodiesel de Babaçu e Soja pela norma ANP.

Propriedades	Método	Limite	<sup>a</sup> BMB RXVI	<sup>a</sup> BMS RIII	<sup>a</sup> BEB RIV	<sup>a</sup> BES RIII
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	ABNT 1448	0,50	0,39	0,81	0,45	0,52
Massa Específica 20°C (kg m <sup>-3</sup> )	ASTM D1298	860-904	875	890	870	884
Viscosidade (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	ASTM D 445	3,0-6,0	3,05	4,83	3,40	5,77
Teor de Ésteres (%)	ABNT 15342	96,5	91,60	97,30	92,20	95,60
Metanol e/ou Etanol (% m/m)	ABNT 15343	0,20	0,004	0,02	0,002	0,09
Glicerina livre	ABNT 15341	0,02	0,008	0,02	0,001	0,03
Índice de lodo (g 100g <sup>-1</sup> )	EN 14111	anotar	13,28	16,31	8,41	13,18

<sup>a</sup>Experimento – propriedades do biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja que foram analisados a partir dos ensaios realizados no planejamento fatorial completo.

Fonte: Autoria própria

Outra propriedade importante a ser determinada é o teor de glicerina livre presente no biodiesel. A glicerina é um coproduto proveniente da reação de transesterificação de óleos e gorduras. Este parâmetro serve para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel, concentrações elevadas de glicerina livre no biodiesel provocam problemas como entupimento dos bicos injetores do motor, formação de depósitos, etc. (CHRISTISON; DE BORBA; ROHRER, 2011). Observou-

se nos biodieseis que amostra do BES-RIII ficou acima do valor especificado provavelmente a purificação para este experimento não foi efetiva o suficiente para eliminar a glicerina do produto.

Outro parâmetro a ser analisado é o teor de ésteres no biodiesel previsto na norma ABNT 15342, cuja percentagem mínima exigida de ésteres é de 96,5, verificou-se que o BMS RIII (97,3%) está de acordo com os padrões estabelecidos pela ANP. As amostras de BMB RIX (91,6%), BEB RIV (92,2%) e BES RIII (95,6%) os teores de ésteres obtidos foram menores, supostamente esse resultado pode estar relacionado com a adequação da faixa trabalhada no planejamento fatorial que não alcançou um rendimento mais elevado.

A massa específica do biodiesel está diretamente relacionada com a cadeia carbônica do éster, quanto maior a cadeia carbônica maior será a densidade, porém quanto maior o número insaturação na molécula, menor será a densidade. Caso haja impurezas como álcool ou glicerina livre pode influenciar na densidade do biodiesel (BOOG *et al.*, 2011). Observou-se nos experimentos em relação à massa específica, teor de metanol e etanol estão dentro dos limites aceitáveis pela ANP.

O índice de iodo refere-se às insaturações presentes nos ácidos graxos poliinsaturados (linoléico e linolênico), quanto maior o número de insaturações presentes na matéria-prima maior será o valor de iodo que podem promover a degradação térmica e oxidativa formando produtos insolúveis que ocasionam problemas no sistema de injeção do motor (LEAL; BORGES; SEIDL, 2011). A Resolução 42/2012 da ANP não determina um limite para o índice de iodo do biodiesel, enquanto para a norma europeia 14214 estima um valor máximo de  $120 \text{ g I}_2 / 100 \text{ g}^{-1}$  de biodiesel. Para o índice de iodo os resultados foram baixos proporcionando uma maior estabilidade oxidativa no biodiesel.

Outros trabalhos determinando o índice de iodo no biodiesel foram encontrados valores distintos como no biodiesel de microalga (21,46%) (FRANCISCO *et al.*, 2015), biodiesel do óleo de fritura ( $122 \text{ g I}_2 / \text{g}^{-1}$ ) (UZUN *et al.*, 2012); biodiesel de óleo de fritura de soja ( $126 \text{ g I}_2 / \text{g}$ ) (GIAKOUMIS, 2013).

## 7 CONCLUSÕES

Os catalisadores cloro(colidina)alumínio(III) (79,3%), clorobis(colidina)zinco(II) (79,1%), clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (93,7%), *p*-toluenosulfonato de colidina (67,0%), *p*-toluenosulfonato de piridínio (76,0%) e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico (98,5%) foram sintetizados pela mecanismo de transferência de elétrons e rendimentos em massa que variaram entre 67 – 98,5%.

Os catalisadores cloro(colidina)alumínio(III), clorobis(colidina)zinco(II), clorobis(piridina)estanho diidratado, *p*-toluenosulfonato de colidina, *p*-toluenosulfonato de piridínio e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico foram caracterizados por FTIR e RMN de <sup>1</sup>H identificando os grupos funcionais constituídos por suas estruturas propostas.

A solubilidade dos catalisadores nos solventes (metanol e etanol) caracterizou o tipo de catálise na reação de transesterificação. A catálise homogênea foi descrita para o *p*-toluenosulfonato de colidina, *p*-toluenosulfonato de piridínio, diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico. Enquanto, para a catálise heterogênea no processo, citam-se os catalisadores cloro(colidina)alumínio(III), clorobis(colidina)zinco(II) e clorobis(piridina)estanho(II) diidratado. Os mesmos obtiveram bons valores de condutividade iônica e alta estabilidade térmica no meio reacional.

As análises físico-químicas do óleo de babaçu e soja apresentaram resultados de acordo com as normas estabelecidas pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA) e AOCS (*American Oil Chemists' Society*). Para um alto rendimento no processo de produção de biodiesel, a acidez e o percentual de umidade no óleo vegetal devem está abaixo do permitido, 2,0 mg KOH g<sup>-1</sup> óleo e 0,05%, respectivamente.

Os testes catalíticos empregando o cloro(colidina)alumínio(III) (89,2%), clorobis(colidina)zinco(II) (86,5%), clorobis(piridina)estanho(II) diidratado (71,6%), *p*-toluenosulfonato de colidina (79,8%), *p*-toluenosulfonato de piridínio (89,1%) e diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfonato (85,4%) na obtenção de biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja apresentaram resultados satisfatórios na conversão a ésteres.

Dentre os catalisadores que obteve melhor desempenho catalítico na reação de transesterificação foi o líquido iônico diidrogeno fosfato de *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico com as seguintes condições reacionais: razão molar 10:1, temperatura 170 °C, tempo de reação 4 horas e 2% do líquido iônico. O LI destacou-se devido à

atividade catalítica que favoreceu uma melhor interação entre o álcool e o óleo vegetal na produção de biodiesel em relação aos demais catalisadores.

O Delineamento Composto Central Rotacional e a Metodologia da superfície de resposta avaliaram-se os efeitos mais significativos das variáveis independentes razão molar álcool: óleo, teor de catalisador e temperatura e suas interações na otimização das condições reacionais de síntese do biodiesel de babaçu e soja metílico e etílico empregando o líquido iônico diidrogeno fosfato de p-aminotolueno-m-sulfonato.

Os resultados da ANOVA mostram que no nível de confiança de 95% os três fatores (razão molar álcool: óleo, teor de catalisador e temperatura) e as interações influenciaram significativamente na obtenção de ésteres. O BMB a variável que mais influenciou foi à razão molar. No entanto, para o BMS, BEB e BES todas as variáveis foram significativas no processo. O modelo estatístico empregado mostrou boa concordância e preditivo com os valores observados do teor de ésteres demonstrando significância relativa na análise de regressão e otimização do processo.

As melhores condições encontradas para obtenção de biodiesel metílico e etílico de babaçu e soja foram: BMB (91,7%) (RM MeOH: óleo 17,5:1; LI – 3,5%, temperatura 185 °C), BMS (97,3%) (RM MeOH: óleo 25:1; LI – 2,0%, temperatura 200 °C), BEB (92,2%) (RM EtOH: óleo 25:1; LI – 2,0%, temperatura 200 °C), BES (98,3%) (RM EtOH: óleo 30,11:1; LI – 3,5%, temperatura 185 °C).

A maioria das análises físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de babaçu apresentaram resultados de acordo com os padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e pela norma européia "Projeto Norma Européia" (prEN) 1403 para o B100, indicadas na Resolução nº 42/2012. O BMS apresentou índice acidez elevado (0,81 mg KOH g<sup>-1</sup>), possivelmente, a resíduos de ácidos graxos não convertidos. O teor de glicerina livre do BES (0,03%) ficou acima do permitido (0,02%). O BMS e o BES foram os que exibiram maior rendimento a ésteres acima de 97,0%. Os teores de ésteres para o BMB e BEB foram significativos na obtenção de biodiesel de babaçu empregando os catalisadores, mas o processo ainda precisa ser ajustado para alcançar um rendimento igual ou superior a 96,5% (ANP).

O presente trabalho contribui para conclusão de monografia e dissertação, pesquisas neste campo de investigação estão em andamento no laboratório do NCCA/UFMA. Dentre eles destacam-se: a obtenção de éteres de glicerol empregando líquidos iônicos, eterificação do glicerol com aquecimento por microondas e a obtenção e aplicação de outros catalisadores complexos e líquidos iônicos nas reações de transesterificação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível em: <http://www.abnt.org.br/default.asp?resolucao=1024X768>. Acesso em: julho 2015.

**ABIOVE** - Associação Brasileira dos Produtores de Óleos Vegetais. Disponível em: [www.abiove.com.br](http://www.abiove.com.br). Acesso em: abril 2015.

ALLAN et al. Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a bis(imino)pyridine Vanadium complex. **Macromolecules**, v. 44, n. 11, p. 4072-4081, 2011.

ALVES, C. T., Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etélica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO<sub>2</sub> supercrítico. 2012. 202 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Industrial) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

ALINEZHAD, H. et al. Protic pyridinium ionic liquid: As an efficient, green and environmentally friendly catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthol derivatives. **Comptes Rendus Chimie**, v.17, p. 7-11, 2014.

AMIN, A. et al. Experimental and empirical study of diesel and castor biodiesel blending effect, on kinematic viscosity, density and calorific value. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2016, xxx, xxx–xxx <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.11.002>

ANANTHARAJ, R.; BANERJEE, T. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 39-52, 2011.

ANOUTI, M.; JACQUEMIN, J. Structuring reductive media containing protic ionic liquids and their application to the formation of metallic nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 445, p. 1-11, 2014.

**ANP** - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 14, de 11 de maio de 2012. Regulamento Técnico n.º04/ 2012. Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

**ANP**, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2014.

**ANP**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 7 de jan. 2015.

ANTONIO, P. R. Avaliação do efeito do CO<sub>2</sub> na produção lipídica de *Chlorella vulgaris* visando à produção de biodiesel. 2014. 108 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Combustíveis e Petroquímica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

**ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, 2012.

AOCS Official Method Cd 3d-63 – **American Oil Chemists' Society**, Champaign, 2009.

AYETOR, G.; SUNNU, A.; PARBEY, J. Effect of biodiesel production parameters on viscosity and yield of methyl esters: *Jatropha curcas*, *Elaeis guineensis* and *Cocos nucifera*. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 4, p.1285-1290, 2015.

BATISTELA, D. M. Estudo da atividade e estabilidade de Lacases em Líquidos Iônicos. 2011. 94 f. **Dissertação** (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2011.

BHALLA, R. et al. Triaza-macrocyclic complexes of aluminium, gallium and indium halides: fast <sup>18</sup>F and <sup>19</sup>F incorporation via halide exchange under mild conditions in aqueous solution. **Chem. Sci.**, v. 5, n. 1, p.381-391, 2014.

BHALLA, R. et al. Hydrothermal synthesis of Group 13 metal trifluoride complexes with neutral n-donor ligands. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 20, p. 9569-9580, 2015.

BEHER, A.; WESTFECHTEL, A.; GOMES, J. P. Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils. **Chem. Eng. Technol.**, v. 31, n. 5, p. 700-714, 2008.

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

BI, C-H. et al. Process development for scum to biodiesel conversion. **Biosource Technology**, v. 185, p. 185-193, 2015.

**BIODIESELBR**. Disponível: < <http://www.biodieselbr.com/> >. Acesso em: 05 jan 2016.

BOOG, J. H. F. et al. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point, **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 905-907, 2011.

BUASRI, A. et al. **Korean J Chem Eng**, v. 29, n. 12, p. 1708, 2012.

CALDAS, B. S. et al. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oilwaste using ionic liquid [HMim][HSO<sub>4</sub>] as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 289-297, 2016.

CANCHO, V.; LACHOS, V.; ORTEGA, E. A nonlinear regression model with skewnormal errors. *Statistical Papers*, **Springer-Verlag**, v. 51, n. 3, p. 547-558, 2010.

CANCIAM, C. A. Aplicação da análise de regressão linear na predição do coeficiente de expansão térmica dos líquidos iônicos imidazólicos [HMIM][PF<sub>6</sub>], [BMIM][TF<sub>2</sub>N] e [BMIM][PF<sub>6</sub>]. **Revista CIATEC**, v. 4, p.15-23, 2012.

CARRAZA, L. J.; AVILA, J. C. C; DA SILVA, M. L. **Manual Tecnológico Aproveitamento, Integral do Fruto e da Folha do Babaçu**. Brasília (DF), Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2ª edição, Brasil, 2012.

CAVALCANTE, K. S. B. et al. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, v. 89, 1172, 2010.

CAVALCANTE, K. S. B. Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas. 2011. 119 f. **Tese** (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

CHEN, M. et al. Electrochemical biosensors for the assay of DNA damage initiated by ferric ions catalyzed oxidation of dopamine in room temperature ionic liquid. **Electrochimica Acta**, v. 114, p. 265-270, 2013.

CHO, Y.-J.; KIM, T.-E.; GIL, B. Correlation between refractive index of vegetable oils measured with surface plasmon resonance and acid values determined with the AOCS official method. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 517-521, 2013.

CHRISTISON, T. T.; DE BORBA, B. M. ROHRER, J. S. Determination of free and total glycerol in biodiesel, **Lc Gc North America**, Suppl S, p. 39, 2011.

COFFIE, S. et al. Lewis Superacidic Ionic Liquids with Tricoordinate Boremium Cations. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 49, p.14970-14973, 2015.

**CONAB** - Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em [www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br). Acesso em: 10 de dez 2014.

CONSORTI, C. S. et al. **Quim. Nova**, v.24, p. 830-837, 2001.

CORDEIRO, S. C.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 1240-2143, 2008.

CORNELLAS, A. et al. Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, p.164-171, 2011.

COSTA et al. Análise dos parâmetros de identidades de óleos vegetais em processos de frituras descontínua após adição de antioxidantes. **R. Interd.** v. 6, n. 2, p. 48-53, 2013.

CUI, Z. T. et al. A simple and green pathway toward nitrogen and sulfur dual doped hierarchically porous carbons from ionic liquids for oxygen reduction. **Journal of Power Sources**, v. 259, p. 138-144, 2014.

DA COSTA, M. M. E. Aplicação de quitosana com íons metálicos impregnados na reação de transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel. 2009. 56 f. **TCC** (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

DA LUZ, D. A. Estudo da degradação da vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol) durante as etapas do refino do óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.): validação de um método. 2011. 94 f. **Tese** (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

DA SILVA, N. L. et al. Biodiesel production from castor oil: optimization of alkaline ethanolysis. **Energy Fuels**, v. 23, p. 5636-5642, 2009.

DAS, S.; THAKUR, A. J.; DEKA, D. Two-Stage Conversion of High Free Fatty Acid *Jatropha curcas* Oil to Biodiesel Using Brønsted Acidic Ionic Liquid and KOH as Catalysts. **The Scientific World Journal**, p. 1-9, 2014.

DE ANDRADE, D. F. Caracterização de Biodiesel através da Separação dos Constituintes por Cromatografia Líquida. 2011. 102 f. **Tese** (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

DE LIMA, C. N.; BUENO FILHO, J. S. de S. Escolha de tratamentos otimizados na construção de fatoriais fracionários. **Rev. Bras. Biom.**, v. 28, n. 3, p. 1-14, 2010.

DE LIMA, P. G. Micro-ondas na Síntese de Líquidos Iônicos, **Rev. Virtual Química**, v. 3, 2011.

DE MOURA, K. T. Aplicação da Cromatografia em Placa para Separação de Corantes Sintéticos Alimentícios. 2015. 45 f. **Monografia** (Graduação em Bacharel em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

DE SILVEIRA, O. A.; DA SILVA, A. O. Diversidade Química do Ambiente: **Complexos Organometálicos**. EDUFRN, Natal, 2006.

DESPAIGNE, A. A. R. et al. Structural studies on zinc(II) complexes with 2-benzoylpyridine-derived hydrazones. **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, p. 2117-2122, 2009.

DIB, F. H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador Iha Solteira. 2010.118 f. **Dissertação** (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, Ilha Solteira, 2010.

DHARASKAR, S.A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>. Acesso em: 20 de jan. 2016.

DO NASCIMENTO, J. C. Utilização de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para obtenção de biodiesel via transesterificação de óleo de fritura. 2014. 58 f. **Monografia** (Especialização) - Curso de Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

DOS SANTOS, S. de F. F. Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco “Dry Washing. 2010. 82 f. **Dissertação** (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

DU, W.; WANG, Q.; WANG, L.; YU, Z. Ruthenium complex catalysts supported by a bis(trifluoromethyl)pyrazolyl-pyridyl-based NNN ligand for transfer hydrogenation of ketones. **Organometallics**, v. 33, n. 4, p. 974-982, 2014.

DUANG, Z. et al. Protic pyridinium ionic liquids: synthesis, acidity determination and their performances acid catalysis. **J. of Molecular Catalysis Chem: A**, v. 250, n. 1-2, p. 163-168, 2006.

DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. **Chem. Soc. Rev.** v. 39, p. 1780, 2010.

DUSTAN, P. O. Thermochemistry of adducts of tin (IV) chloride with heterocyclic bases **Thermochimica Acta**, v. 398, p.1-7, 2013.



**EMBRAPA.** Tecnologias de produção de soja. Disponível em: <https://www.embrapa.br>. Acesso em: 12 de ago. 2014.

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

ELSHEIKH, Y. A.; MAN, Z.; AKHTAR, F. H. An acidic ionic liquid-conventional alkali-catalyzed biodiesel production process, **J. Chem. Eng.**, v. 31, n.3: p. 431-435, 2014.

FANG, D.; YANG, J.; JIAO, C. Dicationic Ionic Liquids as Environmentally Benign Catalysts for Biodiesel Synthesis. **ACS Catal.** v. 1, p. 42-47, 2011.

FAN, M. M. et al. Effect of various functional groups on biodiesel synthesis from soybean oils by acidic ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, v. 23, n. 10, p. 1107-1110, 2012.

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

FENG, X.; GAO, W. I.; ZHOU, S. et al. Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces. **Analytica Chimica Acta**, v.805, p. 36-44, 2013.

FERREIRA, A. F.; SIMÕES, P. N.; FERREIRA, A. G. M. Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 45, p. 16-27, 2012.

FINASHINA, E.; KRAMAREVA, N.; KUCHEROV, A.; TKACHENKO, O.; KUSTOV, L. Preparation, characterization, and catalytic testing of different Me-chitosan complexes for triglycerides transesterification. **Research on Chemical Intermediates**, v.42, n. 5, p. 4907-4920, 2016.

FRANCISCO, E. C. et al. Third generation biodiesel production from microalgae. **Ciência Rural**, v. 45, n. 2, p. 349, 2015.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Quim. Nova**, v. 34, p. 1042-1050, 2011.

FREEMANTLE, M. **An introduction to Ionic Liquids**. 1<sup>st</sup> ed. Springer, 2010.

GIAKOUMIS, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, v. 50, p. 858-878, 2013.

GORGAS, N.; STÖGER, B.; VEIROS, L. F.; PITTENAUER, E.; ALLMAIER, G.; KIRCHNER, K. Efficient hydrogenation of ketones and aldehydes catalyzed by well-defined Iron(II) PNP pincer complexes: evidence for an insertion mechanism. **Organometallics**, v. 33, n. 23, p. 6905-6914, 2014.

GROENEWOLD, G. S.; DELMORE, J. E.; BENSON, M. T. et al. Fluorohydrogenate Cluster Ions in the Gas Phase: Electrospray Ionization Mass Spectrometry of the [1-

etil-3-metilimidazólio<sup>(+)</sup>][F(HF)(2,3)<sup>(-)</sup>] Ionic Liquid. **Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 51, p. 14191-14199, 2013.

GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; NOROUZI, M. Synthesis and characterization of ionic liquid immobilized on magnetic nanoparticles: A recyclable heterogeneous organocatalyst for the acetylation of alcohols. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, p. 832-840, 2016.

GOUVÊA, M. A.; PREARO, L. C.; ROMEIRO, M. do C. Avaliação da adequação de aplicação de técnicas multivariadas em estudos do comportamento do consumidor em teses e dissertações de duas instituições de ensino superior. **R. Adm.**, v. 47, n. 2, p. 338-355, 2012

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

GUO, F. et al. One-step production of biodiesel from *Jatropha* oil with high-acid value in ionic liquids” . **Bioresource Technology**, v. 140, p. 447-450, 2013.

HASHIMOTO, K.; FUJII, K.; SHIBAYAMA, M. Acid-base property of protic ionic liquid, 1-alkylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide studied by potentiometric titration. **Journal of Molecular Liquids**, v. 188, p. 143-147, 2013.

HERBERT, M.; GALINDO, F.; MONTILLA, F. Methytrioxorhenium complexes of polydimethylsiloxane-functionalized pyridine as efficient olefin epoxidation catalysts in solventless and low-polar solvent condition. **Organometallics**, v. 28, n. 9, p. 2855-2863, 2009.

HEROLD, S. et al. Applicability of a Polymerized Ionic Liquid/Carbon Nanoparticle Composite Electrolyte to Reductive Cyclization and Dimerization Reactions. **Electrochimica Acta**, v. 196, p. 735-740, 2016.

HOLFMANN, A.; SCHUULZ, M.; HANEMANN, T. Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 823-831, 2013.

HU, J. et al. Directly aqueous synthesis of well-dispersed superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using ionicliquid-assisted co-precipitation method. **Journal of Alloys And Compounds**, v. 603, p.1-6, 2014.

HUANG, M-Y.; WUA, J-C.; SHIEU, F-S.; LIN, J-J. Preparation of high energy fuel JP-10 by acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid catalyst. **Fuel**, v.90 p.1012-1017, 2011.

**IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Série Históricas e Estatísticas. Disponível em: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br) Acesso em: dez 2014.

JIANG, T. et al. Ionic liquid catalyzed Henry reactions. **Tetrahedron Letters**, v. 45, p. 2699-2704, 2003.

JIANG K. et al. v. 389, n. 46, **Appl Catal A**, 2010.

JIANG, W. et al. Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 5, p. 620-627, 2010.

JIMÉNEZ-MORALES, I. et al. Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil. **Appl. Catal. B. Environmen.**, v. 103, p. 91-98, 2011.

JONI, J.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. **Applied Catalysis A-General**, v. 372, n. 1, p. 8, 2010.

KHALIGH, N. G. Preparation, characterization and use of 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an eco-benign, efficient and reusable ionic liquid catalyst for the chemoselective trimethylsilyl protection of hydroxyl groups. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 349, p. 63-70, 2011.

KOMADA, T.; ADACHI, M.; NISHIKAWA, T. A Concise synthesis of a highly strained cyclobutane in solanoelepin a by radical cyclization. **Chem. Lett.**, v. 41, p. 287289, 2011.

KOEL, M. **Ionic liquids in chemical analysis**. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2009.

KOLACZKOWSKI, S. T.; ASLI, U. A.; DAVIDSON, M. G. A new heterogeneous  $ZnL_2$  catalyst on a structured support for biodiesel production. **Catal Hoje**, v. 147S, p. S220-S224, 2009.

LARKIN, P. J. **Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2011.

HAYASHI, Y.; YAMAMURA, N.; KUSUKAWA, T.; HARADA, T. Enhancement of the catalytic activity of chiral H8-BINOL titanium complexes by introduction of sterically demanding groups at the 3-position. **Chemistry**, v. 16, n. 22, 34, p. 12095-120105, 2016.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1502–1514, 2009.

LEAL, R. V. P.; BORGES, P. P.; SEIDL, P. R. Potentiometric titration as an alternative technique for the determination of the iodine value in biodiesel matrix from palm oil. **Journal of ASTM International**, v. 8, n. 2, 2011.

LEE, L. et al. Filler Effect of Ionic Liquid Attached Titanium Oxide on Conducting Property of Poly(ethylene oxide)/Poly(methyl methacrylate) Composite Electrolytes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 10, p. 8010-8013, 2014.

LIAO, C-C.; CHUNG, T-W. Optimization of process conditions using response surface methodology for the microwave-assisted transesterification of Jatropha oil with KOH impregnated CaO as catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 9, n. 1, p. 2457-2464, 2013.

LI, K-X. et al. Application of Pyridinium Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst for Acid-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil. **Catalysis Letters**, v. 139, n. 3-4, p. 151-156, 2010.

LI, Y. L. et al. A novel and green synthesis of kojic acid derivatives in ionic liquid [bmim]BF<sub>4</sub>. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 52, p. 7147-7150, 2013.

- LI et al., Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, p. 396-406, 2014.
- LIMA, A. L. et al. Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel, **Ecl. Quím.**, v. 35, n. 4, p.101-106, 2010.
- 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.
- LIU, X. et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 697-701, 2011.
- LIU, S. et al. DENG, Y. Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed. **Catalysis Today**, v. 200, p. 41- 48, 2013.
- LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GÉRARD, J-F., Nanostructuring of ionic liquids in fluorinated matrix: Influence on the mechanical properties. **Polymer**, v. 52, p. 1523-1531, 2011.
- LOBANA, T. S.; SHARMA, R.; BAWA, G.; KHANNA, S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-An overview. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 977-1055, 2009.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- LONGO, Z. et al. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. **Fuel**, v. 130, p. 19-24, 2014.
- LUO, H. et al. Biodiesel production using alkaline ionic liquid and adopted as lubricity additive for low-sulfur diesel fuel. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 337-341, 2013.
- MA, C.; JIANG, Q.;ZHANG, R. Synthesis and characterization of a linked, stacked organotin compound of 2-mercapto-6-nitrobenzothiazolyl diphenyltin chloride with 2-ethoxyl-6-nitrobenzothiazole, **Can. J. Chem.**, v. 81, p. 825-831, 2003.
- MAN, Z. et al. Brønsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil. **Industrial Crops and Products**, vol. 41, p. 144-149, 2012.
- MANIKANDAN, R. et al. Synthesis, spectral characterization and crystal structure of Ni(II) pyridoxal thiosemicarbazone complexes and their recyclable catalytic application in the nitroaldol (Henry) reaction in ionic liquid media. **Polyhedron**, v. 81, p. 619-627, 2014.
- MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.
- MATON, C.; VOS, N. D.; STEVENS, C. V., Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, p. 5963-5977, 2013.
- MATTOS, T. do B. Modelos Não Lineares e suas Aplicações. 2013. 59 f. **Monografia** (Especialização) - Curso de Curso de Estatística, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

MAYRAND-PROVENCHER, L. et al. Pyridinium-based protic ionic liquids as electrolytes for RuO<sub>2</sub> electrochemical capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 5114-5121, 2010.

MEDEIROS, G. A. et al. D. Enzimas e Líquidos Iônicos: uma combinação promissora para um Biodiesel Limpo. **Rev. Virtual Quim.**, v. 5, n. 1, p. 74-94, 2013.

MENNE, S. et al. Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 31, p. 39-41, 2013.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C.; DA SILVA, J. P. V.; FERREIRA, D. A. C.; MENDONÇA, D. R. Desenvolvimento de catalisadores de estanho (IV) para produção de biodiesel. Edição Jun./Julho, **BiodieselBR**, 2011.

MESQUITA, B. A. AS MULHERES AGROEXTRATIVISTAS DO BABAÇU: a pobreza a serviço da preservação do meio ambiente. **Rev. Pol. Públ.**, v. 12, n. 1, p. 53-61, 2008.

MISHRA, S. et al. Effect of native bactéria *Sinomonas flava* 1C and *Acidithiobacillus ferro oxidans* on desulphurization of Megahalaya coal and its combustion. **Fuel**, v. 117, p. 415-421, 2014.

MONIRUZZAMANA, M. et al. **Biochem. Engineering J.**, v. 48, p. 295-314, 2010.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S; AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas. **Eclética Química**, v. 34, n. 4, 2009.

NAJAFI, M.; KHAFILZADEH, M. A.; KARIMI-MALEH, H. A new strategy for determination of bisphenol A in the presence of Sudan I using a ZnO/CNTs/ionic liquid paste electrode in food samples. **Food Chemistry**, v. 158, p. 125-131, 2014.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENG PANICH, S.; HUNSON, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 263-271, 2013.

OHNO, H. **Electrochemical aspects of ionic liquids**. Wiley: Hoboken, N.J., 2011.

OLIVEIRA, J. F. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2581-2584, 2010.

PA<sup>^</sup>RVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. Catalysis in Ionic Liquids. **Chem. Rev.** v. 107, p. 2615-2665, 2007.

PAZDERSKI, L. et al. Structural correlations for <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR coordination shifts in Au(III), Pd(II) and Pt(II) chloride complexes with lutidines and collidine. **Magn. Reson. Chem.**, v. 48, n. 6, p.417-426, 2010.

PEREIRA, M. C. Análise da Sustentabilidade do Uso de Óleo Vegetal como Combustível. 2014. 271 f.. **Tese**. (Doutorado em Desenvolvimento Sustentável), Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

PERIC, B. et al. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 108, p. 418-425, 2014.

PETERS, C. Grain-Size Effects in Nanoscaled Electrolyte and Cathode Thin Films for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). **Schriftendes Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik**: Universität Karlsruhe (TH), 2008.

PNPB, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 5 dez. 2015.

**Projeção da demanda de energia elétrica** - NOTA TÉCNICA DEA 22/12. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/> Acesso em: 20 de jun. 2016.

REN, Y.; WANG, M.; CHEN, X.; YUE, B.; HE, H. Heterogeneous catalysis of polyoxometalate based organic-inorganic hybrids. **Materials**, v. 8, p. 1545-1567, 2015.

RAMOS A. L. P.; BRUGNAGO, R. J.; DA SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCHA, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 46-54, 2015.

SANTOS, J. R. de J. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e Misturas Binárias. 2008. 117 f. **Tese** (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SHELDRIK, G. M. Programa de computador: SHELXS-2013 and SHELXL-2013, programs for the solution and refinement of crystal structures. **University of Göttingen**: Göttingen, Germany, 2013.

SHI, J. et al. A novel electrolysis cell for CO<sub>2</sub> reduction to CO in ionic liquid/organic solvent electrolyte. **Journal Of Power Sources**, v. 259, p. 50-53, 2014.

SHOJAEI, S. et al. A new correlation for estimating thermal conductivity of pure ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 354, p. 199-206, 2013.

SILVERSTAIN, R. WEBSTER, F. X. KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrofotométrico de Compostos Orgânicos**, Rio de Janeiro, LTC, 2010.

SMITH, A. J.; KALMAN, E. D.; GILBERT, Z. W.; TONKS, A. ZnCl<sub>2</sub> capture promotes ethylene polymerization by a salicylaldehyde Ni complex bearing a pendent 2,2'-bipyridine group. **Organometallics**, v. 35, n. 15, p. 2429-2432, 2016.

SIRAJUDDIN, M.; TARIQ, M.; ALI, S. Organotin (IV) carboxylates as an effective catalyst for the conversion of corn oil into biodiesel. **Journal of organometallic chemistry**, v. 779, p. 30-38, 2015.

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

TANAMATI, A. A. C. et al. Parâmetros físico-químicos e quantificação de ácidos graxos cis-trans no óleo de soja e mandioca palito, submetido à fritura descontínua. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 32, n. 4, p. 427-434, 2010.

TAO, L. et al. Application of Choline Chloride-xZnCl<sub>2</sub> Ionic Liquids for Preparation of Biodiesel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.18, n. 2, p. 322-327, 2010.

TAVARES, M. H. A. Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação. 2010. 84 f. **Dissertação** (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2010.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, v. 29, n. 2, p. 338, 2006.

TREMBLAY, J.; NGUYEN, N. L.; ROCHEFORT, D. Hydrogen absorption by a palladium electrode from a protic ionic liquid at temperatures exceeding 100 °C. **Electrochemistry Communications**, v. 34, p. 102-104, 2013.

TORIMOTO, T. et al. New frontiers in materials science opened by ionic liquids. **Advanced Materials**, v. 22, n. 11, p.1196-1221, 2012.

UZUN, B. B. et al. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, p. 347-351, 2012.

VANEGAS, L. H.; CYSNEIROS, F. J. A. Assessment of diagnostic procedures in symmetrical non linear regression models. *Computational Statistics & Data Analysis*, **Elsevier**, v. 54, n. 4, p. 1002-1016, 2010.

VARELA, L. M. et al. Solvation of molecular cosolvents and inorganic salts in ionic liquids: A review of molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 178-188, 2015.

VATANI, H.; YAZDI, A. S. Preparation of na ionic liquid-mediated carbon nanotube-poly(dimethylsiloxane) fiber by sol-gel technique for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine samples using head-space solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v.11, n. 4, p. 969-977, 2014.

VAZ, P. H. P. de M. et al. Análise da competitividade da mamona e da soja para produção de biodiesel no nordeste do brasil. **Rev. de Economia Agrícola**, São Paulo, v. 57, n. 1 p. 35-48, jan./junho, 2010.

VEGA, E.; LASTRA, E.; GAMASA, E. P. Asymmetric transfer hydrogenation of ketones catalyzed by enantiopure Osmium(II) pybox complexes. **Inorg. Chem.**, v. 52, n. 10, p. 6193-6198, 2013.

VELIC`KOVIC´, A. V. et al. Application of the full factorial design to optimization of base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 104, p. 433-442, 2013.

VILA, J. et al. O. Liquid-solid-liquid phase transition hysteresis loops in the ionic conductivity of tem imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 320, p. 1-10, 2012.

VISHAL, M.; SATNAM, S.; AMJAD, A. Biodiesel from mutton fatusing KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. **Renew. Energy**, v. 36, p. 2253-2258, 2011.

WANG, H. Z. et al. Tribological Performance and Lubrication Mechanism of Alkylimidazolium Dialkyl Phosphates Ionic Liquids as Lubricants for  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ti}_3\text{SiC}_2$  Contacts. **Journal of Nanomaterials**, 2014.

WASSERSHEID, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Wiley-VCH, Weinheim, 2<sup>a</sup> Ed. v. 1, 2008.

WASSERSCHIED, P.; STARK, A. **Handbook of Green Chemistry: Ionic Liquids**, v. 6, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

WU, Q. et al. Synthesis and characterization of novel Brønsted acidic ionic liquids. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 27, n. 10, p. 2027-2031, 2007a.

WU, Q. et al. Transesterification of Cottonseed Oil Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p.7955-7960, 2007b.

WU, Q. et al. Bifunctional temperature-sensitive amphiphilic acidic ionic liquids for preparation of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 200, p. 74-79, 2013.

WU, Z. et al. Brønsted Acidic Ionic Liquid Modified Magnetic Nanoparticle: An Efficient and Green Catalyst for Biodiesel Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 8, p. 3040-3046, 2014.

XIAO, L. et al. Protic ionic liquids: A highly efficient catalyst for synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 6, p. 1-6, 2014.

XU, L. et al. Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst and its application for biodiesel production by esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 10, n. 7, p.746-755, 2008.

YAN, F. et al. Fe–Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil. **Renewable Energy**, v. 36, n. 7, p. 2026-2031, 2011.

YANFEI, H. et al. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Brønsted-Type Ionic Liquid Acid Catalysts. **Chem. Eng. Technol.**, v. 36, n. 9, p.1559-1567, 2013.

YASSIN, F. A. et al. Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, n. 1, p. 103-111, 2015.

YUAN et al. Asymmetric catalytic Mannich-type reaction of hydrazones with difluoroenoxy silanes using imidazoline-anchored phosphine ligand–zinc(II) complexes **Org. Biomol. Chem.**, v. 10, p. 2509, 2010.

ZANIN, F. G. et al. A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: A green process. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 126-130, 2013.

ZHANG, Q-G; WEI, Y. Study on properties of ionic liquid based on  $\text{ZnCl}_2$  with. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 40, p. 640-644, 2008.

ZHANG, R. C.; HONG, S. M.; KOO, C. M. Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polyamide 6 with Melamine Polyphosphate and Ionic Liquid Surfactant-Treated Montmorillonite. **Inc. J. Appl. Polym. Sci.** v. 131, p. 40648, 2014.



ZHOU, X. S. et al. Novel Brønsted-acidic ionic liquids based on benzothiazolium cations as catalysts for esterification reaction. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 76, n. 12, p.1607-1615, 2011.

ZHOU, S. et al. Biodiesel preparation from transesterification of glycerol trioleate catalyzed by basic ionic liquids. **Chinese Chemical Letters**, v. 23, p. 379-382, 2012.

ZHU, X. et al. Theoretical illustration on the catalytic effect of alanine methyl ester nitrate ionic liquid on the Diels–Alder reaction between cyclopentadiene and methacrylate. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 996, p. 21-27, 2012.

ZHU, Y. et al. An efficient and recyclable catalytic system comprising nano-iridium(0) and a pyridinium salt of nido-Carboranyldiphosphine for the synthesis of one-dimensional boronate esters via hydroboration reaction. **Organometallic**, v. 31, n. 7, p. 2589-2596, 2012.



## APÊNDICE A – Difração de Raio X do p-toluenosulfonato de piridínio

**Tabela 1.** Dados do Cristal e refinamento da estrutura para mo\_ultyptso3\_0m.

Código de Identificação	shelx
Fórmula Empírica	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> S
Massa Molecular	251,29
Temperatura	133(2) K
Comprimento	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Orthorhombic
Grupo espacial	P2(1)2(1)2(1)
Dimensão da célula unitária	a = 5,8633(2) Å     α = 90°. b = 8,8814(3)     β = 90°. c = 22,6510(6) Å     γ = 90°.
Volume	1179,54(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidade(calculada)	1.415 Mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção	0.270 mm <sup>-1</sup>
Tamanho do Cristal	0.20 x 0.14 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Alcance de θ para coleta de dados (°)	1.80 to 26.44°.
Índice <i>hkl</i>	-7<=h<=7, -11<=k<=10, - 8<=l<=28
Reflexões coletadas	8900
Reflexões Independentes	2430 [R(int) = 0,0178]
Completude para o θ = 26,44°	99,4 %
Correção de Absorção	Semi-empirical from equivalents
Transmissão máx./min.	0,7454 and 0,7124
Método do Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados/restrições/parâmetros	2430 / 0 / 155
GOF em F <sup>2</sup> , S	1,066
Índice Final R [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0,0244, wR2 = 0,0622
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0254, wR2 = 0,0629
Absolute structure parameter	-0,03(6)
Largest diff. peak and hole	0,270 and -0,274 e.Å <sup>-3</sup>
Final R indices [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0,0244, wR2 = 0,0622

**Tabela 2.** Parâmetros do Deslocamento Anisotrópico ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for mo\_ulityptso3\_0m. O fator expoente do deslocamento anisotrópico tem a forma:  $-2 \sum [h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(5)	19(1)	31(1)	27(1)	6(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	22(1)	23(1)	22(1)	2(1)	3(1)	6(1)
N(1)	21(1)	29(1)	17(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
C(8)	30(1)	16(1)	23(1)	2(1)	-5(1)	1(1)
S(1)	20(1)	14(1)	18(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(1)	19(1)	16(1)	18(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(6)	19(1)	22(1)	28(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(4)	25(1)	26(1)	21(1)	5(1)	1(1)	-5(1)
C(7)	34(1)	43(1)	25(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)
C(3)	29(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	5(1)	4(1)
O(2)	29(1)	18(1)	20(1)	4(1)	5(1)	2(1)
O(3)	21(1)	21(1)	27(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
O(1)	33(1)	16(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	7(1)
C(10)	22(1)	28(1)	26(1)	4(1)	2(1)	-4(1)
C(11)	35(1)	16(1)	26(1)	1(1)	-6(1)	2(1)
C(12)	26(1)	26(1)	19(1)	-4(1)	-1(1)	9(1)
C(9)	25(1)	24(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	9(1)

**Tabela 3.** Ligações de Hidrogênios para mo\_ulityptso3\_0m [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

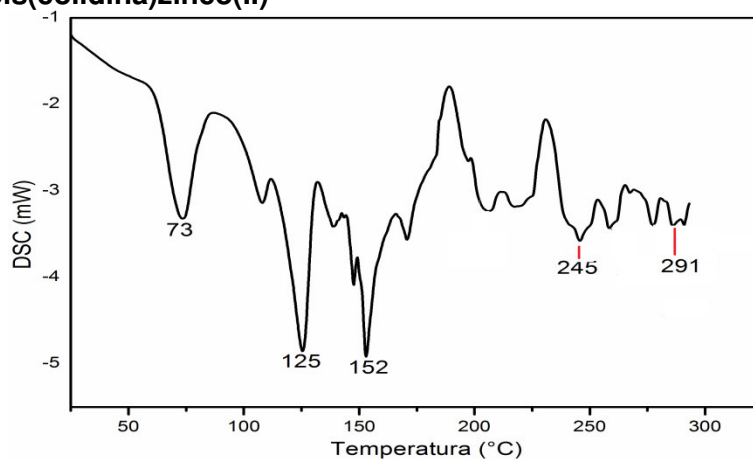
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ (DHA)
N(1)-H(1)...O(2)#1	0.86	1.90	2.7183(17)	158.6

Transformação Simétricas utilizado para gerar átomos equivalentes:

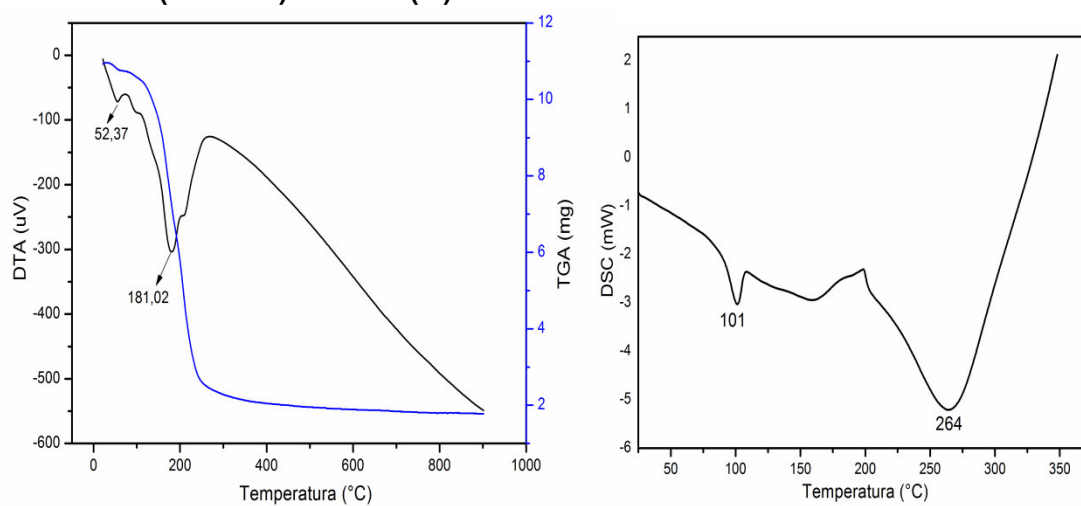
#1  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$

## APÊNDICE B – Análise Termogravimétricas (TG/DTA e DSC)

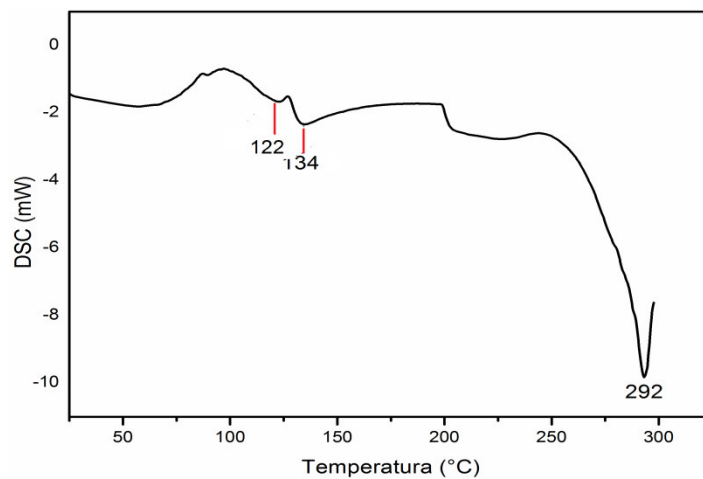
## I. Clorobis(colidina)zinco(II)



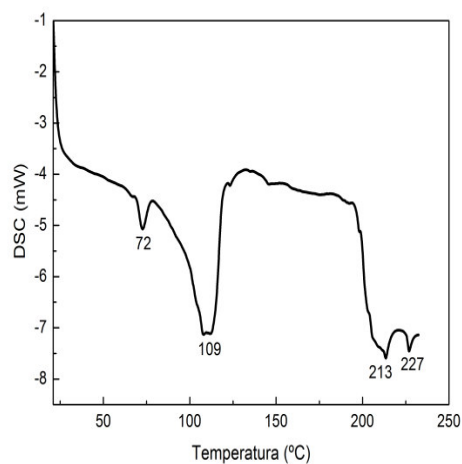
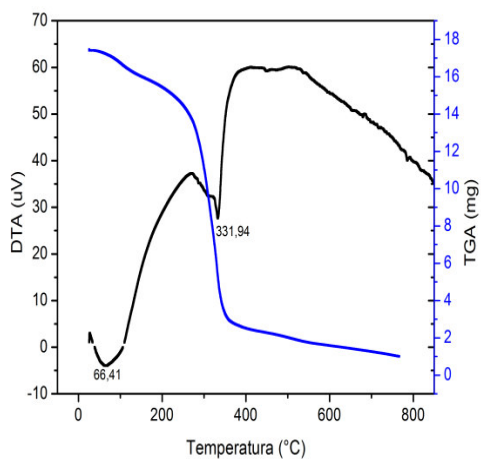
## II. Cloro(colidina)alumínio(III)



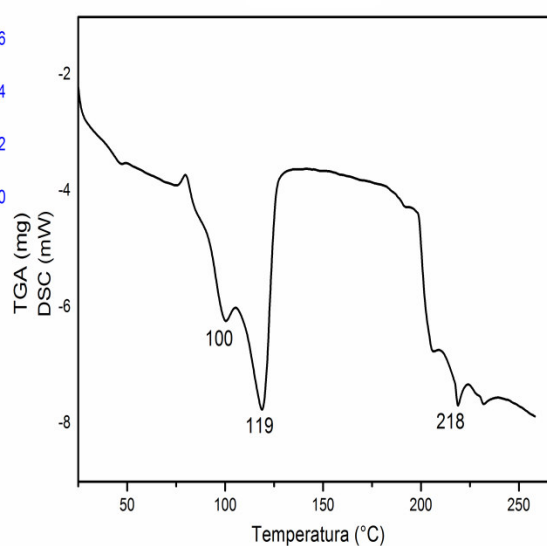
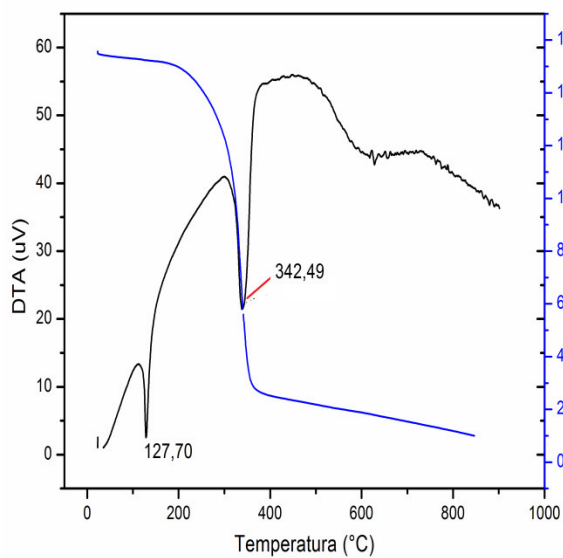
## III. Clorobis(piridina)estanho(II) diidratado



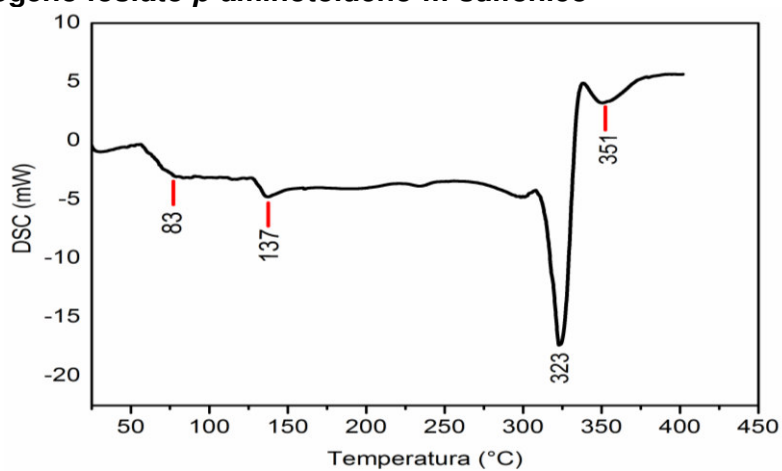
#### IV. *p*-toluenosulfonato de piridínio



#### V. *p*-toluenosulfonato de colidina



#### VI. diidrogeno fosfato *p*-aminotolueno-*m*-sulfônico



**Resumo 1:**

✚ Síntese de líquido iônico de cloro estânico de piridino e seu uso como catalisador para obtenção de biodiesel a partir do óleo de babaçu. 53º Congresso Brasileiro de Química – CBQ, 2013, Rio de Janeiro.

**Resumo 2:**

✚ Síntese de biodiesel a partir do óleo de babaçu (*orbignya martiniana*) utilizando líquido iônico de cloro aluminato de piridino e cloro férrico de piridino. 53º Congresso Brasileiro de Química – CBQ, 2013, Rio de Janeiro.

**Resumo 3:**

✚ Obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando o líquido iônico p-toluenosulfonato de colidina. 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

**Resumo 4:**

✚ Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de babaçu utilizando o líquido iônico trifluoroacetato de piridínio, 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

**Resumo 5:**

✚ Obtenção de biodiesel a partir da reação de transesterificação utilizando líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio, 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2015.

**Resumo 6:**

✚ Obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja utilizando líquido iônico [tpy+znc12-] como catalisador, 10º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2015.

**Resumo 7:**

✚ Obtenção de Biodiesel a partir do óleo de babaçu utilizando o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio, 39º Congresso da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2016.

**Resumo 8:**

- ✚ Biodiesel Evaluation of quality using as parameter the viscosity measurement, 39º Congresso da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2016.

**Resumo 9:**

- ✚ “Obtenção de Biodiesel a partir da Reação de Transesterificação utilizando Líquido Iônico p-Toluenosulfonato de Piridínio”, 10º Congresso Internacional de Bionergia, 2015.

**Resumo 10:**

- ✚ “Obtenção de Biodiesel a partir do óleo de soja utilizando Líquido Iônico [TPy<sup>+</sup>ZnCl<sub>2</sub>] como catalisador”, 10º Congresso Internacional de Bionergia, 2015.

**Resumo 6:**

- ✚ Produção de Biodiesel a partir do óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e óleo de soja (*Glycine max*) utilizando Líquidos iônicos como catalisadores, I Workshop de Biotecnologia do Maranhão, 2016.

**Resumo 7:**

- ✚ Síntese e aplicação do catalisador li py-fecl<sub>3</sub> na reação de transesterificação do óleo de babaçu, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, ENBEQ 2016 - XVI Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química, 2016.
- ✚ Artigo científico submetido como primeira autora em Revista B4 (Revista GEINTEC Gestão, Inovação e Tecnologia) intitulado “**Prospecção para obtenção de Biodiesel empregando óleo de babaçu (*Orbigynia martiniana*) e de óleo de soja (*Glycine max*) utilizando Líquido Iônico como catalisador**” foi submetido, revisado, no momento esperando o aceite da publicação.
- ✚ Está em fase de Publicação o livro em que a discente é autora de três capítulos referente a classificação Qualis CL2=1 x B4 (Editoras universitárias e afins) de acordo com os critérios de classificação Qualis na área de Biotecnologia (2016) intitulado “Biocombustíveis de Babaçu, Editora EDUFMA, aprovado no Edital FAPEMA EDITAL N°. 021 / 2015 – APUB LIVROS.



## Outras publicações

---

- ✚ **Artigo 1:** O Artigo “Avaliação Fitoquímica e Determinação de Minerais em amostras de *Hibiscus sabdariffa* (Vinagreira)” de autoria de Nélio Martins Freitas, Angela Maria Correa Mouzinho Santos e Lucy Rose Maria Oliveira Moreira foi aceito para publicação na revista Caderno de Pesquisa, da Pró-Reitoria e Pós-graduação da UFMA, referente ao volume 20, número 2 de 2013. A revista é multidisciplinar e possui qualis B4.
- ✚ **Artigo 2:** O Artigo “Avaliação da Composição Química da Hortaliça Couve-flor (*Brassica oleracea* L.) comercializada em São Luís – MA” de autoria de Maria Helena Araújo Costa, Angela Maria Correa Mouzinho Santos, Marisa Cristina Aranha Batista, Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira foi publicado na Revista Florence, Ano 4, nº 02, 2013, ISSN 2177-8030 - Qualis CAPES B5.
- ✚ **Artigo 3:** O Artigo “Avaliar a composição química da casca da laranja (*Citrus sinensis*) obtida em feira de São Luís – MA” de autoria de João Setúbal Chaves Júnior, Angela Maria Correa Mouzinho Santos, Marisa Cristina Aranha Batista, Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira foi publicado na Revista Florence, Ano 4, nº 01, ISSN 2177-8035 - Qualis CAPES B5.
- ✚ **Artigo 4:** O Artigo “Determinação química e fitoquímica dos constituintes do abacateiro (*Persea americana* Mill) determination of chemical constituents and phytochemistry avocado (*Persea americana* Mill) de autoria de Adriana Araújo Santos, Heliana Marinho Trindade Santana, Angela Maria Correa Mouzinho Santos, Marisa Cristina Aranha Batista, Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira foi publicado na Revista Florence, Ano 4, nº 1, 2014, ISSN 2177-8030 - Qualis CAPES B5.
- ✚ **Artigo 5:** O Artigo “Avaliar a composição química do mesocarpo de babaçu (*Orbignya oleifera*) in natura no Município Raposa-MA de autoria de Kiara Janda Ferreira Sudre, Angela Maria Correa Mouzinho Santos, Lucy Rose de Maria Oliveira Moreira foi publicado na Revista Eclética Química, v. 39, p. 216-226, 2014, Qualis CAPES C.
- ✚ **Resumo 1:** Influência da temperatura na atividade catalítica do hidróxido de bário empregado na síntese do biodiesel metílico de babaçu, 64ª Reunião Anual da SBPC, São Luís, 2012.

✚ **Resumo 2:** Produção e otimização de biodiesel metílico do óleo de babaçu para reações de transesterificação, 9º Congresso Internacional de Bioenergia, São Paulo, 2014.

✚ **Resumo 3:** Avaliação Fitoquímica e Determinação de Minerais em amostras de *Hibiscus sabdariffa* (Vinagreira) de autoria de Mirtes Castelo Branco Rocha, Nélio Martins Freitas, Angela Maria Correa Mouzinho Santos, Heliana Trindade Marinho Santana, Luis Fernando Ramos Ferreira e Lucy Rose Maria Oliveira Moreira, 8º Farmaflorence, São Luís, 2015.