



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

WENDEL SILVA ARAÚJO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE BABAÇU VIA ROTA ETÍLICA UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO
p-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.**

São Luís - MA

2016

WENDEL SILVA ARAÚJO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO
ÓLEO DE BABAÇU VIA ROTA ETÍLICA UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO
p-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Monografia
apresentada à Coordenação do Curso de Química Industrial
da Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do
título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Hilton Costa Louzeiro.

Co-orientadora: M.Sc. Angela Maria Correa
Mouzinho Santos.

São Luís - MA

2016

Araújo, Wendel Silva

Obtenção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de babaçu via rota etílica utilizando o líquido iônico *p*-Toluenosulfonato de Piridínio/ Wendel Silva Araújo. – São Luís, 2016.

99f.

Orientador: Hilton Costa Louzeiro

Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Maranhão, Curso de Química Industrial, 2016.

1. Óleo de babaçu 2. Líquido iônico 3. Biodiesel

CDU 662.756.3

WENDEL SILVA ARAÚJO

**OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
BABAÇU VIA ROTA ETÍLICA UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO p-
TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Monografia,
apresentada à Coordenação do Curso de Química Industrial da
Universidade Federal do Maranhão, para a obtenção do Título
de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em: / /

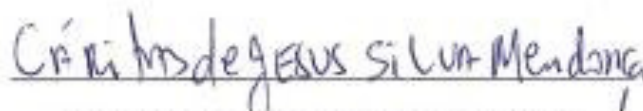
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Hilton Costa Louzeiro (Orientador)

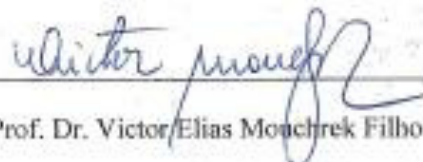
Coordenação de Ciências Naturais – Pinheiro

Centro de Ciências, Humanas, Naturais, Saúde e Tecnologia - CCHNST



Prof. Dra. Cáritys de Jesus Silva Mendonça

Programa de Pós-Graduação Energia e Ambiente - UFMA



Prof. Dr. Victor Elias Mouchrek Filho

Departamento de Tecnologia Química – UFMA

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à meu pai(José Santos Araújo (falecido)), mãe (Lenir de Jesus da Silva Araújo) e aos meus irmãos e irmãs (José Mário Cruz Araújo, José de ArimatéiaMelonio, Maria do Socorro Berta Santos, William Santos Araújo, Wellington Santos Araújo, Eliane Silva Araújo dos Santos, Werther Wolff Silva Araújo, Wândala Araújo da Silva e José Wilson Santos Almeida) por todo apoio necessário para essa conquista, palavras essas que jamais vão conseguir expressar a minha gratidão por todo esse apoio.

Agradeço a todos, de todo coração.

AGRADECIMENTOS

Minha perspectiva de vida é ministrada pela autoridade regente que estar acima de tudo e de todos; DEUS. Logo o meu primeiro agradecimento dar-se para este magnífico ser que muito me ajudou em horas de tropeços e determinadas barreiras que estavam à minha frente, seguido de Ns^a. Senhora, São Gabriel Arcanjo, St^a Rita de Cássia que motivaram com suas preces intercedendo-me junto ao pai celeste para que eu não desanimasse ou desistisse no meio do caminho.

Agradeço à minha família em geral (pais, irmãos, tios, primos, sobrinhos, demais parentes e agregados). Em especial a Lunna“sonho”, Emilly“bonita” e José Alfredo “paizinho” (sobrinhos),Antônia “mãe neném”, Francisca “mãe Chiquinha”,Maria “mãe Cotinha”, Marta “mãe Marta” eRaimundo“pai Mundico”(tias e tio paterno).

Tenho profundo agradecimento também aos docentes que sempre, auxiliaram-me nas tarefas árduas da graduação. Tem meu agradecimento em especial o meu orientador Hilton Louzeiro por ter a devida paciência comigo e aceitar trabalharmos juntos, no qual sempre estive disposto guiando-me de maneira correta em meu Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), juntamente com minha co-orientadoraAngelaSantos em quem tive a enorme satisfação de poder trabalhar,onde,em minha entrada no laboratório Núcleo de Combustível Catálise e Ambiental (NCCA) acolheu-me de braços abertos, incentivando-me na pesquisa sobre líquidos iônicos. Agradeço também aos professores: Fernando Silva, Ulisses Nascimento, Victor Filho, Herbert Marques; estendendo-se também as professoras: Jethânia Furtado e Cáritas Mendonça.

Agradeço imensamente aos meus amigos e colegas que estavam sempre dispostos a ajudar-me em momentos difíceis e que agora fazem parte de minha vida acadêmica por me acompanharem nesta longa jornada; em especial: Josilma Borges, Camila Cantanhede, Fernando Carvalho, Bruna Pamieli, Adenilse Carvalho e Angelo Fausto,tenham as minhas mais sinceras gratidões. Aos meus inesquecíveis irmãos e irmãs do NCCA, em especial a JonnyErick “brother”, Tâmara Pires, Neurene da Cruz,Sergiane, Jeferson, Mayara Campos, Sonaly, Sandro e aos demais que também estiveram comigo nesta jornada. Me lembrarei dos momentos agradáveis que passamos juntos para todo o sempre. Muito obrigado a todos.

Para ser forte na vida, não necessariamente tenha-se
que ser bruto, mas sim flexível (O autor).

RESUMO

As pesquisas realizadas sobre sínteses de biodiesel evoluem cada dia, devido preocupações a respeito de impactos causados ao meio ambiente, onde gases nocivos como CO₂ lançados à atmosfera correspondem a um dos impactos gerados. Logo, o uso de matéria-prima renovável como: gorduras de origem vegetal ou animal apresentam amplo potencial, viabilizando a produção de biodiesel através de processos limpos e eficientes. Este trabalho teve como objetivo, a obtenção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de babaçu via rota etílica utilizando o Líquido Iônico (LI) p-toluenosulfonato de piridínio [Py⁺p-TSA⁻]. A princípio fez-se análise físico-química do óleo de babaçu; a seguir, realizou-se síntese e caracterização do LI onde, na síntese, utilizou-se piridina e ácido p-toluenosulfônico; a caracterização foi realizada pelas técnicas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H) e por último, sintetizou-se e caracterizou-se o Biodiesel Etílico de Babaçu (BEB); sendo que na síntese, utilizou-se o óleo de babaçu comercial refinado, etanol e LI; a caracterização foi realizada pelas técnicas: Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC), FTIR utilizando a pastilha de KBr e planejamento fatorial pelo programa statistic 10.0. No resultado das características físico-químicas do óleo de babaçu, observou-se que as análises estavam dentro da faixa estabelecida pelas normas “*American Oil Chemist’s Society*” (AOCS) e “*American Society for Testing and Materials*” (ASTM). Logo, o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio demonstrou boa atividade catalítica na reação de transesterificação do BEB, atribuído a sua forte acidez de Bronsted, estrutura e estabilidade. A conversão de ésteres etílicos apresentou resultado acentuado acima de 80%.

Palavras-chave: Óleo de Babaçu, Líquido Iônico e Biodiesel.

ABSTRACT

The research on biodiesel synthesis evolves each day, due to concerns about its impact on the environment, where harmful gases like CO₂ are released to the atmosphere, corresponding to one of the impacts generated. Therefore, the use of renewable raw materials, such as vegetable oils or animal fats, have broad potential, enabling the production of biodiesel through clean and efficient processes. This study aimed to obtain biodiesel from the transesterification of babassu oil via the ethanol route using the ionic liquid (IL) pyridinium p-toluenesulfonate [Py+p-TSA-]. At first, the physico-chemical analysis of babassu oil was performed. Next, the synthesis and characterization of the IL. In the synthesis, pyridine and p-toluenesulfonic acid were used. The characterization was carried out by absorption spectroscopy techniques in the Infrared Region with Fourier Transform (ATR-FTIR) and Nuclear Proton Magnetic Resonance (1H NMR) Spectroscopy. At last, the babassu biodiesel obtained by the ethanol route (BEB) was synthesized and characterized. In its synthesis, commercial refined babassu oil, ethanol and the IL were used. The characterization was carried out by the techniques: Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID), FTIR using KBr tablet and factorial design by 10.0 statistic program. In the result of the physico-chemical characteristics of babassu oil, it was observed that the analyzes were within the range established by the standards of American Oil Chemist's Society (AOCS) and American Society for Testing and Materials' (ASTM). Thus, the ionic liquid pyridinium p-toluenesulfonate showed good catalytic activity in the transesterification reaction of BEB, attributed to its strong Bronsted acidity, structure and stability. The conversion of fatty esters showed a high yield result 80%.

Keywords: Babassu oil, Ionic Liquid and Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Cátions e ânions utilizados nos mais diferentes tipos de sínteses realizados em Líquidos Iônicos.....	32
Figura 2 -	Mecanismo de transesterificação via catálise homogênea ácida (rota convencional).....	40
Figura 3 -	Reação de síntese do líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio.....	65
Figura 4 -	Espectro de ATR-FTIR do ácido de Bronsted, p-Toluenossulfônico e piridina [Py ⁺ p-TSA ⁻].....	66
Figura 5 -	Espectro de ATR-FTIR do líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio[Py ⁺ p-TSA ⁻].....	67
Figura 6 -	Espectro de RMN ¹ H do líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio [Py ⁺ p-TSA ⁻].....	68
Figura 7 -	Cromatoplaça do biodiesel etílico de babaçu empregando o líquido iônico-p-toluenosulfonato de piridínio.....	70
Figura 8 -	Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu empregando o LI p-toluenosulfonato de piridínio.....	71
Figura 9 -	Espectro de FTIR do biodiesel etílico de babaçu empregando o LI p-toluenosulfonato de piridínio[Py ⁺ p-TSA ⁻].....	73
Figura 10 -	Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial 2 ³ que avalia os efeitos das interações e de cada variável estudada sobre a conversão.....	75
Figura 11 -	Gráfico de probabilidade normal de resíduos gerados na transesterificação de ésteres etílico utilizando o líquido iônico [Py ⁺ p-TSA ⁻].....	77
Figura 12 -	Gráfico cúbico das interações temperatura, razão molar e catalisador.....	78
Figura 13 -	Gráfico de contorno da interação: temperatura e catalisador, do biodiesel etílico de babaçu.....	79
Figura 14 -	Gráfico de contorno da interação: razão molar e temperatura, do biodiesel etílico de babaçu.....	80
Figura 15 -	Gráfico de contorno da interação: catalisador e razão molar, do biodiesel etílico de babaçu.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Análises físico-químicas dos ácidos graxos do óleo de babaçu.....	25
Tabela 2 -	Análises químicas dos ácidos graxos do óleo de babaçu.....	26
Tabela 3 -	Relação dos países com os respectivos teores de ésteres.....	44
Tabela 4 -	Parâmetros para biodiesel estabelecidas pela norma ANP.....	45
Tabela 5 -	Parâmetros referentes à norma AOCS e ASTM.....	49
Tabela 6 -	Condições cromatográficas do CG-DIC.....	59
Tabela 7 -	Planejamento fatorial completo 2 ³ com três pontos centrais para o Biodiesel Etílico de Babaçu (BEB).....	62
Tabela 8 -	Matriz do planejamento experimental aplicado.....	63
Tabela 9 -	Análise físico-química do óleo de babaçu (<i>Attaleaspp</i>) de acordo com as normas: “ <i>American OilChemist’sSociety</i> ” (AOCS) e “ <i>American Society for TestingandMaterials</i> ” (ASTM).....	64
Tabela 10 -	Análise do teor de ésteres, rendimento e medida de viscosidade cinemática do Biodiesel Etílico de Babaçu (BEB).....	69
Tabela 11 -	Ésteres transesterificados provenientes dos Ácidos Graxos Livres (AGL) sintetizados em laboratório.....	72
Tabela 12 -	Análise de variância (AVOVA) da estimativa de efeitos padronizados para atividade de produção de ésteres etílico.....	76
Tabela 13 -	Resultados da produção do biodiesel etílico de babaçu em laboratório.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

% AGL	Percentagem de Ácidos Graxos Livres
ABNT/ONS 34	Associação Brasileira de Normas Técnicas/ Organismo de Normalização Setorial de Petróleo
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	American Oil Chemist's Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando um acessório de Reflectância Total Atenuada
BEB	Biodiesel Etílico de Babaçu
CCF	Cromatografia de Camada Fina
CG-DIC	Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chamas
CEN	Comité Européen de Normalisation
CO	Monóxido de carbon
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CDCl₃	Clorofórmio Deuterado
EEAG	Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos – Biodiesel produzido utilizando etanol
GIT	Grupo de Trabalho Interministerial
IA	Índice de Acidez
II	Índice de Iodo
IP	Índice de Peróxido
ISO	International Organization for Standardization
IR	Infravermelho
LI	Líquido Iônico
MME	Ministério de Minas e Energia
PÓS	Programa Óleo Sustentável
Py+p-TSA	p-toluenosulfonato de piridínio
p-TSA	ácido p-Toluenosulfônico

RMN ¹H	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton
RTIL's	Room Temperature Ionic Líquids (Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente)
SCCO₂	Dióxido de carbono super crítico
TMS	Tetrameilsilano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Geral	19
2.2	Específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Babaçu	20
3.1.1	Óleo de Babaçu.....	21
3.1.2	Composição Físico-Química e Química do Óleo de Babaçu	22
3.2	Líquidos Iônicos (LIs)	24
3.2.1	Definição de Líquidos Iônicos.....	25
3.2.2	Histórico dos Líquidos Iônicos.....	28
3.2.3	Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos	29
3.2.4	Aplicação dos Líquidos Iônicos	31
3.3	Aplicação de Líquidos Iônicos em Reação de Transesterificação	32
3.4	Catálises	33
3.4.1	Catálise Heterogênea na Produção de Biodiesel	33
3.4.2	Catálise Homogênea na Produção de Biodiesel	35
3.5	Biodiesel	36
3.5.1	Produção de Biodiesel no Mundo.....	38
3.5.2	Produção de Biodiesel no Brasil.....	39
3.6	Planejamento Experimental	43
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
4.1	Análises Físico-Químicas do Óleo de Babaçu (<i>Attaleaspp</i>)	44
4.1.1	Índice de Acidez (I. A.) - AOCS Cd3d-63	45
4.1.2	Índice de Iodo (I. I.) – AOCS 2.205	46
4.1.3	Índice de Peróxido (I. P.) – AOCS Cd8b-90	47
4.1.4	Teor de Umidade - AOCS Ca2c-25.....	47
4.1.5	Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL) - AOCS G3-53	48
4.2	Preparação do Líquido Iônico de Piridínio com Ácido de Bronsted por Troca Iônica	49
4.2.1	Síntese do p-toluenosulfonato de Piridínio.....	49

4.3	Caracterização do Líquido Iônico p-toluenosulfonato de Piridínio.....	50
4.3.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)	50
4.3.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H)	50
4.4	Transesterificação do Óleo de Babaçu com o Líquido Iônico e Aquecimento por Condução Térmica	51
4.5	Caracterização Físico-Química do Biodiesel Etílico de Babaçu	52
4.5.1	Determinação da Massa Específica	53
4.5.2	Determinação da Viscosidade Cinemática	53
4.5.3	Cromatografia de Camada Fina (CCF) e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC).....	54
4.5.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	55
4.6	Planejamento de Experimentos na Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu.....	56
4.6.1	Triagem de Variáveis na Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu	57
4.6.2	Otimização da Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu.....	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	Análises Físico-Químicas do Óleo de Babaçu (<i>Attalea</i> spp.).....	59
5.2	Síntese do Líquido Iônico p-Toluenosulfonato de piridínio.....	61
5.2.1	Análise Espectroscópica de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) do Ácido p-Toluenossulfônico e Piridina (reagentes) e do Líquido Iônico p-toluenosulfonato de piridínio (produto)	61
5.2.2	Análise Espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹ H) do Líquido Iônico p-toluenosulfonato de piridínio	64
5.3	Análises do Biodiesel Etílico de Babaçu.....	65
5.3.1	Análises Cromatográficas: Em Camada Fina (CCF) e Gasosa com Detector de Ionização de Chamas (CG-DIC) do Biodiesel Etílico de Babaçu.....	67
5.3.2	Análise Espectroscópica de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando a pastilha de Brometo de Potássio (KBr) para o Biodiesel Etílico de Babaçu.....	70
5.4	Dados estatísticos do planejamento fatorial completo 2³.....	71
5.4.1	Diagrama de Pareto	71
5.4.2	ANOVA.....	72

5.4.3	Desvio Padrão.....	73
5.4.4	Análise dos Dados no Gráfico Cúbico	74
5.4.5	Superfície de Contorno do Biodiesel Etílico de Babaçu	76
6	CONCLUSÃO	81
7	TRABALHOS FUTUROS.....	83
8	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no planeta tem sua origem no petróleo e derivados, um exemplo é o combustível diesel; sendo de origem fóssil este combustível tem seu uso limitado devido seus gases nocivos serem lançados à atmosfera, como exemplo o CO₂ (SANTOS e PINTO, 2009), logo tais desvantagens estimulam novas buscas por fontes renováveis que ofereçam maior estabilidade ambiental (AMAI, 2010), onde essa estabilidade oferece conceito aprovado apenas com uso de matérias-primas viáveis ao meio ambiente, sendo que oleaginosas e catalisadores podem oferecer tais requisitos de viabilidade ambiental.

Os catalisadores oferecem algumas vantagens como, agilidade nos processos reacionais. O uso de catalisadores homogêneos em síntese orgânicas dá sua tecnologia interessante, onde estes estão na mesma fase que os reagentes da síntese, interagindo melhor, para obter amplo rendimento de reação em condições mais brandas (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012), sendo que apesar de eficientes apresentam como inconvenientes: a impossibilidade de reutilização do catalisador e formação de emulsões (GAMA; SAN GIL; LACHTER, 2010) devido a presença de água no processo, etc. (FAUZI; AMIN, 2012).

Problemas como emulsão, gerada a partir de catalisadores homogêneos, necessitam do processo de lavagem, para retiradas da formação de sabão na reação. Visando esses problemas, pesquisadores buscavam alternativas para minimizá-los, porém, mantendo as mesmas eficiências, logo os Líquidos Iônicos (LIs) entram em cena, a fim de manter características dos catalisadores homogêneos, sendo que, estes são constituídos por um cátion orgânico e um ânion comumente inorgânico, cujo ponto de fusão é menor que 100°C, onde apresentam estrutura molecular-iônica, baixa toxicidade e não serem inflamáveis (CANCIAM, 2012).

O termo “líquido iônico” foi denominado para distinguir fluidos iônicos de temperaturas mais baixas daqueles de altas temperaturas (MENDES, 2013). Estes sais apresentam pressão de vapor desprezível, estabilidade química e térmica (FAUZIN e AMIN, 2012), entre outras propriedades como: ampla eficiência eletroquímica, elevada condutividade e forte poder de dissolução (LIANG; XIAO; QI, 2013), sendo tais características de grande importância nos LIs demonstrando sua abrangência não apenas

como substituinte de solventes orgânicos, reagentes ou mesmo como catalisadores em sínteses orgânicas (VASCONCELOS e PIZZUTI, 2012).

Observa-se que a aplicação de LIs tem ganhado notável espaço na química analítica, especialmente em eletro-analítica como eletrólito suporte ou como modificadores de sensores e na química orgânica também são amplamente utilizados (BRONDANI et al., 2010), podendo também ser utilizados nas mais diversas áreas, como por exemplo na química orgânica, onde vem sendo estudado na produção de biodiesel devido despertar interesse no processo de sínteses, principalmente pela satisfatória atividade catalítica (FAN et al., 2013).

Os LIs possuem características como: elevada densidade e baixa pressão de vapor que facilitam o processo de isolamento dos compostos orgânicos que são normalmente pouco solúveis no meio (FRANZOI et al., 2011). Tais vantagens são aplicadas na síntese de biodiesel, onde este pode ser sintetizado a partir de matérias-primas renováveis, substituindo parcialmente ou totalmente o diesel de petróleo em motores de ciclo diesel (GAMA, SAN GIL; LACHTER et al., 2010).

O biodiesel é quimicamente uma mistura de ésteres metílicos e etílicos a partir de ácidos graxos de cadeias longas é produzido com recursos biológicos cujo componente possui baixa toxicidade (LEUNG; WU; LEUNG, 2010) através da reação de transesterificação de ácidos graxos livres mediante o uso de um catalisador, básico ou ácido, tanto heterogêneo quanto homogêneo (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009 e CORDEIRO et al., 2011), onde um éster é transformado em outro éster através de um catalisador, a fim de acelerar esta conversão, através do ataque eletrofílico do hidrogênio do ácido na carbonila (MOURA et al., 2007 e GERIS et al., 2007), formando um carbocátion onde este sendo atacado por um nucleófilo forma um composto intermediário tetraédrico contribuindo no aumento de seu rendimento (WEGNER, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Obter de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de babaçu via rota etílica utilizando o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio.

2.2 Específicos

- ✓ Determinar as características físico-químicas do óleo de babaçu, empregando as normas “American OilChemists’society” (AOCS) e “American Society for TestingandMaterials” (ASTM).
- ✓ Preparar o catalisador Líquido Iônico (LI) empregando piridina com ácido de Bronsted (ácido p-Toluenosulfônico).
- ✓ Caracterizar o LI pelas técnicas deEspectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H) e Espectroscopiade Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR).
- ✓ Caracterizar o produto (BEB) utilizando as técnicas: Viscosidade Cinemática, FTIR e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC).
- ✓ Estudar e otimizar as condições reacionais de transesterificação do óleo de babaçu na presença do LI p-toluenosulfonato de piridínio pelo planejamento Estatístico e Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Babaçu

O termo babaçu é de origem indígena que significa “coco grande”, conhecida comercialmente tanto a palmeira como seus produtos (coco e amêndoa); a princípio os índios usavam as folhas das palmeiras para construir de forma artesanal “cofus” para armazenar e transportar alimentos, tapetes e esteiras muito antes da chegada dos colonizadores (FERREIRA, 2014), sendo a palmeira de gênero *Orbignyaphalatera Mart* (Família Arecaceae) conhecida popularmente e encontrada no Maranhão em grande quantidade, principalmente na “Região dos Cocais” (SOUZA et al., 2011)

Também conhecida como: palha-branca, aguaçu, coco-de-macaco, guaguaçu, coco-pindoba, baguaçu, coco-de-palmeira entre outros termos populares (de OLIVEIRA; ALEXANDRE; MAHMOUD, 2013.). A palmeira de babaçu chega a possuir seis ou mais cachos por planta, sustentados por um pêndulo de 70 a 90 centímetros de comprimento, com cachos, que variam entre 240 a 720 frutos; de características lenhosos, ovais alongados, possuindo, uma polpa fibrosa-farinacea que atinge de 5 a 15cm de comprimento por 3 a 8 cm de diâmetro (e SILVA, 2011).

As palmeiras de babaçu (*Attalea spp*) onde o gênero *Orbignya* também era incluso, encontram-se em grande quantidade nas regiões nordeste do Brasil com *Attalea Vitrivir*, porém, vem crescendo em zonas densas no sudeste do país; (NEVES et al., 2013) de origem brasileira, provavelmente seu berço, seja as regiões: norte, nordeste e centro-oeste; sendo nordeste, predominante na produção de amêndoas e em maior área ocupada com cocais (NETO 2012).

O fruto do babaçu é composto por: epicarpo (camada mais externa e bastante rija), mesocarpo (com 0,5 a 1 cm e rico em amido), endocarpo rijo (de 2 a 3 cm) e amêndoas (de 3 a 4 por fruto, com 2,5 a 6 cm de comprimento e 1 a 2cm de largura) (e SILVA, 2011), sendo produto principal a amêndoa, onde o óleo pode ser extraído de maneira caseira pelas quebradeiras de coco ou por indústrias locais de esmagamento (produtoras de óleo cru) para fabricação de sabão, glicerina e óleo comestível, onde mais tarde foi transformado em margarina (BIODIESEL BR, 2014).

Assim que surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável e zelo pelos recursos naturais, então, a economia brasileira voltou acolhendo as expectativas econômica, ambientais e sociais do babaçu (FERREIRA, 2014). Atualmente no Brasil encontram-se vários babaçuais espalhados ao sul da bacia da Amazônia, porém, o estado do Maranhão, Piauí e Tocantins, possuem as maiores extensões em concentração de babaçus(BIODIESEL BR, 2014).

Ainda, não se tem potencialmente estudos sobre a floresta do babaçu, pois cada autor, procura interpretar de maneira particular a forma mais convincente de se expressar, demonstrando em um panorama um valor aproximado da área coberta, produtividade e densidade dos babaçuais (e SILVA, 2011), devido a este problema para se avaliar de maneira mais sustentável o estágio de economia do babaçu deve-se conhecer as ocorrências de sua exploração e comércios atuais (FERREIRA, 2014).

3.1.1 Óleo de Babaçu

O óleo de babaçu é rico em ácido láurico com concentração acima de 40% e suas gorduras láuricas são viáveis para indústria devido seus baixos ponto de fusão e apresentarem boa definição a resistênciade oxidação não enzimática; ao contrário de outras gorduras saturadas (e SILVA, 2011), as amêndoas ou sementes são obtidas após quebra manual dos frutos lenhosos, transformados empiricamente em óleo para consumo familiar, ou são vendidos para fábricas de extração industrial (SOUZA et al., 2011)

O óleo é extraído a partir das amêndoas para vários fins; essas amêndoas correspondem de 6 a 8% do peso do coco podendo pesar de 3 a 4g, contendo cerca de 6 a 68% de óleo, podendo alcançar até 72% sob condições favoráveis ao desenvolvimento da palmeira (NETO, 2012).Segundo os autores NOGUEIRA, 2002 e MEIRELES, 2003; a amêndoa possui aproximadamente 66% de óleo, com ciclo de máximo de eficiência de 7anos, na colheita de 12 meses e rendimento de 0.1-0.3 (tonelada óleo/ha) (PAIVA, 2010).

A preocupação com o uso de fontes não renováveis trouxe o babaçu de volta ao cenário regional como um potencial à alternativa da produção de biocombustível substituindo o diesel do petróleo (FERREIRA, 2014) onde estudos comprovam desenvolvimento tecnológico na extração do babaçu principalmente na parte de melhores rendimentos; o óleo nas amêndoas (de OLIVEIRA; ALEXANDRE; MAHMOUD, 2013).

3.1.2 Composição Físico-Química e Química do Óleo de Babaçu

Na Tabela 1 estar descrito os valores referentes às propriedades físico-química do óleo de babaçu, são de extrema importância, principalmente quando usados em sínteses orgânicas, afim de orientar o procedimento e manuseio de forma correta, sendo que alguns pontos requerem principal atenção como exemplo: o índice de acidez e índice de saponificação; principalmente se for usado em síntese de biodiesel com catalisadores homogêneos convencionais: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) pois estes catalisadores são higroscópicos, quer dizer que eles tem afinidade com água, facilitando a formação de emulsões e impurezas, no qual estes problemas gerados tendem a interferir no rendimento do produto final (biodiesel).

Tabela 1 - Análises Físico-Químicas dos ácidos graxos do óleo de babaçu

Parâmetros Físico-Químicos	Limites
Massa específica, 40 ⁰ C/25 ⁰ C (g/cm ³)	0,911-0,914
Acidez do Óleo de babaçu – bruto (%)	5,0
Acidez do Óleo de babaçu – refinado (%)	0,3
Índice de saponificação (%)	245-256
Material insaponificável, g/100g (%)	1,2
Índice de iodo (wijs)	10-18
Índice de peróxido, meq/kg	10
Índice de refração à 40 ⁰ C	1,450
Acidez (%)	0,89
Impurezas (máx.)	0,5
Umidade / voláteis (%)	Traços
Ponto de fusão (°C)	24
Cor	1,3 -vermelho/ 20,0 – amarelo
Densidade à 25 ⁰ C (g/cm ³)	0,915

Fonte: CARRAZZA; ÁVILAR; SILVA, 2012.

O Brasil possui aproximadamente 150 milhões de hectares em produção de óleos vegetais, onde culturas como: milho, mamona, soja, babaçu, etc., podem ser utilizados para consumo próprio ou para produção de biodiesel, onde o óleo de babaçu em sua composição possui elevado ácido láurico, facilitando a transesterificação, devido estes ácidos serem compostos de cadeias curtas que interagem com maior eficácia com o catalisador (LIMA et al., 2007), sendo que, o coco bruto apresenta em sua composição química, ácidos majoritários como: ácidos láurico (40,8%), mirístico (20,3%) e palmítico (12,3%), em que a maioria são ácidos saturados conferindo maior resistência a oxidação contribuindo para esta matéria prima ser utilizada em síntese de biodiesel. (daSILVA, 2013).

Segundo Gunstone (2004) e colaboradores, o coco bruto e o babaçu de fato possuem o ácido láurico como topo da escala de seus ácidos, onde o coco bruto possui respectivo valor de 44-51% e o babaçu com 44-45%; ácidos: mirístico (coco: 13-18%; babaçu: 15-16%) e palmítico (coco: 7,5-11%; babaçu: 5,8-8,5%).

Na Tabela 2, estão os ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, sendo que, o ácido láurico é apontado como majoritário seguido do ácido mirístico, que por sua vez apresenta o segundo maior teor de ácido graxo (PAIVA, 2010).

Tabela 2 - Análise Química dos ácidos graxos do óleo de babaçu

Ácidos graxos	(%)
Ácido cáprico	6,3
Ácido caprílico	6,8
Ácido láurico	41
Ácido mirístico	16,2
Ácido palmítico	9,4
Ácido esteárico	3,4
Ácido oléico	14,2
Ácido linoléico	2,5
Ácido saturado	83,3
Ácido insaturado	16,7

Fonte: CARRAZZA; ÁVILAR; SILVA, 2012.

3.2 Líquidos Iônicos (LIs)

Devido a razões econômicas e ambientais, emergiu na sociedade preocupação a respeito dos impactos causados por transformações químicas no meio ambiente, e esta crescente preocupação, levou à conscientização para o desenvolvimento de processos nos quais obedecem aos critérios de sustentabilidade (ALVIM, 2013), logo metodologias ecologicamente corretas são de grande interesse no cenário mundial; neste

sentido o uso de LIs no meio reacional tornou-se uma alternativa atrativa afim de substituir os solventes orgânicos (ACT, 2014), minimizando impactos gerado ao meio ambiente, devido sua baixa toxicidade, serem recicláveis e pressão de vapor desprezível abaixo de sua temperatura de decomposição.

Os LIs também têm sido estudados como possíveis fluidos de transferência de calor devido a sua alta capacidade e boa condutividade térmica (FRANÇA et al., 2014) sendo que na “Química Verde” uma das principais estratégias utilizadas consiste na utilização de solventes recicláveis e menos tóxicos em substituição aos convencionais, que geralmente são voláteis e inflamáveis e por isso respondem por grande parte das emissões de efluentes líquidos e gasosos nocivos ao ambiente. (LIMA, 2011).

Alguns solventes alternativos são classificados como “verdes”, alguns exemplos: água, solventes fluorados, dióxido de carbono supercrítico (SCCO₂) e líquidos iônicos; onde estes conseguem transformar-se em sistemas bifásicos possibilitando a recuperação do solvente com o baixo consumo de energia, separação do produto e a diminuição de impactos ao ambiente no decorrer do processo (LIMA, 2011).

3.2.1 Definição de Líquidos Iônicos

LIs ou sais fundidos, são geralmente definidos como sais de cátions orgânicos e ânions inorgânicos, sendo líquidos na temperatura ambiente, mas existem compostos cujo ponto de fusão varia até 100°C que também são considerados LIs, logo a denominação mais exata é que líquidos iônicos são os que apresentam estrutura iônico-molecular (THIELE, 2010), mas em relação à sua temperatura há duas versões; sendo que, os chineses estabeleceram aos líquidos iônicos temperatura de 25° C e os americanos estabeleceram que os líquidos iônicos são aqueles cujo ponto de fusão estão abaixo de 100° C além de serem utilizados como substitutos de compostos orgânicos por estes serem voláteis (FAUZIN e AMIN, 2012).

LIs ou sais orgânicos como são também chamados, denomina-se substâncias eletrolíticas líquidas que são bastante usadas na área de físico-química (MEDEIROS et

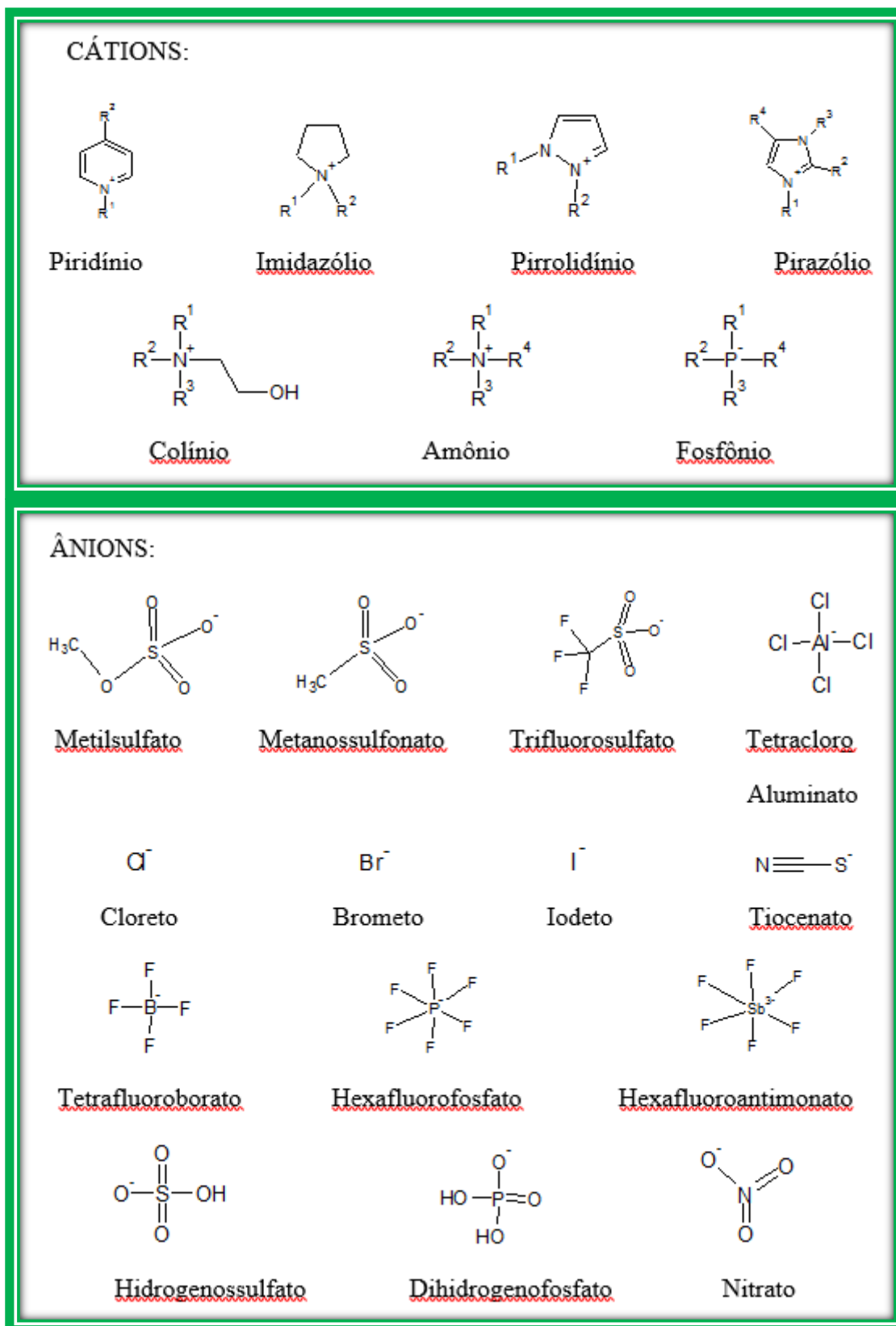
al., 2013). Segundo Welton(2004), estes sais por serem líquido à baixa temperatura (< 100 °C) epossuírem em sua estrutura, ânions e cátions; observa-se que já foram usados também como solventes e catalisadores para reações orgânicas (De SOUZA et al., 2012).

A respeito de sua composição pode-se afirmar de um modo geral que os LIs são constituídos por cátions orgânicos e ânions poliatômicos conforme a Figura 1, sendo bastante assimétricos e volumosos ligados por fortes atrações mais frágeis que os líquidos iônicos convencionais (BERNAL et al., 2011), sendo estes constituído por cátions orgânico relativamente grande que pertencem à classe dos sais orgânicos e possuem também ânions orgânicos ou inorgânicos menores, esta assimetria na sua composição química faz com que a energia reticular do sal seja reduzida, impedindo a formação de uma estrutura cristalina ordenada (CANCIAM, 2012).

Esta assimetria combinada; ânion, com carga deslocalizada, acaba promovendo uma interação eletrostática entre eles tornando-a mais fraca, levando a um baixo ponto de fusão (CÂNDIDO, 2012), porém segundo Corrêa (2009) sua natureza líquida é devida à fraca interação entre os íons volumosos; os mais comuns apresentam um cátion orgânico (íons amônio, dialquilimidazólio e alquilpiridínio) e um ânion inorgânico (haletos, PF₆, BF₄...) (VASCONCELOS e PIZZUTI, 2012).

Devidos LIs, serem constituídos apenas por íons, suas propriedades são bastante diferentes dos solventes moleculares convencionais, entre as quais podemos citar estabilidade térmica e química(CÂNDIDO, 2012).

Figura 1 -Cátions e ânions utilizados nos mais diferentes tipos de sínteses realizados em líquidos iônicos.



Fonte: Adaptado de FAUZI e AMIN, 2012.

Segundo Dupont alguns LIs apresentam estruturas supramoleculares auto-organizadas tridimensionalmente. A literatura tende a comparar as propriedades desses compostos aos solventes orgânicos polares clássicos, no entanto, é possível haver regiões polares e apolares nas estruturas supramoleculares dos LIs (SANTOS, 2012).

3.2.2 Histórico dos Líquidos Iônicos

Muito antes do descobrimento dos LIs em temperatura ambiente (RoomTemperatureIonicLiquids–RTIL's), os sais fundidos só poderiam ser obtidos através de temperaturas muito altas, logo, não possuíam grandes aplicações, além de muito corrosivos era inviável para a produção (CÂNDIDO, 2012).

Por muito tempo, inúmeras reações químicas eram realizadas com solventes moleculares, logo após, surgiram os solventes orgânicos compostos apenas por íons, com força de interação interiônica muito fraca, energia de retículo cristalino muito fraco, assim como o ponto de fusão e pressão de vapor (FRANZOI, 2011), sendo que um dos primeiros LIs sintetizados foi o nitrato de etilamônio $\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ um sal com baixo ponto de fusão em temperatura ambiente (12°C) no ano 1914 por Paul Waldem, sendo disputado com a identidade do descobridor, a data de descoberta do “primeiro” LI que foi relatado por S. Gabriele e J. Weiner em 1888, (RECURSOS EDUCATIVOS, 2015).

Até o século XIX, o único meio líquido no qual as reações químicas sofreram foi à solubilidade em água tais meios foi que determinou as possíveis transformações; mais tarde, outros solventes surgem como: amônia líquida, fluidos supercríticos ou compostos perfluorados que podem introduzir novos processos de fabricação e melhorar as já existentes (BERNAL, 2011).

No ano de 1951, HURLEY e colaboradores, desenvolveram sais com íons cloretoalumínio para eletrodeposição no alumínio a baixas temperaturas, mas durante as décadas de 70 e 80 estes líquidos foram estudados majoritariamente para aplicações eletroquímicas (SOROMELHO, 2011), logo, estes compostos foram chamados de sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente, ou simplesmente líquidos iônicos, devido

seus íons, embora se atraiam, ainda sim são relativamente grandes e de "encaixe" difícil, além de terem cargas deslocalizada. (THIELE, 2010).

Constantemente químicos tem se esforçado para que estes sais não se tornem apenas populares como meios de reação, desenvolvimento e extração em pesquisas, mas sim, obtenham títulos de “solventes verdes”; cujo são considerados como fonte alternativa para compostos orgânicos voláteis (COV) no domínio de sínteses orgânicas (YUE et al., 2011).

3.2.3 Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos

As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos podem ser mudadas, alterando a estrutura dos cátions e ânions. As propriedades mais importantes desses compostos que os tornam atrativos são:

- ✓ **Baixa pressão de vapor:** Uma grande diferença destes solventes para os solventes orgânicos, é que os líquidos iônicos possuem uma pressão de vapor desprezível abaixo de sua temperatura de decomposição. Esta é a razão principal porque eles são considerados “solventes verdes” (BERNAL et al., 2011);

- ✓ **Estabilidade térmica:** A estabilidade térmica está limitada pela força do átomo de carbono e hidrogênio, respectivamente. A natureza das ligações, contendo cátions orgânicos, restringe as temperaturas de estabilidade superiores a pirólise. Na maioria dos casos, a decomposição ocorre com perda de massa e volatilização dos fragmentos dos componentes (VASCONCELOS, PIZZUTI, 2012);

- ✓ **Solubilidade:** Os líquidos iônicos podem ser adaptados para serem miscíveis com água o com certos solventes orgânicos, e muitos possuem a capacidade de dissolver uma ampla gama de ácidos inorgânicos e orgânicos. Isto é importante para a

dissolução de combinações de reagentes para uma mesma fase. A hidrofiliabilidade e a hidrofobicidade dependem de modo significativo da estrutura dos cátions e ânions (MEDEIROS, 2013);

- ✓ **Estabilidade eletroquímica:** Muitas vezes estes solventes possuem amplos potenciais eletroquímicos, obtendo razoavelmente boa condutividade elétrica. Em geral, as condutividades mais elevadas são encontradas para líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio(SILVA et al., 2013);

- ✓ **Inflamabilidade:** Os líquidos iônicos são seguros, porque não são voláteis e logo, não inflamáveis à temperatura ambiente ou superior (SOUZA, 2011);

- ✓ **Propriedades catalíticas:** As propriedades catalíticas em síntese orgânica e inorgânica têm sido amplamente descritas e muitos esforços têm sido realizados para compreensão da origem dos efeitos dos líquidos iônicos em catálise (CANCIAM, 2012).

O uso de LIs tem sido utilizado nas várias áreas da química onde tem progredido consideravelmente. Além de suas propriedades físico-químicas, seu uso também, se dar devido vantagens como: as taxas de reação, seletividade e rendimento. Sua volatilidade não é colocada em uso em muitos processos químicos, devido sua pressão de vapor ser baixa o que garante uma exposição auxiliar aos solventes convencionais, pode-se otimizar suas características para uma determinada aplicação alternando a natureza do cátion/ânion (RECURSOS EDUCATIVOS, 2015).

Possui facilidade de reciclagem podendo este ser utilizados diversas vezes no mesmo processo, onde separação de fases e destilação dos compostos voláteis da mistura com o líquido iônico é bem prático (GALGANO, 2012).

É importante ressaltar que o uso dos LIs permite em seu processo maior rendimento, onde a tendência mundial da utilização destes materiais demonstra quanto são viáveis, por oferecerem vantagens atrativas tanto econômica, quanto ambiental;

devido sua utilização promover uma produção mais limpa ao meio ambiente; maximizando a melhoria dos compostos nas sínteses, onde em escala industrial obtenha-se resultados significativos e elevados para o mercado consumidor (ACT, 2014).

Os LIs possuem baixa interação de Coulomb entre os íons, o que limita a formação de pares de íons necessários para a volatilização destes, portanto, tem uma pressão de vapor muito baixa (BERNAL, 2011), porém, apresenta como inconveniente elevado custo desses solventes comparados com solventes convencionais, limitando assim sua utilização, apesar das possibilidades avançadas de reciclagem com seu uso (RECURSOS EDUCATIVOS, 2015).

3.2.4 Aplicação dos Líquidos Iônicos

Os LIs tem sido utilizado e aplicado numa variedade de processos industriais progredindo desde a sua descoberta inicial (FAUZI e AMIN, 2012) possuindo um amplo espectro de aplicações, podendo ser usado como: lubrificantes, em cromatografia como fase estacionária e cristais líquidos entre tantas outras. São notórios substitutos dos solventes orgânicos voláteis, conhecidos como solventes "verdes" devido serem recicláveis e apresentar pressão de vapor desprezível abaixo de sua temperatura de decomposição. Segundo Alvim (2013),este também utilizou sais orgânicos como: tensoativos, catalisadores ácidos nas reações orgânicas e co-solventes em reações enzimáticas.

Na área eletroquímica, são usados como eletrólitos em diversas tecnologias, por exemplo, em baterias secundárias, células fotoelétricas e de combustíveis, capacitores elétricos de dupla camada e outros dispositivos eletroquímicos (CANCIAM, 2012), devido sua estabilidade eletroquímica são explorados na realização de dispositivos de armazenamento de energia de alta segurança, sem esgotar sua energia e densidade de potência, revelando boa compatibilidade e alto desempenho com uma grande variedade de ânodos e cátodos (MORENO, 2014).

Os LIs estão sendo estudados como possíveis fluidos de transferência de calor devido sua alta capacidade de boa condutividade térmica e combinação de nano materiais, logo cria-se certa expectativa devido à alta valorização de suas propriedades termo física e calor volumétrico (FRANÇA et al., 2014).

DEGUSSA utiliza os LIs como aditivos na fabricação de pinturas novas, a fim de melhorar as propriedades do revestimento, aparência e secagem, sendo que os LIs permitem redução no uso de solventes orgânicos voláteis (BERNAL et al., 2011), induzindo do ponto de vista químico na extração líquido-líquido, observar-se que são materiais promissores para este desenvolvimento, pois através de estudos a respeito de sua estrutura e conhecimentos de suas propriedades pode se desenvolver materiais que sejam ajustáveis às condições de trabalho e as necessidades requeridas (CASSOL, 2007).

Conhecidos inicialmente como sais fundidos, os líquidos iônicos ganham destaque por serem rotas verdes para sínteses de biodiesel, devido suas propriedades catalíticas para diversas reações; pode-se também utilizar diferentes tipos de LIs como catalisadores através da reação de transesterificação para a síntese de biodiesel, que surge como alternativa limpa, biodegradável e renovável para substituir o diesel combustível (SOUZA, 2011), a fim de maximizar a sustentabilidade.

3.3 Aplicação de Líquidos Iônicos em Reação de Transesterificação

Os LIs têm sido amplamente aceito como uma nova química verde, que é capaz de revolucionar os processos químicos, devido à suas propriedades interessantes. O assunto criou bastante interesse tanto no meio acadêmico como nas indústrias químicas. Wu, (2011) e colaboradores, relataram o uso de vários LIs como catalisadores na transesterificação particularmente os que apresentam caráter ácido: 1- (4-sulfônico) propilpiridínio hidrogenossulfato $[\text{HSO}_3^- \text{PPyr}] [\text{HSO}_4]$, 1- (4-sulfônico) butilpiridinahidrogenossulfato $[\text{HSO}_3^- \text{BPyr}] [\text{HSO}_4]$, 1- (4-sulfônico) propil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato $[\text{HSO}_3^- \text{PMIm}] [\text{HSO}_4]$, 1- (4-sulfônico) butil-3-

metilimidazólio hidrogenossulfato [HSO₃-bmim] [HSO₄] e N- (4-sulfônico) propiltriethylamôniohidrogenossulfato [HSO₃-PEt₃Am] [HSO₄].

Li, (2014) e colaboradores, sintetizou o LI ácido de Bronsted [BSO₃HMIM] HSO₄-Fe₂ (SO₄)₃ e utilizou na síntese do biodiesel como catalisador, com o óleo *Camptotheca Acuminatae* metanol a temperatura de 60 °C, razão molar 5:1 e tempo de 30 min. Fan, (2013) e colaboradores utilizou um LI básico, hidróxido de choline (ChOH) na síntese do biodiesel metanol e óleo de soja a temperatura de 30-65 °C razão molar de 6:1-18:1 e tempo de 0,5-4,5h.

Neste outro trabalho, Aghabarari (2014) e colaboradores, também utilizaram o LI ácido de Bronsted 3-hexadecyl-6-sulfo-1-(4-sulfobenzil)-1H-imidazólio hidrogeno sulfato na síntese de biodiesel com óleo de *Nigella Sativa*, metanol e 5% de catalisador a uma temperatura de 60 °C e tempo reacional de 6h, onde obteve um rendimento em teor de éster de 93%.

Os LIs por terem boa atividade catalítica, são bastante utilizados na produção de biodiesel, sendo desejável sua utilização por serem catalisadores com eficiência robusta e podem reproduzir em sínteses de biodiesel em escala industrial, sendo a piridina um dos mais utilizados por estes serem conceituados pela química verde tornando-se parcialmente ou totalmente recicláveis (MUHAMMAD et al., 2015).

3.4 Catálises

3.4.1 Catálise Heterogênea na Produção de Biodiesel

A literatura ressalta que o uso frequente de catalisadores heterogêneos em processo de síntese de biodiesel se dar por este possuir baixo custo e não necessitar de processos posteriores à purificação do biodiesel (CASTILHO et al., 2009), sendo caracterizada pelo emprego de sólidos de grandes áreas superficiais. Como a catálise heterogênea está baseada em fenômenos de superfície, quanto maior a área superficial do catalisador, maior o número de sítios ativos e os catalisadores podem ser porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados e não-suportados (LOPES, 2014).

Na síntese de biodiesel existe número suficiente de catalisadores que podem atender a pré-requisitos necessários para a síntese do mesmo, como exemplo os sais e óxidos inorgânicos, zeólitas, resinas trocadoras de íons (RTI), Hidroxissais Lamelares (HSL), compostos orgânicos e Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) e Carboxilatos Lamelares (SILVEIRA, 2014).

A catálise heterogênea é utilizada na produção de biodiesel atribuído as vantagens técnicas e ambientais, pois facilita a purificação dos monoésteresalquílicos, permitindo a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes (CORDEIRO et al., 2011) também facilita o isolamento dos produtos da reação para obtenção de produtos mais puros, possibilitando reutilização do catalisador sólido. Além disto, a catálise heterogênea não é corrosiva e dispensa múltiplas etapas de lavagem do produto, o que representa menor quantidade gerado de resíduo onde sugere uma maior sustentabilidade ao processo de produção (BRUGNAGO, 2011).

Outra vantagem observada consiste em sua tecnologia interessante, pois seus processos são menos poluentes sendo manuseado de formas simples e fácil separação, tendo poucos problemas com rejeitos, pouca ou nenhuma corrosão (e SILVA, 2011), porém visando as etapas finais de purificação do biodiesel, observa-se que o catalisador heterogêneo tem a vantagem de minimizar alguns impactos como exemplo a ocorrências indesejáveis de saponificação; permitindo a redução e simplificação dos custos dos processos, diminuindo o número de operações associadas (DA SILVA, 2013).

Entretanto como desvantagem deste tipo de catalisador observa-se as seletividades reacionais, os rendimentos inferiores aos processos realizados com catálise heterogênea, devido à lixiviação, que normalmente diminui seu potencial catalítico por causa da contaminação gerada ao produto (ALVIN, 2013), vulnerabilidade à contaminação e também maior consumo de energia no seu processamento, se comparada com a energia consumida quando utilizada por catalisadores homogêneos (CASTILHO et al., 2009).

3.4.2 Catálise Homogênea na Produção de Biodiesel

Na catálise homogênea, reagentes e catalisador encontram-se na mesma fase, proporcionando melhor interação entre esses componentes, resultando em melhor rendimento de reação, permitindo que as transformações químicas sejam efetuadas de maneira controlada (estéreo e químico seletiva) em condições mais brandas (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). Em meio ácido a produção de biodiesel geralmente é mais lenta requerendo temperaturas elevadas, superiores à 100°C, sendo que, para obter altas conversões geralmente o tempo estimado é acima de 3h e as razões molares do álcool referente à quantidade de óleo são bem elevadas (PAIVA, 2010).

Na catalise ácida homogêneas, ácidos como: HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ e ácidos organosulfônicos são os mais usados dentre os ácidos de Bronsted-Lewis (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013), onde a transesterificação é catalisada por um ácido, porém este processo é mais viável quando os ésteres de glicerina possuem alto teor de ácidos graxos livres, logo o processo por catálise ácida esterifica os ácidos graxos livres e inibindo a saponificação, fazendo com que o rendimento da reação aumente, facilitando a separação e purificação das fases, sendo ideal para a utilização de óleos e gorduras (DA SILVA, 2013; BENEVIDES, 2011). Algumas vantagens podem ser observadas por exemplo, a rota ácida permite o uso de óleos e gorduras, baixa suscetibilidade à presença de ácidos graxos livres e favorecimento simultâneo nas reações de esterificação e transesterificação (E SANTOS, 2013)

Quando a quantidade de ácidos graxos livres para a síntese de biodiesel é baixa utiliza-se o processo de transesterificação via catálise alcalina, porém, o elevado teor de ácidos promove a saponificação, sendo desproporcional à eficiência do rendimento (e SILVA, 2011), neste tipo de catálise, o hidróxido de sódio e o de potássio são os catalisadores mais utilizados para produzir o biodiesel (LIMA et al., 2010).

Algumas vantagens dos catalisadores homogêneos alcalinos podem ser citadas como: a taxa de reação é cerca de 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida quando utilizado a mesma quantidade de catalisador, e as condições operacionais mais brandas tornam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores (VASCONCELOS, 2011), também possuem capacidades de total solubilização no meio reacional e a mistura intrínseca dos reagentes favorece a cinemática da reação.

Como desvantagem observa-se elevado poder corrosivo do catalisador diminuindo a vida útil dos materiais utilizados na síntese, no caso quando o catalisador for adicionado de modo imprudente (WEGNER, 2014), também a presença de água e ácido graxo livre em níveis elevados pode levar a reações indesejadas, tais como a hidrólise do éster e a saponificação, sendo que esta, além de diminuir o rendimento da transesterificação, formando emulsões onde na purificação do biodiesel, gera grande quantidade de efluentes líquidos (principalmente na etapa de lavagem do biodiesel para neutralização do catalisador) e impossibilidade de recuperação do catalisador (AMAIS, 2010).

Observando estes problemas, pesquisadores estudavam uma alternativa para diminuir tais ocorrências nas realizações das síntese então estudos apontam outros materiais alternativos que podem ser usados no intuito também de obter o biodiesel logo, estes materiais descobertos são os Líquidos Iônicos, por serem bem conceituados na “química verde” devido atenderem alguns requisitos básicos como a reciclagem do material e devido sua boa aplicação em sínteses orgânicas, no caso o biodiesel (GALGANO, 2012).

3.5 Biodiesel

O termo biodiesel refere-se a ácidos graxos cujo derivado de óleos vegetais ou gorduras animais que parcialmente ou mesmo totalmente pode substituir o óleo diesel que é de origem fóssil (de OLIVEIRA, 2010). O programa Brasileiro de Biodiesel define-o como um combustível obtido a partir das misturas de ésteres alquílicos de gorduras animais ou vegetais com o diesel; em diferentes proporções, sendo perfeitamente miscível e semelhante físico-quimicamente ao óleo diesel mineral e também pode ser misturado ou utilizado em motores de ciclo diesel em quaisquer proporções (PAIVA, 2010).

Quimicamente, biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos livres sendo que na maioria das vezes possuem cadeias alifáticas

saturadase cadeias insaturadas de cadeias longas, exemplo: ácido láurico, esteárico, oléico, palmítico (LIMA et al., 2010).

Em 1983 Rudolph Diesel publicou o artigo sobre o desenvolvimento do motor a diesel, movido com óleo vegetal como combustível (biomassa); sendo o interesse do mesmo existir mais de 100 anos (COLOMBO; BARROS, 2009), de acordo com a ONU 2011 o mesmo relatou em seu livro “Combustíveis Líquidos” que em 1900 numa exposição a Paris, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor a diesel utilizando óleo de amendoim como biodiesel, tal fato só foi bem observado por alguns espectadores mais atentos (RAMOS et al., 2011), obtendo eficiência em 26% (VIEIRA, 2011).

A demanda por combustíveis renováveis está se expandindo rapidamente por ser uma fonte alternativa renovável (GUERRA; FUCHS, 2010.), menos poluente e mais biodegradável frente ao diesel, por emitir em menor escala materiais particulados na sua combustão, compostos de enxofre e gases promissores do aquecimento global, além do elevado número de cetano que oferece melhores propriedades combustíveis (BRUGNAGO, 2011).

Podendo ser obtido a partir de diferentes processos como craqueamento, esterificação e transesterificação, onde este pode ser realizado, utilizando álcool de cadeia curta como agente transesterificante (FERREIRA, 2014), podendo ser o etanol devido possuir vantagens como: baixa toxicidade, produzido a partir de fontes renováveis (cana-de-açúcar, beterraba ou milho), os Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos (EEAG) em sua estrutura demonstram um carbono a mais, o que melhoram o número de cetano e teor calorífero do éster, onde apresentam menor emissões de CO, NO_x e patículados (WEGNER, 2014).

3.5.1 Produção de Biodiesel no Mundo

A partir de 2008 mais de 7% da matriz energética da Alemanha foi suprida por biocombustível, sendo distribuído de forma pura para redes de abastecimento de combustíveis com mais de 1700 postos, logo a Alemanha estabeleceu a canola como parte do programa para produção de biodiesel com capacidade para 1 milhão de toneladas por ano, a maior usina encontra-se em Hamburgo com capacidade de 600 litros por ano (DOMINGOS, 2010).

Quando se trata em termos de produção mundial observa-se que Brasil e Argentina possuem valores próximos de 2,76 bilhões de litros por ano e 2,79 bilhões de litros por ano, agora se tratando de consumo o EUA lidera o ranking seguido pelo Brasil (ISSUU, 2013). O país Costa Rica lidera com 20% de biocombustível no continente americano seguidos da Argentina e EUA, em terceiro lugar segue: Brasil, Chile e Equador e por último segue Paraguai com apenas 1% de biodiesel misturado ao diesel conforme mostra a Tabela 3 (UNICA, 2015).

Tabela 3 - Relação dos países com os respectivos teores de ésteres

Continentes	Teor de biodiesel no mundo				
	20 %	10 %	7-5 %	2,5 – 2,0%	1 %
América	Costa Rica	EUA	Brasil	Peru	
		Argentina	Chile	Canadá	Paraguai
			Equador	Uruguai	
Ásia e Oceania	NI	China	Fiji Malásia Tailândia	Filipinas Indonésia Coréia(sul)	Taiwan
União	NI	NI	Média de consumo de combustíveis renováveis	NI	NI
África	NI	NI	NI	NI	NI

Fonte: Adaptado a partir de ISSUU (2013) e ÚNICA (2015).

NI – Não Informado

3.5.2 Produção de Biodiesel no Brasil

A produção de biodiesel no Brasil dar-se pelas condições favoráveis do cultivo das variadas oleaginosas: clima, diversidade do solo e condição natural de cada região para a produção do biocombustível, exemplo de oleaginosas tem o babaçu, soja, algodão, pinhão-manso, dendê e mamona (ANDRADE e GALVÃO, 2014). De acordo com os dados do MME (2014) o segundo maior consumidor mundial de biodiesel é o Brasil com demanda de 2,9 milhões de m³ em 2013, estando apenas atrás dos EUA com demanda de 5,2 milhões de m³ no mesmo ano, mas em termo de produção quem lidera ainda é EUA com 5,1 milhões de m³ seguidos da Argentina com 3,6 m³ e Brasil com 3,0 m³ de biodiesel (FRANÇA, 2014).

O Programa Óleo Sustentável (PÓS), visa à reciclagem de óleos de cozinha, promovendo a conscientização e despejo correto destes óleos residuais minimizando impactos ambientais como a contaminação do solo e recursos hídricos e também redes de esgoto, sendo que posteriormente pode ser utilizado para síntese de biodiesel (WEGNER, 2014). Segundo LIMA 2007, pesquisas feitas em relação ao biodiesel remontam desde 1980, de acordo com o trabalho feito pelo prof. Expedito da UFCE, autor da patente PI – 8007957. Em termos mundiais e querosene vegetal de aviação, esta é a primeira patente (DEOLIVEIRA 2010).

A Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) N° 14/2012, em seu artigo 2º, parágrafo I, determina que biodiesel atenda à especificação contida no Regulamento Técnico n° 4/2012 (RELATÓRIO TÉCNICO ANP, 2014). Onde foi estabelecido à mistura do biodiesel do óleo vegetal ao óleo diesel mineral e autorizou a mistura de um percentual inicial de 2% de biodiesel ao óleo vegetal (B2), e a partir de 2008, a mistura de 2% passou a ser obrigatória.

A mistura de 5% (B5) estava prevista para 2013, conforme a lei do biodiesel, no entanto, a adição de 5% do biodiesel ao diesel foi antecipada para 2010 (DOMINGOS, 2010). Vale destacar que a partir de julho de 2014, por força da Medida Provisória 647/14, transformada na lei N° 13.033, de 24/09/2014, dispõe sobre novos percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel, ficando em 6% (B6) a partir de 01/07/2014, e, em 7% (B7) a partir de 01/11/2014 (FRANÇA, 2014), conforme os parâmetros são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4–Parâmetros para biodiesel estabelecidas pela norma da ANP

MÉTODO					
PROPRIEDADE	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	ASTM	ISSO
Aspecto	-	LII ⁽¹⁾	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40° C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	5453	EN ISO 20846- EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 - EN 14109 - EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771	6584 (8)	EN 14105 (8)- EN 14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	H	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
 - (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
 - (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, logo fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
 - (4) O resíduo deve ser avaliado em 100 % da amostra.
 - (5) Essas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
 - (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
 - (7) O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
 - (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.
- Fonte: adaptado de (da SILVA 2013).

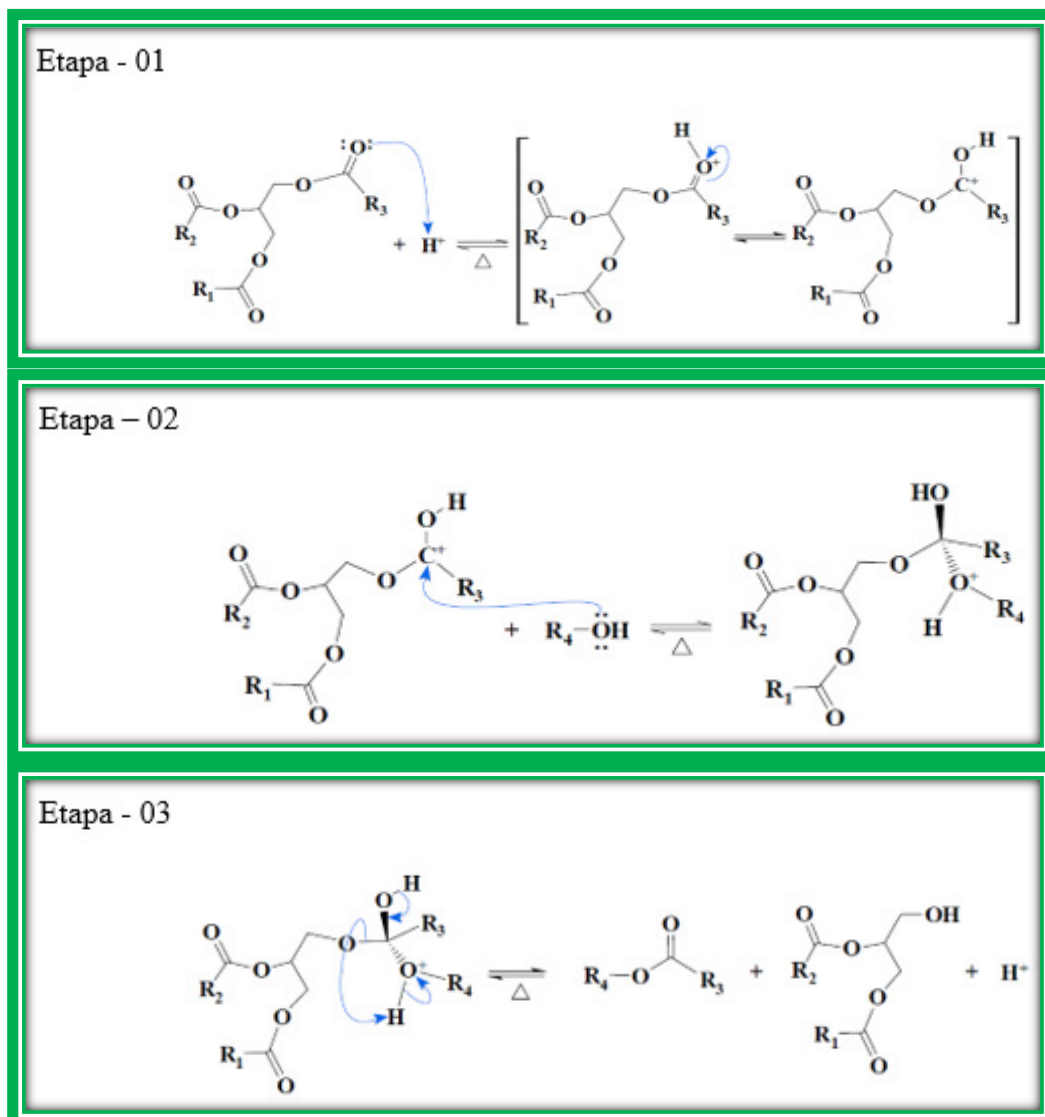
A reação de transesterificação é um método bastante utilizado na síntese de biodiesel metílico ou etílico, com óleos vegetais (babaçu, soja, etc.) na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012), processo no qual um mol de triaglicerídeo reage com três mols de álcool na presença de um catalisador, porém um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1 é utilizado para deslocar o equilíbrio a fim de maximizar a produção de ésteres graxos (SILVEIRA, 2014).

Tal reação pode ser denominada também como alcoólise; podendo conduzir uma variedade de rotas tecnológicas em que de acordo com o tipo de catalisador a ser usado, utilizando-se como base inorgânica (base de Lewis: NaOH e KOH), hidróxidos duplos lamelares, superbases, superácidos, resina de troca iônica, enzima lipolítica e ácidos minerais (PAIVA, 2010).

Na reação de transesterificação, inicialmente ocorre ativação da carbonila tornando-o suscetível ao ataque nucleofílico do álcool, posteriormente na adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intramolecular, permitindo a eliminação de diglicerídeo (grupo abandonador), e por fim a desprotonação da carbonila no novo éster formado. Monoglicerídeos e diglicerídeos também são convertidos pelo mesmo mecanismo na mistura (ésteres monoalquílicos e glicerol) (PAIVA, 2010.) conforme proposto na Figura 2.

Os ésteres de óleos vegetais são os melhores substitutos para o diesel, isentando alterações em motores movidos a diesel e dispendo de elevada capacidade de energia, além disso, óleos vegetais possuem vantagem em capturar energia solar de forma natural e por apresentar baixo teor de enxofre (AMAIS, 2010).

Figura 2-Mecanismo de transesterificação via catálise homogênea ácida (Rota Convencional).



Fonte: VASCONCELOS, 2011.

3.6 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta cujo potencial utiliza a análise em dados estatísticos facilitando uma visão econômica, onde pode-se extrair informações precisas com grande perspectiva e quantidades mínimas de experimentos. Visado esta ferramenta não só por cientistas, mas também por profissionais da área que o utilizam, ambos possuem o intuito também de melhorar experimentos a partir de dados já obtidos a partir dos mesmos, fazendo alterações adequadas das variáveis para elevar o rendimento final do produto, onde estas mudanças nas variáveis consistem em projetar o experimento de forma a satisfazer informações nos quais se quer obter no produto final (NETO, SCARMÍNIO, BRUNS, 2001).

A aplicação de métodos estatísticos para tratamento de dados químicos é também para obter o máximo possível de informações e melhores resultados analíticos (de SOUZA, 2008) com equipamentos modernos atuais que possuem softwares com capacidades de medir elevados números de variáveis de uma mesma amostra, extraindo o máximo possível de informações (LIRA, 2010).

Desde seu surgimento, muitos métodos de processamentos e análises tem se tornado possível, que antes seria impossível; um exemplo suscetível é a utilização da quimiometria na análise da região do infravermelho (de OLIVEIRA, 2008), frente aos métodos clássicos consiste no uso de dados ou também informações espectrais geradas pelas técnicas analíticas; podendo detectar diferença entre amostras, a partir de diferenças espectrais que não foram observadas visualmente (ROCHA, 2013).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A parte experimental foi realizada em duas instituições, que compreende: (1) a preparação do líquido iônico, as análises físico-químicas do óleo vegetal de babaçu, as reações de transesterificação, as análises cromatográficas e espectroscópicas na região do infravermelho, foram realizadas no Núcleo de Biodiesel, Catálise e Ambiental, situado no prédio, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, na Cidade Universitária Dom Delgado (NCCA/CCET/UFMA); (2) a caracterização do líquido iônico foi realizada pela técnica de RMN ^1H no Laboratório: Laboratório de Combustíveis e Materiais localizado na Universidade Federal da Paraíba (LACOM/UFPB).

4.1 Análises Físico-Químicas do Óleo de Babaçu (*Attalea* spp)

A análise do óleo de babaçu foi realizada de acordo com as normas internacionais do American Oil Chemist's Society - AOCS (SANTOS, 2008; DIB, 2010; ANVISA, 2006). 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 (2009) indicadas pela Resolução nº 14 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2012). Conforme nos mostra a Tabela 5.

O estudo de caracterização do biodiesel de babaçu na reação de transesterificação etílica com catalisador ácido utiliza-se parâmetros: viscosidade cinemática, acidez, teor de glicerol livre e teor de éster que dependem do processo de transesterificação e da qualidade da etapa de purificação (SILVEIRA, 2014).

Outros parâmetros como a estabilidade à oxidação, índice de iodo, resíduo de carbono e ponto de entupimento de filtro a frio, dependem da natureza do óleo de babaçu (LIMA et al., 2010). Para avaliar o desempenho catalítico do LI em reação de transesterificação com óleo de babaçu comercial industrializado refinado em proporções previamente definidas.

Tabela 5 - Parâmetros referente à norma AOCS e ASTM

Parâmetros	Métodos
Índice de Acidez (mg KOH/g)	AOCS Cd3d-63
Índice de Iodo (%)	AOCS C2.205
Índice de Peróxido (%)	AOCS Cd8b-90
Percentual dos Ácidos Graxos (%)	AOCS G3-53
Umidade (%)	AOCS Ca2c-25
Índice de Saponificação (%)	AOCS Cd3-25
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	ASTM D 445
Massa Específica a 20 °C (Kg/m ³)	AOCS To1a-64

Fonte – Autoria própria

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

Mediu-se a massa de 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 mol/L⁻¹. Em seguida, adicionou-se duas gotas de indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol/L⁻¹ até atingir a coloração rósea. O cálculo do índice de acidez baseou-se na Equação 1:

$$(1) \quad I. A. = \frac{56,1 \times V \times M \times f}{m}$$

Para:

I. A. = índice de acidez;

V = volume (ml) da solução de NaOH;

M = molaridade da solução de NaOH;

f = fator de correlação da solução de NaOH, f = 0,8;

m = massa (g) da amostra.

4.1.2 Índice de Iodo (I. I.) – AOCS 2.205

Mediu-se a massa de 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 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. O cálculo do índice de iodo baseou-se na Equação2:

$$(2) \quad \text{I. I. (\%)} = \frac{\text{MM} \times V \times M \times f}{m \times 10}$$

Para:

I. I. = índice de iodo (peso do iodo absorvido por 100,0 g da amostra);

MM = peso molecular do iodo = 126,9 g mol⁻¹;

V = V₂ – V₁;

V₂ = volume (ml) da solução do Na₂S₂O₃, usada no teste em branco;

V₁ = volume (ml) da solução do Na₂S₂O₃, usada no teste em óleo;

M = molaridade da solução de do Na₂S₂O₃;

f = fator de correlação da solução de do Na₂S₂O₃,

m = massa (g) da amostra.

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

Dissolveu-se 3,0 g da gordura em uma solução de ácido acético-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 mol/L⁻¹; usou-se solução de amido 1,0% como indicador. O cálculo do teor do índice de peróxido baseou-se na Equação 3:

$$(3) \quad \text{I. P. (\%)} = \frac{V \times M \times f \times 100}{m}$$

Para:

I. P. = índice de iodo (peso do iodo absorvido por 100,0 g da amostra);

$V = V_2 - V_1$;

V_2 = volume (ml) da solução do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usada no teste em branco;

V_1 = volume (ml) da solução do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, usada no teste em óleo;

M = molaridade da solução de do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

f = fator de correlação da solução de do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

m = massa (g) da amostra.

4.1.4 Teor de Umidade - AOCS Ca2c-25

O teor de umidade das amostras foi determinado pelo aparelho Karl Fisher Schott Titroline ®. Na titulação automática Karl Fischer volumétrica, 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 1mg 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. O cálculo do teor da umidade baseou-se na Equação 4:

$$(4) \quad U (\%) = \frac{P \times 100}{m}$$

Para:

U = teor de umidade;

P = massa (g) da umidade;

m = massa (g) da amostra.

4.1.5 Percentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL) - AOCS G3-53

Adicionou algumas gotas de óleo 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 mol L⁻¹ até produzir uma coloração rosa fraca permanente, titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, ocasionalmente foi aquecida e agitada vigorosamente até o aparecimento de uma coloração rosa fraca no álcool sobrenadante. O cálculo do teor de ácidos graxos livres baseou-se na Equação 5:

$$(5) \quad \text{A. G. L. (\%)} = \frac{V \times M \times f \times 2802}{m}$$

Para:

A.G. L. = percentagem de ácidos graxos livres na amostra;

V = volume (ml) da solução de NaOH 0,1 mol/L⁻¹, usada no teste com óleo;

M = molaridade da solução de NaOH;

f = fator de correlação da solução de NaOH;

m = massa (g) da amostra.

4.2 Preparação do Líquido Iônico de Piridínio com Ácido de Bronsted por Troca Iônica

O líquido iônico utilizado como catalisador no presente trabalho foi preparado a partir da metodologia Zhiying Duang *et al* (2006) e Kai-Xin Li *et al* (2010) empregando piridina (J.T.Baker; 99,98%) e ácido de Bronsted p-TSA (ácido p-toluenosulfônico Sigma; 98,5%).

4.2.1 Síntese do p-toluenosulfonato de Piridínio

O ácido p-Toluenosulfônico (20,98 g; 0,12 mmol) foi misturado em piridina (9,49 ml; 0,12 mmol) até a homogenização completa, onde a princípio não houve a necessidade da temperatura. Logo a seguir, a solução foi vigorosamente misturada, deixada em refluxo com agitação constante, por um período de 10 horas a temperatura de 80 °C. A fase orgânica foi lavada cinco vezes com éter de petróleo (25 ml) e seco a vácuo a temperatura de 120 °C. Após a purificação e remoção dos reagentes não convertidos.

4.3 Caracterização do Líquido Iônico p-toluenosulfonato de Piridínio

A análise espectroscópica na região do infravermelho é uma técnica instrumental simples que ajuda a evidenciar diferentes grupos funcionais de uma molécula orgânica, sendo que ela depende da interação da molécula com a radiação eletromagnética na região do infravermelho (PAIVA, 2010). Uma molécula que apresenta ligação covalente ao absorver a radiação nesta região aumenta a amplitude de suas vibrações que é registrado em um gráfico. A região com comprimento de onda de maior interesse para análises de compostos orgânicos situa-se entre 2,5 μm e 25 μm que está localizada na faixa entre o visível e microondas que representa parte do espectro eletromagnético (SILVERSTAIN, WEBSTER, KIEMLE, 2006).

O Líquido iônico obtido foi analisado pela técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton RMN ^1H .

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A técnica de FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro da Shimadzu, IR Prestige-21, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando um acessório de reflectância total atenuada (ATR-FTIR).

4.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H)

Na caracterização do LI por Espectroscopia de RMN ^1H foi utilizado solvente deuterado conforme a solubilidade do LI referido, sendo utilizado o CDCl_3 .

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H) foi obtido utilizando um espectrômetro BRUKER DRX, frequência 400 MHz e tubo com 05 mm de diâmetro. Os deslocamentos químicos foram medidos em ppm relativos ao solvente TMS (CDCl₃).

4.4 Transesterificação do Óleo de Babaçu com o Líquido Iônico e Aquecimento por Condução Térmica

A reação de transesterificação do óleo de babaçu comercial utilizou álcool etílico (Synth 99,8%) e o líquido iônico ácido preparado anteriormente, adicionado no reator de alta pressão (Parr, modelo 4843). O óleo de babaçu comercial foi aquecido 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 de alta pressão com capacidade de 350 mL (reator Parr). Inicialmente, adicionou-se o óleo de babaçu, após o etanol na razão molar de 10:1- 30:1 no reator, em seguida colocou-se de 1,0 - 2,0% do líquido iônico e na faixa de temperatura 130 - 200°C.

Entretanto, as reações conduzidas com aquecimento por condução térmica permaneceram por 8 horas e agitação de 500 rpm (TAVARES, 2010). Após as reações, separaram-se as fases orgânicas pelo processo de decantação o biodiesel bruto da glicerina bruta, destilou-se o excesso de álcool.

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 horas, após esse período as fases orgânicas foram separadas e pesadas.

Para identificação dos compostos, utilizou-se a Cromatografia de Camada Fina, com o intuito de analisar de modo qualitativo o biodiesel etílico, onde as amostras foram coletadas com auxílio de capilares de vidro e aplicadas sob as placas de sílica

prontas (Merck), a fase móvel utilizada foi uma mistura de hexano (Merck; 98,5%): éter dietílico (Vetec; 99,5%): ácido acético (Vetec – 99,7%) como eluentes na proporção de 8: 2: 0,2; em seguida revelou-se a placa com vapor de iodo (Vetec; 99,8%).

Calculou-se os RFs (Tempos de retenção) (CAVALCANTE, 2011) das manchas padrões e dos componentes das amostras. O cálculo dos RFs da CCF baseou-se na Equação 6:

$$(6) \quad RFs = \frac{dr}{dm}$$

Para:

RFs – tempos de retenção da amostra;

dr – distância percorrida pela fase móvel, cm;

dm – distância percorrida pelos componentes, cm.

A purificação do biodiesel garante que traços de catalisador que, porventura, tenha sido formado no decorrer da reação seja eliminado da fase biodiesel. O biodiesel bruto foi purificado com adição de 1,0 – 2,0 g 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.

4.5 Caracterização Físico-Química do Biodiesel Etílico de Babaçu

A metodologia utilizada nas análises físico-químicas do biodiesel segue as normas da “Associação Brasileira de Normas Técnicas” – ABNT (2009), as normas internacionais “American Society for Testing and Materials” ASTM (ANP, 2012), a “International Organization for Standardization” – ISO (DIB, 2010) e do “Comité Européen de Normalisation” – CEN. Em geral, compreende os ensaios de Índice de Iodo, Densidade, Viscosidade, Teor de ésteres e glicerina no biodiesel.

4.5.1 Determinação da Massa Específica

A massa específica das amostras de óleo e biodiesel foi determinada segundo as normas ASTM D4052 (ANP, 2012) foi utilizado 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 $20^{\circ}\text{Cg/cm}^{-3}$.

4.5.2 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 JULABO 18 V a temperatura de 40°C . O cálculo da viscosidade cinemática é mostrado na Equação 7 abaixo:

$$(7) \quad V = k \times t$$

Para:

V = viscosidade cinemática (mm^2s^{-1});

K = valor total da soma das constantes;

K_1 = constante do viscosímetro capilar para o biodiesel – $0,008 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$;

K_2 = constante do viscosímetro capilar para o óleo – $0,01525 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-2}$;

t = tempo gasto para o líquido fluir através do viscosímetro (s).

4.5.3 Cromatografia de Camada Fina (CCF) e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC).

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação dos componentes, no qual, uma das misturas é a fase móvel (gasosa) e a outra é a fase estacionária (líquido ou sólido), sendo utilizada para análises quantitativa de espécies química, tais como: pressão de vapor, calores de dissolução e coeficiente de atividade (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2007). O cromatógrafo gasoso é composto por: um gás de arraste, Injetor, fase estacionária, detector, amplificador e o computador (BALLEN, 2012).

O detector DIC consiste em uma chama de ar (H) que ioniza as moléculas e uma amostra, sendo que, estes íons geram uma corrente convertida em voltagem amplificada, captada pelo registrador, sendo muito utilizado para identificação de compostos orgânicos e hidrocarbonetos. Para se obter um bom cromatograma é necessário que os picos tenham uma boa resolução ou seja que a distância entre os picos seja ideal para se analisar (PAVIA, KRIZ, LAMPMAN, VYVYAN, 2007).

A fase estacionária deve ter quando possíveis características próximas do soluto a serem separados, o ideal a ser usado é a fase estacionária seletiva que deve agir de modo diferencial com os compostos da amostra onde se quer obter uma separação adequada de cada constituinte (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007). A polaridade da coluna interfere no tempo de retenção dos analitos, exemplo, uma coluna apolar um analito apolar tem maior afinidade com a coluna e o mesmo fica mais tempo retido, diferente de um analito polar pois este não sendo retido na coluna sai com maior facilidade (ARAÚJO, MOURA e CHAVES, 2010).

Para determinar o teor de ésteres, ou seja, o percentual de conversão destes, nas reações de transesterificação e o teor de glicerina livre presente no biodiesel, utilizou-se um método cromatográfico que consiste no uso de um cromatógrafo a Gás, modelo SHIMADZU, equipado com um auto injetor AOC-20I modo split com divisão de fluxo (1:50) e um detector Ionização em Chamas, uma coluna capilar ZB-WAX (sílica fundida - 100% metil silicone) com dimensões de 30 m x 0,32mm e 0,25 µm de espessura do filme, de acordo com a normativa EN 14103. Conforme a Tabela 6, segue as condições de operação cromatográficas.

Tabela 6 - Condições cromatográficas do CG-DIC

Parâmetro	Valor
Fluxo da Coluna	2,26 ml/min
Temperatura do Detector	250°C
Temperatura do Injetor	250°C
Programa temperatura do Forno	120° C – 2 min/ 180° C – 3 min / 230°C - 21 min
Coluna capilar Polar	Comprimento da coluna (30m); Diâmetro interno (0,32mm); Espessura do filme (0,25µm).
Gás de arraste	N ₂
Volume injetado	1,0 µL

Fonte: Autoria própria

4.5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A espectroscopia é o processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro (SILVERSTAIN, WEBSTER, KIEMLE, 2010).

A amostrado óleo de babaçu foi inserida no acessório de refletância total atenuada (ATR-FTIR) e os biodieseis foram postos na pastilha de KBr. Os espectros foram coletados a temperatura de $16 \pm 1^\circ\text{C}$, com média de 45 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O acessório de refletância total atenuada foi posto no compartimento de leitura do espectrômetro do infravermelho, marca Shimadzu, IR Prestige-21 e analisadas, obtendo-se os espectros de óleo de babaçu e do biodiesel etílico numa faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} .

A limpeza do acessório de ATR foi feita com acetona. Os dados foram tratados quimiometricamente usando o software Hyper IR Application.

4.6 Planejamento de Experimentos na Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu

Planejamentos experimentais são ferramentas muito importantes para otimização de processos ou sistemas, pois, fornece com uma menor quantidade de experimentos, uma maior quantidade de informações e indicações sobre a influência das variáveis estudadas. 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)(SANTOS, 2007).

A análise de variância (ANOVA) é um modelo estatístico no qual a variância amostral é deferida em diversos componentes devido a diferentes fatores (variáveis), que nas aplicações estão associados a um processo, produto ou serviço, sendo utilizado quando se deseja verificar diferenças entre as medidas de uma determinada variável em relação a um tratamento com dois ou mais níveis categóricos. (PAIVA, 2010). A ANOVA tem o objetivo de estudar a influência destes fatores na característica de interesse.

O desvio padrão é de grande importância, pois avalia o ajuste de qualquer modelo. Logo o modelo que registra muitos resíduos é um tipo de modelo inadequado, já o modelo ideal é aquele em que os resultados observados são diferentes aos previstos (ULISSES, 2009). A linha vermelha é um desvio padronizado onde qualquer modelo bem ajustado deve estar próximo a esta faixa; os pontos azuis representam resíduos gerados pelas sínteses do biodiesel via rota etílica, realizada de acordo com o planejamento fatorial 2^3 .

A metodologia da superfície de resposta é uma ferramenta utilizada quando existem muitas variáveis independentes, no qual estas influenciam na resposta, e também quando se quer otimizar a resposta do produto final, através do ajuste de cálculos matemáticos entre variável de resposta e as variáveis independentes. Neste trabalho utilizou-se o modelo de primeira ordem devido ser uma relação relacionada a uma reta, onde o uso de superfície de resposta é sequencial, em que estando longe do

ponto de ótimo de resposta, o modelo de primeira ordem torna-se o mais adequado por estar relacionado aos dados atuais (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

A análise fatorial cúbica é o espaço amostral que possui três variáveis (razão molar EtOH:Óleo, temperatura e quantidade de catalisador), onde cada vértice é o encontro dessas condições.

4.6.1 Triagem de Variáveis na Reação de Transesterificação do Óleo de Bagaço

O planejamento fatorial completo com três variáveis; três réplicas no ponto central com metodologia de superfícies de resposta foram aplicadas como ferramentas para a máxima conversão do óleo de bagaço em ésteres, utilizando os fatores e níveis apresentados na Tabela 7. Também utilizou além das variáveis, cálculos, onde estes foram processados utilizando um programa computacional estatístico Statistic 10.0.

Tabela 7 -Matriz do planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais para o Biodiesel Etílico de Bagaço (BEB)

Fator / Nível	-1	0	+1
Razão molar (EtOH/Óleo)	10:1	20:1	30:1
Catalisador (%)	1,0	1,5	2,0
Temperatura (°C)	130	165	200

Fonte: Autoria própria

4.6.2 Otimização da Reação de Transesterificação do Óleo de Babaçu

A escolha dos fatores a serem avaliados, bem como de seus respectivos níveis, foram baseados na literatura (CAVALCANTE, 2011; NASCIMENTO, 2008; CAVALCANTE et al., 2010) sobre planejamento fatorial em biodiesel, assim como na experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa, a respeito de reações catalíticas com biodiesel (SILVA, 2011).

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, um volume de álcool desejado transferindo-se para o reator parrr sendo em seguida adicionado o LI.

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 8 apresenta o planejamento fatorial completo 2^3 com três pontos centrais do biodiesel etílico de babaçu utilizando o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio.

Tabela 8–Matriz do Planejamento Experimental Aplicado

Ensaio	Líquido Iônico	Temperatura	Razão Molar
01	-1	-1	-1
02	+1	-1	-1
03	-1	+1	-1
04	+1	+1	-1
05	-1	-1	+1
06	+1	-1	+1
07	-1	+1	+1
08	+1	-1	+1
09	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Autoria própria

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, enfatizam, características importantes dos produtos: Biodiesel Etílico de Babaçu (BEB) e Líquido Iônico p-toluenosulfonato de piridínio [Py⁺p-TSA⁻]; visando melhores viabilidades através de futuros estudos aprofundados dessa linha de pesquisa realizada; onde o “comportamento” desses produtos são corroborados de acordo com as técnicas: Cromatografia de Camada Fina (CCF), Viscosidade Cinemática, Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama (CG-DIC), Espectroscopia de Absorção na Região de Infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H), pré-estabelecidas e estendendo-se aos dados estatísticos que foi seguido neste trabalho.

5.1 Análises Físico-Químicas do Óleo de Babaçu (*Attalea* spp.)

As análises do óleo de babaçu estão de acordo com as normas da AOCS e ASTM. Dentre os parâmetros realizados os: índice de acidez (mg/KOHg), umidade (%) e ácidos graxos livres (%), são os que devem ter uma atenção em especial.

No índice de acidez o valor máximo permitido é de 2,0 mg de KOH/g de óleo de babaçu, de acordo com a Tabela 9, o valor obtido na análise foi de 0,27 mg demonstrando que o mesmo está na faixa permitida pelas normas citadas anteriormente. A umidade também é um parâmetro de suma importância, pois as normas estabelecem o valor máximo permitido de até 5% de umidade e o valor apresentado pelo óleo de babaçu foi de 0,001 % demonstrando que o mesmo apresentou um valor muito baixo.

Já os ácidos graxos livres são diretamente proporcionais ao índice de acidez, logo as desvantagens dos mesmos refletem na corrosão do motor e na formação de sabão podendo em alguns casos formar “goma”, prejudicando a reação de transesterificação diminuindo a eficiência na produção do biodiesel, e também nos teores de ésteres, pois, elevada quantidade de ácidos graxos livres faz com que a reação de

transesterificação torne-se secundária competindo com a reação de esterificação, por serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de acidez elevada (RAMOS, 2011).

Tabela 9 - Análise físico-química do óleo de babaçu(*Attaleaspp*) de acordo com as normas: “American Society for Testing and Materials” (ASTM) e “American Oil Chemists’ Society” (AOCS)

Parâmetros	Óleo de Babaçu
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,27
Índice de Iodo (g/100g)	12,31
Índice de Peróxido (%)	7,18
Umidade (%)	0,001
Ácidos Graxos Livres (%)	3,20
Índice de Saponificação (%)	73,16
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	35,96
Massa Específica a 20 °C (kg/m ³)	N.I
Densidade Relativa a 20 °C	0,94

Fonte – Autoria própria

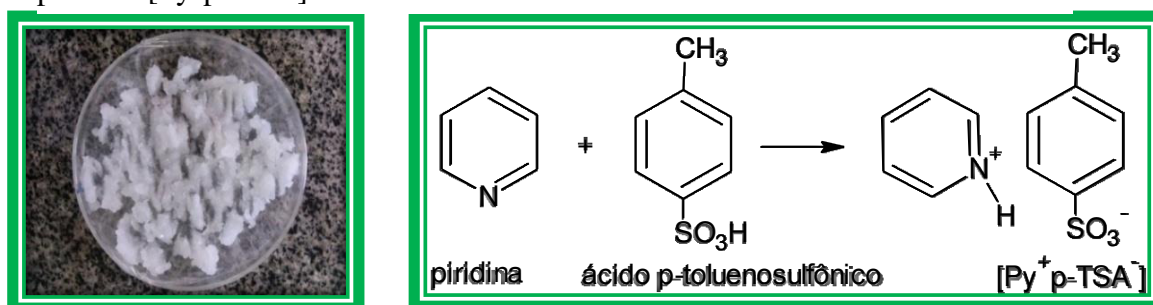
N.I: Não Informado

Neste trabalho, foram realizadas as características físico-químicas do óleo de babaçu observando que os resultados das análises estavam dentro da faixa estabelecida de acordo com as normas “American Oil Chemists’s Society” (AOCS) e “American Society for Testing and Materials” (ASTM). O líquido iônico (LI) p-toluenosulfonato de piridínio [Py⁺p-TSA⁻], apresentou-se estável e com ponto de fusão de 66,41 °C.

5.2 Síntese do Líquido Iônico p-Toluenosulfonato de piridínio

A síntese do LI [Py⁺p-TSA⁻] foi realizada com sucesso a partir do mecanismo iônico da piridina e do ácido p-Toluenosulfônico, sendo que o produto final (LI) obteve característica física, semi-sólido de coloração branco-amarelado, com ponto de fusão de 66,41°C e rendimento em massa de 17,7g(76,0%). Conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 – Reação de Síntese do líquido iônico p-toluesulfonato de piridínio[Py⁺p-TSA⁻]



Fonte: Autoria própria

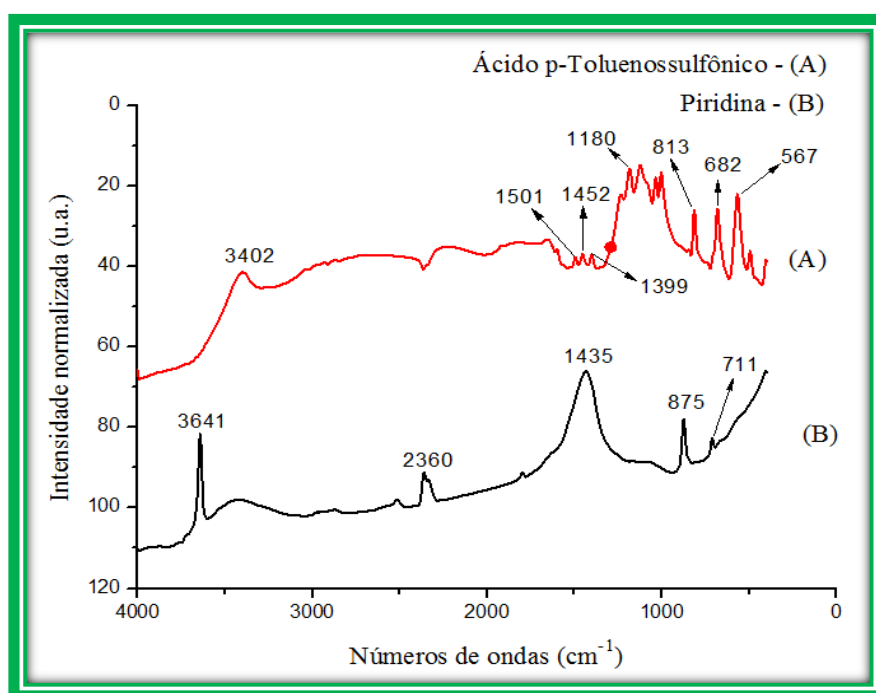
5.2.1 Análise Espectroscópica de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) do Ácido p-Toluenossulfônico e Piridina(reagentes) e do Líquido Iônico p-toluenosulfonato de piridínio(produto)

A Figura 4 (A) mostra a análise feita no ácido p-Toluenossulfônico detectou os modos vibracionais 3402 cm⁻¹; 1452 e 682 cm⁻¹de acordo com os grupos funcionais, O-H este modo vibracional com ligação de hidrogênio representa uma banda larga sendo uma característica de álcool que não foi dissolvido em solvente (líquido puro), C=C do ácido p-TSA obtém as mesmas informações, porém com o modo vibracional diferente, S-O com uma banda um pouco acentuada representa um estiramento forte que é característica do ácido sulfônico anidro.

A mesma análise foi realizada no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier na piridina de acordo com a Figura 4 (B), onde os modos vibracionais; 1435 cm⁻¹; 3641 cm⁻¹, sendo estes representados pelos respectivos grupos

funcionais. N-H amina secundária aromática tornou sua banda bastante intensa característica da amina, C=C absorção do estiramento do anel, em geral ocorre em pares, característica de anéis aromáticos, C-N onde o estiramento é localizado de acordo com o modo vibracional 1180 cm^{-1} característica apresentada por aminas e C-H aromático estireno sp^2 característica de anéis aromáticos.

Figura 4-Espectro de ATR-FTIR do ácido p-Toluenossulfônico e piridina



Fonte - Autoria própria

A Figura 5 demonstra a análise no infravermelho do LI [Py⁺p-TSA⁻], em comparação com os reagentes precursores (piridina, e ácido p-Toluenossulfônico). A estrutura da piridina apresentou modos vibracionais em 3489 e 1633 cm^{-1} para as ligações C-H e C=N, respectivamente para o líquido iônico. O modo vibracional forte em 1633 cm^{-1} é decorrente do íon piridínico relacionado ao modo vibracional aromático das ligações C=C.

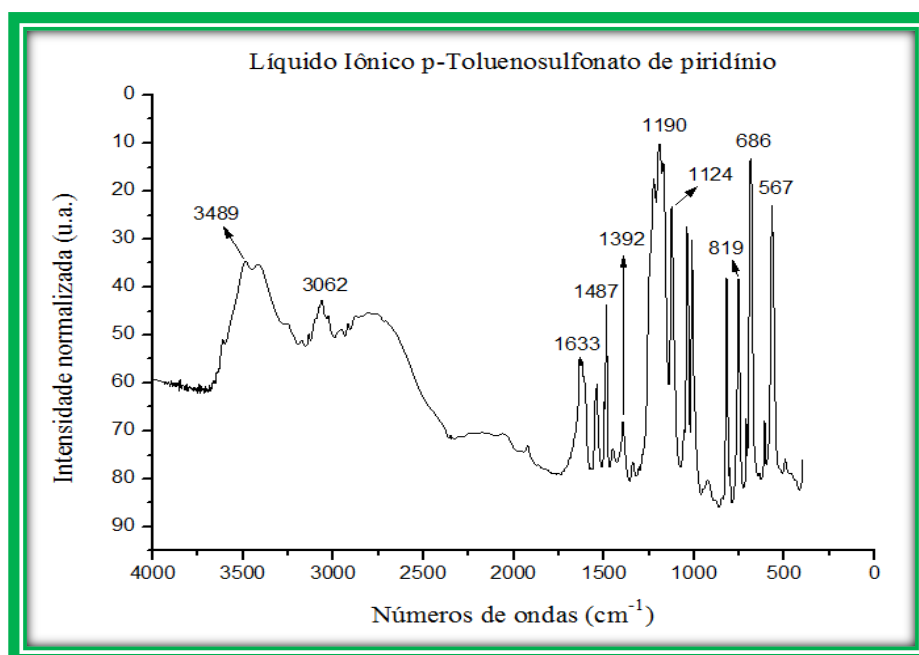
No anel piridínico o elétron do átomo de carbono está deslocalizado para formar anéis aromáticos. O efeito pode ser observado quando atribui algumas mudanças no anel aromático devido a formação da piridina sulfonada. O modo vibracional em 1589

cm^{-1} indica que o anel benzênico do íon $[\text{p-TSA}^-]$ permanece no líquido iônico e correspondendo a frequência de alongamento do anel aromático.

E o modo vibracional em 1487 cm^{-1} corresponde ao estiramento de anel benzênico. A presença deste modo vibracional mostra claramente que o líquido iônico é composto por unidade de amina e um anel benzênico. Os modos vibracionais em 1392 e 567 cm^{-1} são atribuídos a ligação C-H que está fora do plano de curvatura dos movimentos dos anéis aromáticos, ou seja, estão no plano de deformação. O modo vibracional em 1190 cm^{-1} está relacionado ao grupo do ácido sulfônico. O modo vibracional atribuído ao grupo $-\text{HSO}_3$ é decorrente da incorporação do ácido p-toluenosulfônico, capaz de formar sítios ácidos na estrutura no LI atribuído ao mecanismo iônico.

Os ácidos sulfônicos absorvem em regiões bastante definidas e os mesmos hidratam-se rapidamente dando modos vibracionais provenientes dos sais de hidrônio-sulfonato na região de $1200 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. O modo vibracional em 1124 cm^{-1} aparece o SO_3 com absorção forte e vibrações de alongamentos simétricos e assimétricos. A vibração de alongamento simétrico S-N, também se encontra em $817 - 821 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 5-Espectro de ATR-FTIR do LI p-toluenosulfonato de piridínio $[\text{Py}^+\text{p-TSA}^-]$



Fonte - Autoria própria

A partir do comportamento da estrutura do $\text{Li}[\text{Py}^+\text{p-TSA}^-]$, pode confirmar a síntese do composto

5.2.2 Análise Espectroscópica de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H) do Líquido Iônico p-toluesulfonato de piridínio

De acordo com a Figura 6, observa-se os deslocamentos químico(**a**) 7,25ppm; 7,23 ppm é um pico de absorção do tipo tripleto, representado um alceno, (**b**) 7,25 ppm; 7,55 ppm demonstra um pico do tipodoubleto, (**c**) 2.27 ppm representa um pico do tipo doubleto, (CH_3) (**A**) 7,98 ppm; 7,96 ppm; 7,95 ppmum pico de absorção do tipo tripleto, (**B**) 8,53 ppm; 8,51 ppm; 8,49ppm, representa um pico de absorção do tipo tripleto (**C**) 8,67 ppm; 8,65 ppm demonstra um pico do tipo doubleto na molécula ($\text{CH}=\text{CH}$) e H_2O : 4,65ppm também representa um pico de absorção onde o sinal é um singleto.

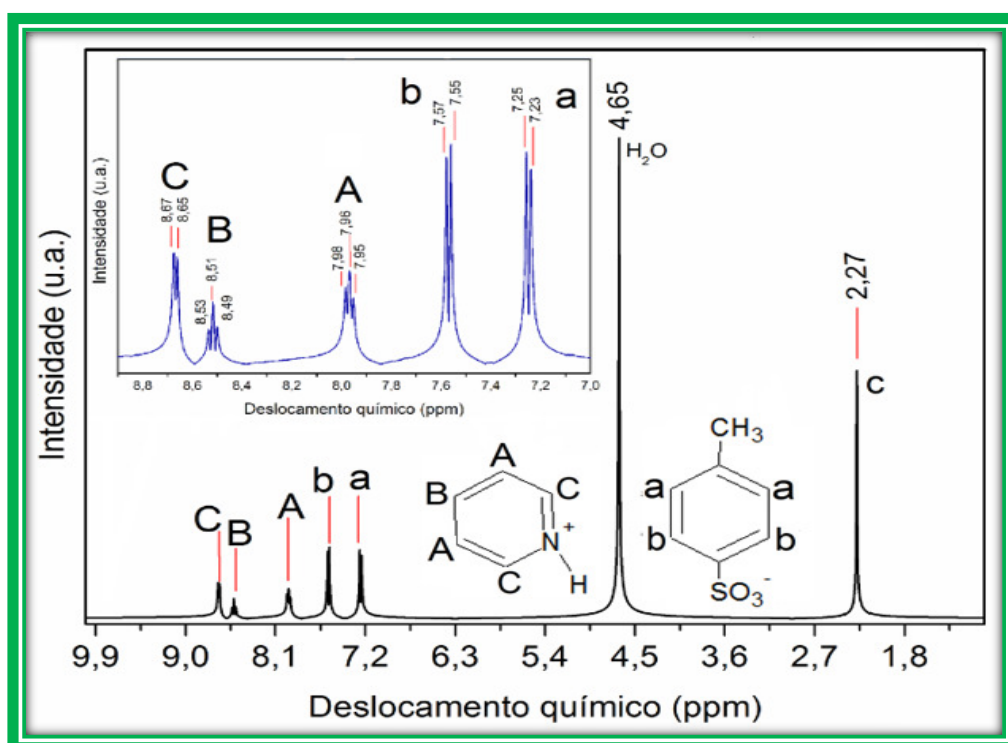
Os deslocamentos **a**, **b**, **A** e **C** são hidrogênios que estão ligados a uma dupla ligação, chamados hidrogênios vinila onde são desblindados pela *anisotropia da ligação vizinha que também é uma ligação dupla, onde no comportamento de acoplamento se comporta como via de três ligações tornando-se cis ($J \approx 11-18\text{Hz}$) e trans($J \approx 5-15\text{Hz}$) no anel aromático, onde os padrões de separação dos prótons de vinila podem ser complicados devido não serem equivalentes mesmo quando estão no mesmo C (carbono) (PAVIA et al, 2010).

Os hidrogênios na anisotropia do anel (HN-Ph) tornam-se desblindados, porém devido seu afastamento do anel logo sofrerá um efeito minimizado e seu comportamento de acoplamentovaria de acordo com sua localização (*orto*, *meta* ou *para*) no anel; no acoplamento o $H_{j\text{para}}$ fica próximo de 0-1Hz. No deslocamento químico o hidrogênio ligado ao nitrogênio ligado ao anel aromático, torna-se desblindado devido a anisotropia do anel e da ressonância, onde a densidade eletrônica é removida no hidrogênio, alterando sua hibridização, logo o comportamento do H noacoplamento (HN-) quase não se ver porém quando ocorre é de maneira expandida, geralmente este acoplamento fica obscuro pela troca de próton como ocorreu nesta

síntese onde o próton foi inserido diretamente no N da piridina.(SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007)

***anisotropia**: Fenômeno de orientação preferencial da magnetização espontânea, Ms, ao longo de cada material ou seja a energia interna varia quando a magnetização aponta em direções diferentes.

Figura 6 -Espectro de RMN ^1H do LI p-toluenosulfonato de piridínio [$\text{Py}^+\text{p-TSA}^-$]



Fonte - UFSCAR, 2015.

5.3 Análises do Biodiesel Etílico de Babaçu.

A tabela 10, demonstra os valores da realização dos ensaios para obtenção do biodiesel etílico de babaçu nos quais foram obtidos. De acordo com planejamento fatorial 2^3 as sínteses foram realizadas de modo aleatório variando nas temperaturas, razão molar (EtOH/óleo de babaçu) e quantidade de catalisador, observando que o

ponto central demonstrou boa eficiência na reação de transesterificação utilizando o LI p-toluenosulfonato de piridínio [Py⁺p-TSA⁻].

Tabela 10 - Análise do teor de ésteres, rendimento e medida de viscosidade do biodiesel etílico de babaçu

Sínteses BEB	Razão molar (EtOH:Óleo)	Temperatura (°C)	Teor de Ésteres (%)	Rendimento Biodiesel (%)	Viscosidade (cm/s ²)
01	10:1	130	75,3	78,73	4, 5158
02	10:1	130	76,7	86,34	4, 5919
03	10:1	200	76,5	79,61	4, 1733
04	10:1	200	73,3	79,87	4, 7819
05	30:1	130	68,1	71,25	6, 0183
06	30:1	130	78,2	85,97	4, 0021
07	30:1	200	78,7	89,12	4, 0411
08	30:1	130	77,2	79,57	4, 5550
09	20:1	165	89,6	89,49	3, 3868
10	20:1	165	89,1	87,85	3, 8046
11	20:1	165	89,0	78,91	3,4488

Fonte - Autoria própria

O rendimento dos teores de ésteres apresentou na maioria das sínteses resultados satisfatórios, sendo que a viscosidade demonstra uma característica positiva da conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos, também observando que o teor de ésteres demonstra ser diretamente proporcional ao rendimento em massa de biodiesel.

Em relação à temperatura; assim como PAIVA, 2010, vários autores confirmam que sua influência sobre a conversão dos ésteres é de fato verdadeira, variando apenas nos catalisadores que cada autor utiliza em seus trabalhos.

5.3.1 Análises Cromatográficas: Em Camada Fina (CCF) e Gasosa com Detector de Ionização de Chamas (CG-DIC) do Biodiesel Etílico de Babaçu.

Figura 7, mostra a análise do biodiesel em Cromatografia de Camada Fina (CCF) ou cromatoplaca, que consiste em demonstrar de forma qualitativa a conversão dos ácidos graxos por meio de uma corrida sobre o arraste na placa de sílica, onde a conversão está situada no lado direito onde é possível identificar através da intensidade das bandas presentes à ésteres etílicos (BORGES, 2014) e do lado esquerdo colocou-se o óleo como referência.

Figura 7- Cromatoplaca do biodiesel etílico de babaçu empregando o $LI[Py^+p-TSA^-]$

Arrastes: **A-** Óleo de Babaçu e **B-** BEB



A B
Fonte - Autoria própria

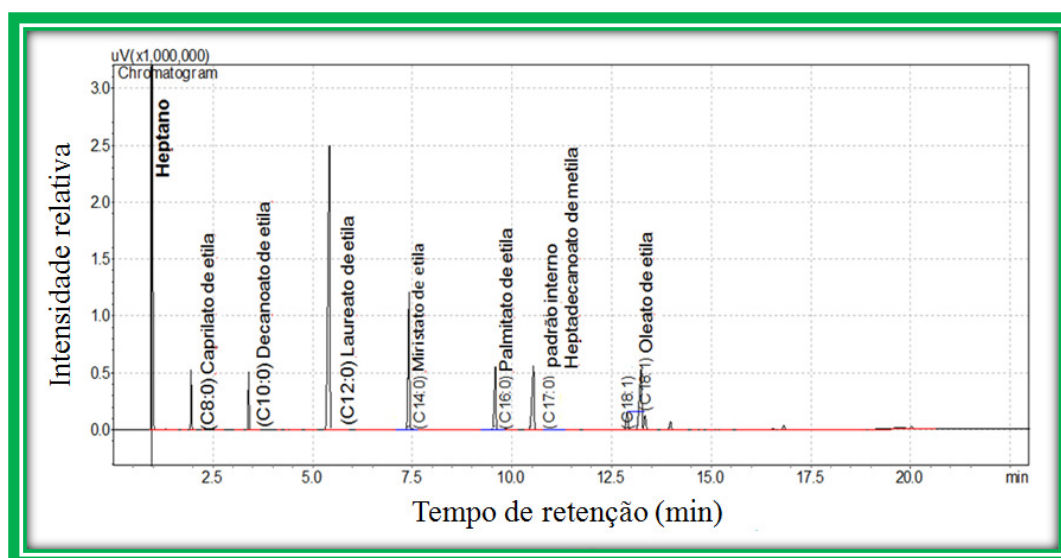
Na Figura 8, o cromatograma demonstra que esta caracterização foi realizada de acordo com a norma EN 14103 representando os ácidos graxos que foram transesterificados em ésteres etílicos sendo que o heptano foi utilizado como solvente e o padrão interno heptadecanoato de metila.

Os picos representam a intensidade relativa cada éster de acordo com ácidos graxos presentes no óleo de babaçu e a linha de base representa o tempo de retenção estabelecida para cada éster presente, visando tal análise observa-se no cromatograma que o laurato de etila é o éster majoritário, pois encontra-se em maior intensidade, sendo

encontrado em um tempo de retenção de 5,737 min, com uma área 354,2 e sua temperatura foi obtida entre as faixas 44 a 46 °C, onde não encontrou-se insaturação presente neste éster.

O miristato de etila é o segundo pico com maior intensidade detectado no tempo de retenção de 7,5 min e com temperatura de 58,8 °C. Apesar da norma de vários países da Europa estabelecer um percentual de 96,5% de conversão a ésteres; ainda sim, esta conversão pode ser interferida, por ações de contaminação no processo do meio do ácido graxo láurico, sendo observados em outros trabalhos (MOUZINHO, 2007).

Figura 8 -Cromatograma do biodiesel etílico de babaçu empregando o LI[Py⁺p-TSA⁻]



Fonte - Autoria própria

Atribui-se que de fato a conversão obtida do biodiesel foi visível devido a presença de ésteres característicos dos ácidos graxos presentes no óleo de babaçu, onde cada éster apareceu conforme seu tempo de retenção e afinidade pela coluna, sendo refletida na intensidade de cada um segundo o cromatograma acima. Utilizou-se o padrão interno heptadecanoato de metila.

Na Tabela 11 observou-se que os ésteres representados, são ácidos transesterificados do óleo de babaçu. Estes ésteres apareceram de acordo com o tempo contínuo de retenção particular de cada um, sendo que a temperatura auxilia no aparecimento deles, logo observou-se quando a temperatura estabiliza internamente no equipamento, o éster que tiver mais próximo desta temperatura será o primeiro a aparecer no cromatograma.

A temperatura foi aumentando gradativamente e os demais ésteres apareceram de acordo com suas temperaturas, após atingir uma temperatura máxima para obtenção de possível éster que ainda poderá surgir, o sistema fez a leitura a partir do padrão e observou que não havia mais possível éster a temperatura elevada, logo a mesma diminui até estabilizar a temperatura inicial. Percebe-se que o éster Oleico apareceu com uma temperatura ainda mais baixa no momento em que o valor de estabilização do equipamento estava ainda em processo de conclusão da análise.

Tabela 11 - Ésteres transesterificados provenientes dos ácidos graxos livres sintetizados em laboratório

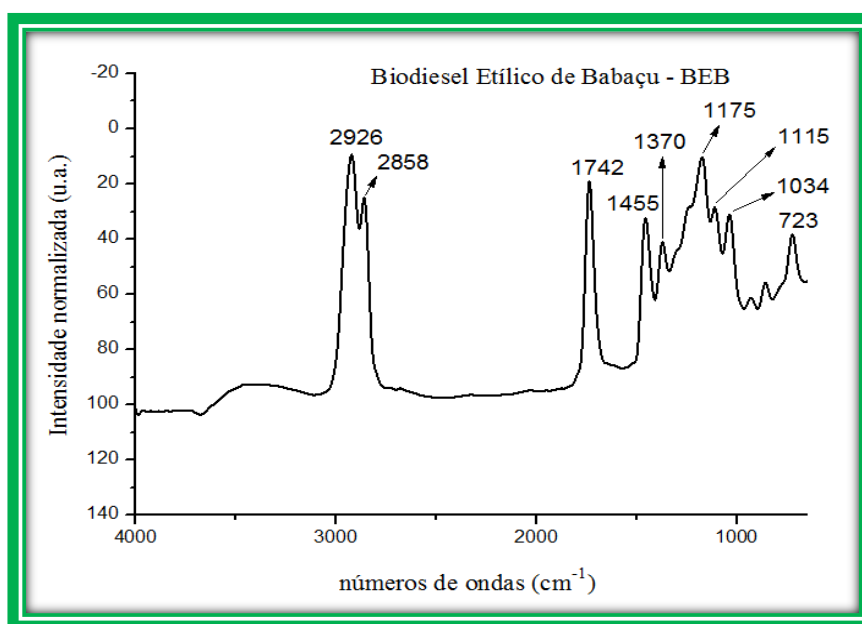
Ácidos graxos	Insat.	Fórmula molecular	M (g/mol)	IUPAC	Densidade (g/cm ³)	T (°C)
Caprílico	(8:0)	C ₈ H ₁₆ O ₂	144, 21	Octanóico	0, 910	16-17
Cáprico	(10:0)	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172, 26	Decanóico	0, 893	31
Láurico	(12:0)	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,31	Dodecanóico	0, 880	44-46
Mirístico	(14:0)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228, 37	Tetradecanóico	0, 862	58,8
Palmístico	(16:0)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256, 42	Hexadecanóico	0, 853	63-64
Margárico	(17:0)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	130, 18	Heptadecanóico	-	-7, 5
Oleico	(18:1)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282, 46	Octadec-9-enóico	0, 859	13-14

Fonte - Autoria própria

5.3.2 Análise Espectroscópica de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) utilizando a pastilha de Brometo de Potássio (KBr) para o Biodiesel Etílico de Babaçu.

A análise do infravermelho com transformada de Fourier fez-se também para o biodiesel etílico de babaçu, conforme mostra a Figura 9. Sendo que os modos vibracionais foram os respectivos 2926-2854 cm^{-1} apresentando pouca absorção no espectro infravermelho produzindo picos de estiramento por apresentar-se normalmente um espectro simples, com poucos picos, características do hidrocarboneto C-H (alcanos), presentes no biodiesel etílico de babaçu (BEB), em 1742 cm^{-1} representa uma banda muito intensa do grupo C=O indicado à ésteres alifático simples; logo o grupo C-O indicado no pico 1034 cm^{-1} é um estiramento; representa uma banda mais intensa e mais larga e outra com uma intensidade menor e mais estreita que estar representada nas amostras de BEB, características dos ésteres; 1462 cm^{-1} está associado ao grupo metílico $-\text{CH}_2$ com uma absorção de dobramento característica de aproximadamente 1465 cm^{-1} ; 1455 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} representa grupo metila $-\text{CH}_3$ com uma absorção de dobramento de característica próximo de 1370 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ são característicos do grupo funcional hidrocarboneto.

Figura 9-Espectro de ATR-FTIR do biodiesel etílico de babaçu utilizando o LI $[\text{Py}^+\text{p-TSA}^-]$



Fonte - Autoria própria

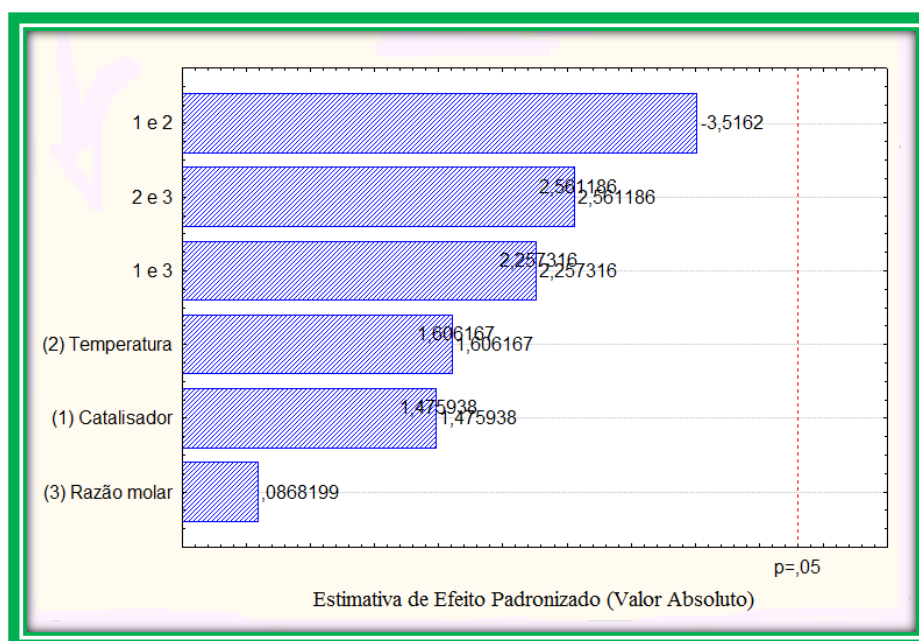
5.4 Dados estatísticos do planejamento fatorial completo 2³.

5.4.1 Diagrama de Pareto

Na Figura 10 mostram os efeitos das variáveis estudadas na razão molar EtOH:óleo, quantidade de líquido iônico e temperatura e suas interações, em relação ao rendimento de teor de ésteres. Os erros experimentais estão distribuídos normalmente, sendo que o resultado não foi estatisticamente tão significativo, ou seja, o planejamento não foi adequado para que a “linha” vermelha tracejasse qualquer variável, pois a faixa de trabalho não foi viável para obter um valor significativo do produto.

A interação que obteve influência maior na síntese de biodiesel foi às variáveis temperatura e catalisador que obteve um resultado mais próximo do nível de confiança estabelecida pela linha tracejada (p), ou seja, as condições reacionais que poderiam ser empregadas para melhorar o rendimento da reação seria utilizar uma temperatura maior e quantidade maior de catalisador.

Figura 10-Diagrama de Pareto resultante do planejamento fatorial 2³ que avalia os efeitos de cada variável estudadas sobre a conversão.



Fonte - Autoria própria

De acordo com OLIVEIRA 2014, a temperatura tem grande influência na conversão a ésteres, mas em seu trabalho observou-se que a temperatura também não foi significativa na conversão de ésteres etílicos, por não conseguir atingir a faixa delimitada pelo gráfico.

O diagrama de Pareto ajudou a compreender a relação ação-benefício à melhor interação para a conversão a ésteres, pois permitiu visualizar de formas qualitativas o resultado obtido. Este diagrama está associado aos efeitos de cada variável individualmente e suas interações, no qual o efeito é tão significativo no rendimento quanto mais próximo estiver da linha vermelha do valor de “p”, no nível de significância de 95% de confiança.

5.4.2 ANOVA

A partir da ANOVA determinou-se o valor da estatística F, os valores encontrados estão relacionados à distribuição normal dos dados, segundo a Tabela 12.

A análise de regressão não foi significativa, visto que o valor calculado de $F_{6,4}$ (0,12186) é menor que o $F_{R,r}$ tabelado (6,1631), porém o valor de $F_{2,2}$ é maior que $F_{faj,ep}$ e não houve a falta de ajuste em relação ao erro puro no modelo linear. Segundo MOURA, 2010 e Colaboradores, eles também obtiveram o teor de ésteres do valor tabelado acima do valor calculado sendo então não significativo apesar do coeficiente de determinação ($R_2 = 0,81968$) ter sido satisfatório, o modelo necessita ser ajustado, visto que o F_{cal} não foi inferior ao valor F tabelado. A temperatura/razão molar no planejamento 2^3 foi o que demonstrou significância, devido seu valor calculado ser maior que o tabelado; porém as outras interações como temperatura/tempo e razão molar (EtOH/óleo)/tempo obtiveram valores aproximados do valor máximo estabelecido pela tabela da ANOVA (PAIVA, 2010).

Tabela 8-Análise de variância da estimativa dos efeitos padronizados para a atividade de produção de éster etílico.

Fonte de variância	Soma Quadrática	N. de G.L.	Média Quadrática	F(cal)	F(Tab)
Regressão	76, 375	06	12, 729	0,121859	6,163132
Resíduos	417, 832	04	104, 458	-	-
Falta Ajuste	118, 559	02	59, 279	573,6731	19
Erro Puro	0, 206	02	0, 103	-	-
Total	494, 207	10	-	-	-

Fonte – Autoria própria

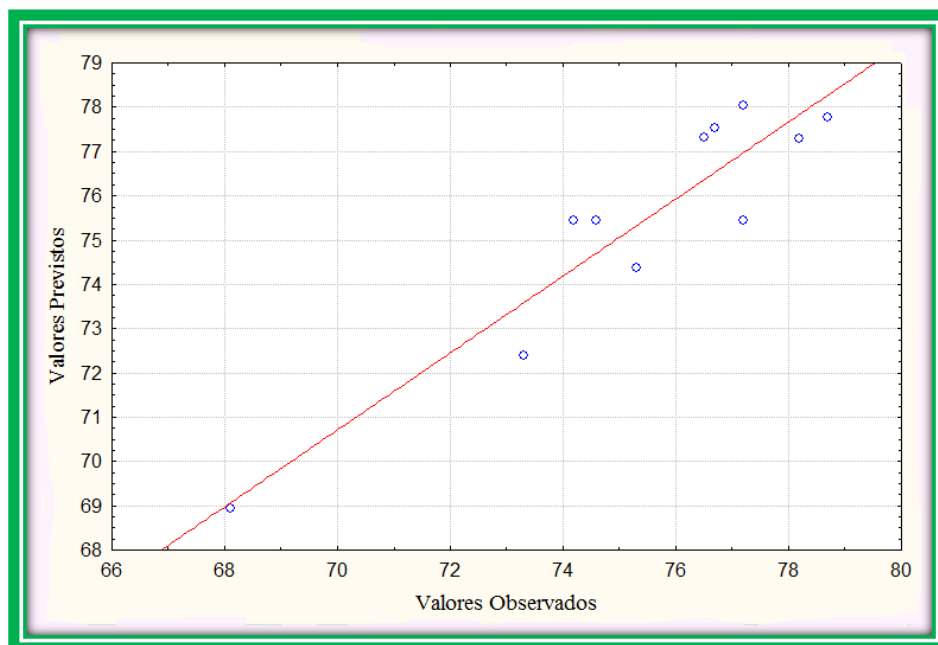
Conclui-se que de acordo com a tabela, a análise de variância o biodiesel não foi estatisticamente viável, devido observar-se que os valores calculados ficaram bem abaixo dos valores tabelados tanto na parte de Regressão quanto na parte de Falta de ajuste, logo a faixa de trabalho que foi utilizada não foi adequada para este trabalho.

5.4.3 Desvio Padrão

Na Figura 11, observa-se que os resíduos gerados não se comportaram de modo adequado, provavelmente pela quantidade de catalisador empregada na reação, logo a faixa de trabalho também não supriu para um resultado satisfatório, porém o catalisador utilizado apresentou boa conversão a ésteres, logo é uma estimativa para se estudar e otimizar essa síntese em outras faixas de trabalho e assim tentar maximizar seus resultados.

De acordo com (LIMA et al, 2010) uma boa aproximação dos dados a um comportamento de distribuição normal dos resíduos pressupõe-se que o aumento na proporção de ácidos graxos livres, por reversão do processo e hidrólise do éster formado, pela presença de água.

Figura 11-Gráfico da probabilidade normal de resíduos gerados na transesterificação de ésteres etílico utilizando o Líquido Iônico [Py⁺p-TSA⁻]



Fonte - Autoria própria

Portanto, o “comportamento” dos resíduos gerados pelas sínteses devem ser trabalhadas, para tentar minimiza-las, pois, a faixa de trabalho aqui, também não se comportou de forma aleatória.

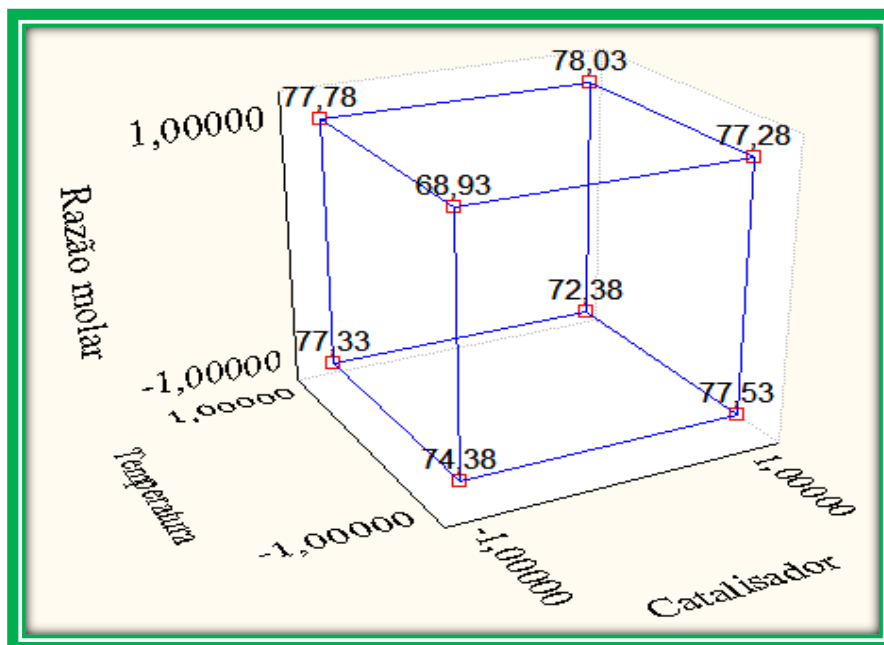
5.4.4 Análise dos Dados no Gráfico Cúbico

O gráfico cúbico mostra na Figura 12 indica que aumentando a razão molar álcool:óleo proporcionalmente em relação ao catalisador pode-se obter um valor muito mais eficiente na conversão de ésteres, com um valor estimado de 78,03 % tanto o fator razão molar quanto o catalisador demonstram que tendem a diminuir a resposta quando passam do nível superior para o inferior. Isto ocorre em quatro dos dois efeitos individuais de ambos os fatores.

A temperatura tem uma perceptível atenção, pois na transesterificação de ésteres etílicos uma temperatura igual a 70°C tendem minimizar seu potencial

consideravelmente utilizando etanol como solvente e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador homogêneo (VIOMAR, 2013).

Figura 12 - Gráfico cúbico



Fonte - Autoria própria

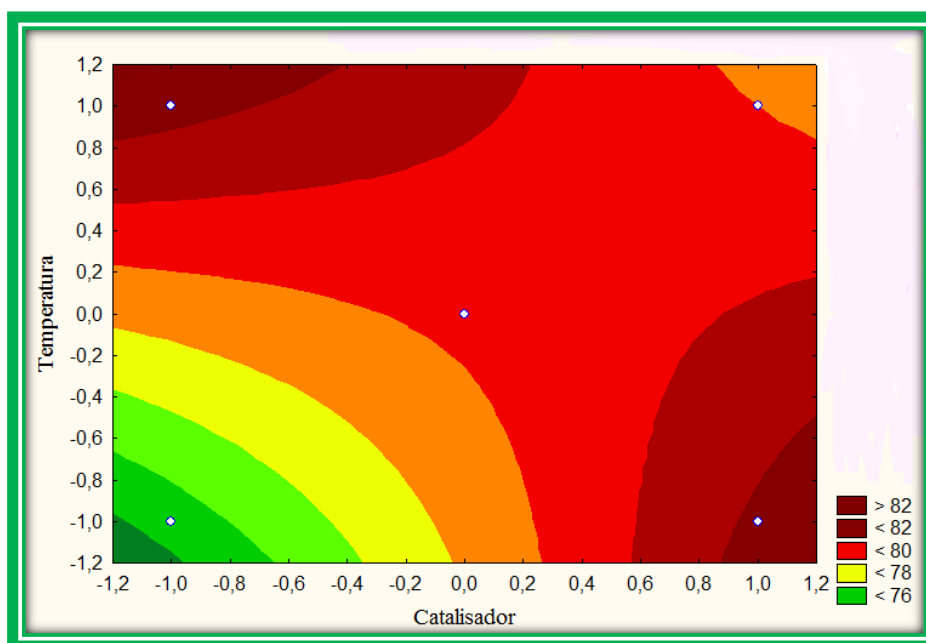
As interações nos vértices referentes às interações razão/molar, temperatura e catalisador em maiores quantidades estão condizentes as sínteses realizadas neste trabalho onde percebeu-se que as interações foram de fato promissoras para uma conversão maior de ésteres.

5.4.5 Superfície de Contorno do Biodiesel Etílico de Babaçu

5.4.5.1 Temperatura/Catalisador

A Figura 13 ilustra a superfície de contorno de interação das variáveis, temperatura e quantidade de catalisador verifica-se que de acordo com o ponto inferior adireita deve ser diminuída e a segunda onde o ponto localiza-se na parte superior a esquerda deve ser aumentada, respectivamente para aumentar o rendimento da reação e atingir o ponto ótimo.

Figura 13 - Gráfico de contorno da interação temperatura e catalisador do biodiesel etílico de babaçu



Fonte - Autoria própria

Nesta interação observou-se que nos menores níveis, o rendimento em massa aumenta. Sendo favorável a reação de transesterificação por uma temperatura baixa com um tempo máximo de 80 min. é o suficiente para ter um elevado rendimento em massa de Biodiesel, isso é visto que quando trabalhou com o catalisador próximo de 0,8

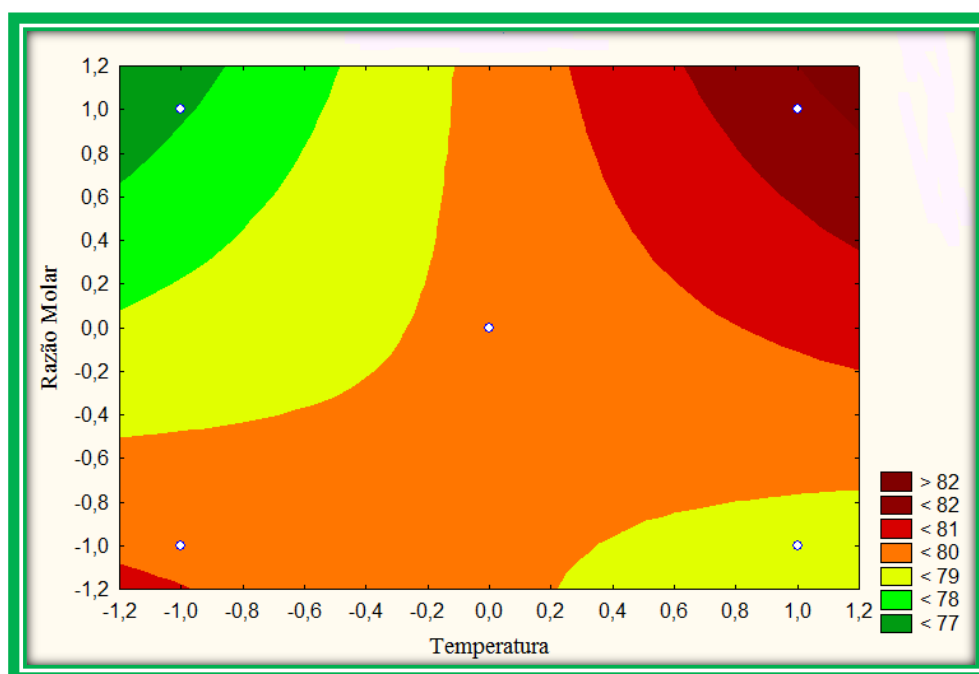
%, temperatura em torno de 55°C e tempo próximo de 80 min, obtendo um rendimento superior a 88% (FILHO, 2010).

O aumento da temperatura foi que de fato demonstrou influências relevantes para aumentar o rendimento nas sínteses orgânicas, sendo que neste trabalho obteve teor de éster superior a 88%.

5.4.5.2 Razão Molar/Temperatura

Observa-se na Figura14 que as variáveis, temperatura e catalisador influenciaram no rendimento reacional com média de teor de ésteres em 78%. Para aumentar o rendimento deve-se aumentar a temperatura e a aumentar a razão molar para obter um rendimento acima de 82%.

Figura 14 - Gráfico de contorno da interação razão molar e temperatura do biodiesel etílico de babaçu

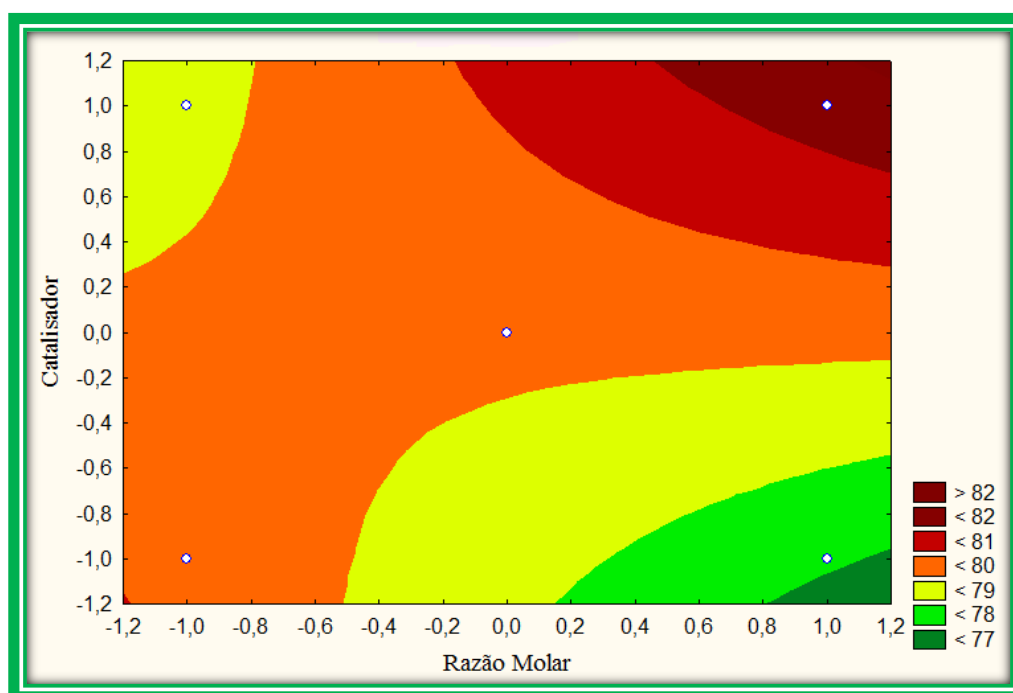


Fonte: Autoria própria

Devido ao equilíbrio dinâmico na reação, entre reagentes e produtos é esperado que o excesso de álcool aumente a conversão a ésteres deslocando a reação para o sentido de formação de produto para o etanol razões de 6:1 a 12:1 apresenta resultados satisfatórios, mas a literatura ressalta que varia de 6:1 até 30:1 e também existe um consenso entre vários autores confirmando que a temperatura tem uma influência significativa nas sínteses realizadas (PAIVA, 2010).

5.4.5.3 Catalisador/Razão Molar

Figura 15 - Gráfico de contorno da interação catalisador e razão molar



Conforme a Figura 15, observou-se que a maior porcentagem encontra-se em destaque na faixa vermelho-escuro com porcentual acima de 82%, logo para se obter um rendimento maior, deve-se aumentar a quantidade de catalisador e maior quantidade de razão molar, pois a quantidade de catalisador nesta interação possuem grandes vantagem para poder atingir uma quantidade maior de conversão a ésteres.

Porém deve-se observar que nesta interação a maior região ainda estar predominante a quantidade menor que 80%, logo esta faixa de trabalho tem que ser modificada para que possa atingir uma quantidade mínima aceitável pela ANP.

A análise de dados do planejamento fatorial foi realizada pelo programa statistic 10.0 e observou pontos pertinentes às sínteses realizadas e que o LI [Py⁺p-TSA] demonstrou boa atividade catalítica na reação de transesterificação do biodiesel etílico, o qual é atribuído a sua forte acidez de Bronsteddevido apresentar resultados na conversão dos ésteres etílicos acima de 85 %.

A Tabela 14 demonstra os valores dos resultados obtidos nos experimentos realizados de acordo com o planejamento fatorial pré-estabelecido; ainda nesta tabela observa os dados correspondentes as sínteses realizadas e seus respectivos valores, no qual o resultado que apresenta um rendimento satisfatório foi síntese 09, que de acordo com a faixa de trabalho estabelecida mostra um teor de éster de 89,6%, com rendimento de biodiesel de 89,49%, demonstra viscosidade de 3,38 mm/s².

Tabela 9 – Resultados da produção do biodiesel etílico de babaçu em laboratório.

Sínteses BEB	Cat. (%)	Temp. (°C)	Razão Molar	Rendimento Biodiesel (%)	Teor de Ésteres (%)	Viscos. (cm/s ²)
01	1,0	130	10:1	78,73	75,3	4,5158
02	2,0	130	10:1	86,34	76,7	4,5919
03	1,0	200	10:1	79,61	76,5	4,1733
04	2,0	200	10:1	79,87	73,3	4,7819
05	1,0	130	30:1	71,25	68,1	6,0183
06	2,0	130	30:1	85,97	78,2	4,0021
07	1,0	200	30:1	89,12	78,7	4,0411
08	2,0	200	30:1	79,57	77,2	4,5550
09	1,5	165	20:1	89,49	89,6	3,3868
10	1,5	165	20:1	87,85	89,1	3,8046
11	1,5	165	20:1	78,91	89,0	3,4488

Fonte: Autoria própria

De acordo com FILHO 2010, este utilizou o programa Minitab 14, onde obteve os valores dos efeitos de cada parâmetro (catalisador, Temperatura e tempo de reação), onde o rendimento em massa de biodiesel bruto de 98% e teor de ésteres de 89%, sendo que foi utilizado 0,8% de catalisador a uma temperatura de 50° C onde apresentou influência estatística significativa ao nível de significância de 95%, para LIMA (2007), na reação de etanolise, este obteve rendimento da reação de 62,2%, havendo perda de 22,3% (etanol) em relação à formação dos produtos, o que pode ser atribuído à formação de sabão durante a etapa de purificação do biodiesel.

Visto que a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação, com isto o sabão consome o catalisador e reduz a eficiência da reação de transesterificação. O índice de acidez foi de 0,448 mg KOH/g (etanol); este valor satisfaz as exigências da resolução 42 da ANP. Os valores encontrados para os parâmetros de viscosidade e de densidade foram de $3,8 \pm 0,02$ cSt (etanol) e $0,87 \pm 0,00$ g/cm³ (etanol), respectivamente (LIMA et al, 2007).

De acordo com a Tabela 9, foi analisado os dados obtidos e observou os resultados, logo, percebeu-se que a utilização do LI como catalisador homogêneo não teve muita diferença nos teores de ésteres referentes a outros catalisadores homogêneos “clássicos” e em relação a viscosidade cinemática que também ficou muito próxima, porém, o rendimento do biodiesel, foi que ficou mais desigual em relação a alguns trabalhos, pois os que utilizavam catalisadores homogêneos “clássicos”, geralmente na síntese havia formação de emulsão (sabão), então a perda citada entre os autores em relação ao rendimento de biodiesel variava principalmente na quantidade de catalisador que utilizavam.

O biodiesel com o resultado mais acentuado encontrou-se com o teor de éster de 89,6%, rendimento em massa de biodiesel de 89,49%, razão molar (etanol/babaçu) de 20:1, temperatura de 165 °C, LI de 1,5%, viscosidade cinemática de 3,3868 cm²/s e tempo reacional de 8 h. De acordo com os resultados, concluiu-se que o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio obteve bom desempenho como catalisador, onde o composto foi identificado de acordo com sua estrutura e acidez.

6 CONCLUSÃO

A reação de transesterificação com o óleo de babaçu e etanol foi realizada no intuito de estudar e aperfeiçoar o processo de obtenção de ésteres etílicos com o líquido iônico p -toluenosulfonato de piridínio.

Fez-se as características físico-químicas do óleo de babaçu empregando as normas estabelecidas pela “American OilChemists’society” (AOCS) e “American Society for TestingandMaterials” (ASTM)e observou-se que os resultados das análises estavam dentro da faixa estabelecida pelas mesmas.

O Líquido Iônico (LI) foi sintetizado e caracterizado pelas técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética de Próton (RMN ¹H)e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR). Observou-se que o composto foi identificado de acordo com sua estrutura e acidez, demonstrando ser estável e apresentando ponto de fusão de 66,41 °C.

O LI [Py⁺p-TSA⁻] obteve melhor desempenho na síntese do biodiesel; utilizando, a seguinte condição realizada: temperatura 165 °C, tempo de reação 8 horas, 1,5% do LI e razão molar 20:1 (EtOH/babaçu).

Na reação de transesterificação do biodiesel etílico, o LI demonstrou boa atividade catalítica o qual é atribuído pela sua forte acidez de Bronsted com bons resultados na conversão dos ésteres etílicos acima de 85 % e rendimento em massa média de biodiesel em 89,49 % e medida de viscosidade média de 3,38 mm²/s.

Análise de dados do planejamento fatorial foi realizado, pelo programa statistic 10.0 empregando a metodologia de superfície de resposta (MSR) e observou pontos pertinentes às sínteses realizadas.

No entanto o LI utilizado ofereceu tal vantagem frente aos catalisadores “clássicos”, devido, em nenhum momento formar de emulsões nas sínteses realizadas, e isto é um grande avanço, pois este problema é um dos mais inconvenientes, devido, prejudicar o motor do veículo.

Visando que o uso deste catalisador foi importante para demonstrar que foi possível realizar as sínteses de biodiesel, logo, este LI é viável para novos estudos a fim

de otimizar seu processo e podendo até ser utilizado na indústria para produção de biodiesel em grande escala, porém no momento estar apenas em fase de estudos para interesse acadêmico e de acordo com a evolução das pesquisas pode-se obter um resultado satisfatório e assim o resultado obtido com sucesso, ser produzido em escala industrial.

7 TRABALHOS FUTUROS

Visando perspectivas futuras no avanço tecnológico do biodiesel, este trabalho, vem com a proposta de demonstrar que o líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio é uma alternativa às sínteses de biodiesel no uso como catalisador homogêneo, devido apresentar conversão em ésteres com um valor acentuado acima de 89 %, não apresentar formação de emulsões e podendo este LI, também ser reciclado; minimizando assim impactos ambientais.

Portando, estudos posteriores em relação a este trabalho, pode-se alcançar destacável grau de excelência, desde que, haja modificação na faixa de trabalho e faça-se também uma otimização da síntese em que se obteve maior conversão de ésteres.

8 REFERÊNCIAS

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

ACT-AGÊNCIA DE COMERCIALIZAÇÃO DE TECNOLOGIA. Processo de Modificação de Biodiesel ou Outros Substratos de Ácidos Graxos e Seus Derivados por Reações de Epoxidação Através de Catálise Enzimática Suportada em Líquidos Iônicos e Suas Aplicações. REGISTRO Nº PI 1106537-0. Campus Universitário Darcy Ribeiro, Edifício CDT. Brasília – DF. Disponível em: <www.cdt.unb.br/vitrine/files/solucoes/120.pdf> Acessado dia:15 jan(2015).

AGHABARARI B., DOROSTKAR N. e MARTINEZ-HUERTA M. V.; Synthesis of biodiesel from *Nigella sativa* seed oil using surfactant-Brønsted acidic-combined ionic liquid as catalyst; *Fuel Processing Technology* 118 (2014) 296–301.

ALVIM H. G de O.; Efeito de Líquido Iônico Sobre a Reação de Biginelli em Condições de Catálise Homogênea e Heterogênea; Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica; Universidade de Brasília Instituto de Química, Brasília; agosto de (2013).

AMAIS R. S.; Desenvolvimento de Procedimento para Análise Inorgânica de Biodiesel Usando Técnicas Espectroanalíticas; Dissertação de mestrado na área de concentração: Química Analítica; Programa de Pós-Graduação em Química; Departamento de Química; UFSCAR, São Carlos - SP(2010).

ANDRADE I. L. e GALVÃO V.; Rede de colaboração científica das principais oleaginosas envolvidas na produção do biodiesel no Brasil; *Diálogos & Ciência*, 34, 24-27, (2014).

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2006. Aprova o regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília(2012).

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde, 2003. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 12 de maio de (2013).

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Gás natural e Biocombustíveis. Resolução n.º 14, de 11 de maio de 2012. Regulamento Técnico n.º 04/ (2012). Brasília: Diário Oficial da União, n. 236.

ARAÚJO F. D da S., MOURA C. V. R de e CHAVES M. H.; Biodiesel metílico de *dipteryx lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação. Quim. Nova, Vol. 33, No. 8, 1671-1676, 2010.

BALLEN M.; Aditivos melhorados das propriedades de fluxo a frio em biodiesel. Dissertação apresentada ao curso de pós-graduação em engenharia química na área de desenvolvimento de processos químicos para obtenção do título de mestre em engenharia química. Universidade Federal do Paraná – CT (2012).

BENEVIDES, M. S. L. Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea. 2011. 75 f. Monografia (Bacharelado em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, (2011).

BERNAL E. G., de los RÍOS A.P., FERNÁNDEZ F. J. H., LARROSA-GUERRERO A., GINESTÁ A., SEGADO S. S., LOZANO L. J. e GODÍNEZ C. Aplicaciones de los Líquidos Iónicos en la Industria Química. IV Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, Vol. 4, 66-68, (2011).

BORGES L. B. B. Aplicação de catalisador químico heterogêneo na transesterificação de misturas etanólicas de óleo de soja. Dissertação de mestrado da Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” para obtenção do título de mestre em ciências. Área de concentração: Ciências e tecnologia de Alimentos. Piracicaba, (2014).

BRONDANI D., VIEIRA I. C., DUPONT J. e SCHEEREN C. W.; Biossensor à Base de Nanotubos de Halosita, Líquido Iônico e Nanopartículas de Platina; XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica; SB 13 p.1132-1134 (2010). Porto Alegre – RS, Brasil.

BRUGNAGO R. J.; Carboxilatos Lamelares como Catalisadores em Reações de Transesterificação e Esterificação Simultâneas; Dissertação de Mestrado apresentada ao

Programa de Pós-Graduação em Química na Área de Química Orgânica. UFPR – Curitiba, (2011).

CALADO V., MONTGOMERY D.; Planejamento de Experimentos Usando a Estatística; E-papers Serviços Editoriais LTDA; Rua Mariz e Barros, 72, sala 202, Praça da Bandeira – Rio de Janeiro; CEP: 20270006, Rio de Janeiro – Brasil; CNPJ: 03484075/0001-83; <http://www.e-papers.com.br>.(2003).

CANCIAM C. A.; Aplicação da Análise de Regressão Linear na Predição do Coeficiente de Expansão Térmica dos Líquidos Iônicos Imidazólicos [Hmim][Pf₆], [Bmim][Tf₂n] E [Bmim][Pf₆]. Revista CIATEC – UPF, vol.4 (2), p.p.15-23, (2012).

CÂNDIDO L. G.; Líquidos Iônicos: Efeito da Temperatura Sobre a Condutividade Iônica. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, (2012).

CARRAZZA L. R., ÁVILAR J. C. C e, SILVA M. L da; Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Babaçu (*Attalea spp.*) 2ª edição. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), Brasília – DF, (2012).

CASSOL C. C.; Líquidos Iônicos em Processos de Extração Seletiva de Compostos Aromáticos, Nitrogenados e Sulfurados em Frações do Petróleo; Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química – Laboratório de Catálise Molecular; UFRS - Porto Alegre, (2007).

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 UFPA, João Pessoa - PB, (2011).

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).

COLLINS C. H., BRAGA G. L. e BONATO P. S.; Fundamentos de cromatografia. Ficha catalográfica elaborada pela biblioteca central da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, (2007).

COLOMBO, K. e BARROS, A. A. C.; Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel; Evidência, Joaçaba v. 9 n. 1-2, p. 7-16, janeiro/dezembro (2009).

CORDEIRO. C. S., SILVA. F. R., WYPYCH. F e RAMOS. L. P.; Catalisadores Heterogêneos Para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477-486, (2011).

DABDOUB. M. J., BRONZEL. J. L e RAMPIM. M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 776-792, (2009).

Da ROCHA G.; Determinação do teor de biodiesel no petrodiesel através da RMN em baixo campo, aliada a calibração multivariada. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Químico, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. UFPR – Curitiba, (2013).

Da SILVA I. C.; Estudo Avaliativo da Reutilização e Recuperação dos Líquidos Iônicos Empregados na Purificação do Biodiesel. Monografia de Bacharel pelo Programa de Recursos Humanos na Área de Engenharia Química; UFMA – São Luís, (2013).

Da SILVA P. V. S.; Estudo da Produção de Biodiesel de Óleo de Coco Bruto Via Catálise Básica. Monografia apresentada ao departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humana para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia UFERSA – Angicos – RN, (2013).

De CASTILHO A. P., BARROS A. A. C., MEIER H. F., COLOMBO K. e WIGGERS V. R., Desenvolvimento de Metodologia para Produção de Biodiesel por Catálise Heterogênea, VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação 23 A 27 de Julho de (2009). Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

De FRANÇA C. G. B.; O Setor de Biodiesel no Brasil: Uma Análise do Período de 2010 a 2014; Monografia Apresentada ao Curso de Gestão de Agronegócios, da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - Gestão de Agronegócios; UNB Brasília – DF, (2014).

De LIRA L de F. B.; Desenvolvimento de Métodos Analíticos para monitoramento da Qualidade do Biodiesel e Suas Misturas; Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química; Departamento de Química Fundamental; UFPE – Recife-PE, **(2010)**.

De OLIVEIRA A. I. T., ALEXANDRE G. P. e MAHMOUD T. S.; Babaçu (Orbignyasp): Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo. Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia BBR – Biochemistry and Biotechnology Reports - ISSN 2316-5200 Número Especial v. 2, n. 3, p. 126-129, **(2013)**.

De OLIVEIRA A. C.; Métodos de Contribuições de Grupos Aplicados a Reações para a Formação de Biodiesel; Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos; UFSCAR – São Paulo - SP, **(2010)**.

De OLIVEIRA I. K.; Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Biodiesel e Mistura Biodiesel/Diesel. Dissertação de Mestrado na Área de Química Analítica. UNICAMP – Campinas –SP, **(2008)**.

De PAIVA E. J. M.; Estudo da Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Babaçu e Etanol Utilizando a Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons; Dissertação de Mestrado em Ciências pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos; Escola de Engenharia de Lorena; USP – Lorena, **(2010)**.

De SOUZA D. A.; SCAPIN E. e GUARDA E. A.; Síntese de Biodiesel Catalisada por Líquido Iônico Utilizando Óleos de Soja e Pinhão-Manso Como Matéria prima; Seminário de Iniciação Científica UFT; 11 a 14 de dezembro de **(2012)**. Campus de Palmas.

De SOUZA T. B.; Revisão da Equação de Cálculo de Índice de Cetano Para as Características do Diesel Comercializado no Paraná. Dissertação de mestrado pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia da Universidade em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, na Universidade Federal do Paraná – UFPR – Curitiba, **(2008)**.

De VASCONCELOS L. G.; Produção de Biodiesel Etílico em Meio Ácido Induzido por Micro-Ondas (2,45 GHz) em Reator de Escala Piloto; Dissertação de Mestrado em Engenharia Química; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos; UFSC, Florianópolis - SC, (2011).

DEMIRBAS. A.; Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and Non catalytic supercritical methanol transesterification methods. Progress in Energy and Combustion Science, v. 31, p. 466–487. (2005).

DIAS F. R. F., FERREIRA V. F. e CUNHA A. C.; Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica; Rev. Virtual Quim. [Vol 4] [No. 6] [840-871], (2012).

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 motor 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).

Dos SANTOS M. R.; “Síntese e Aplicação de Ligantes Ionofílicos em Catálise Bifásica - Efeito do Líquido Iônico e Mecanismos”. Tese de Doutorado pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília; Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica (LaQuiMeT), (2012).

DOMINGOS A. K.; Produção de Biodiesel Via Catálise Heterogênea. Tese de Doutorado pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, (2010).

DUANG, Z.; GU, Y.; ZHANG, J.; ZHU, L.; DENG, Y.; Proticpyridinium ionic liquids: syhthesis, acidity determination and their performances acid catalysis. J. of Molecular Catalysis Chem: A, v. 250, n. 1-2, p. 163-168, (2006).

E SILVA. A P. dos S.; Caracterização físico-química e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (Orbignyaphalerata Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos, pró-reitoria de pesquisa e pós-graduação, programa de pós-graduação em ciências farmacêuticas, Universidade Federal do Piauí UFPI – PI,(2011).

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

FAUZI A. H. M. e 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).

FERREIRA M. E. M.; Análise Exergoeconômica da Produção de Biodiesel de Babaçu Obtido por Via Metflica e Etflica. Tese Doutor em Engenharia Florestal, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, UFPN – Curitiba, (2014).

FILHO J. B. da S; Produção de Biodiesel Etflico de Óleos e Gorduras Residuais (ogr) em Reator Químico de Baixo Custo. Dissertação à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração: Engenharia de Materiais, da Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus. – (2010).

FRANÇA J. M. P., REIS F., VIEIRA S. I. C., LOURENÇO M. J. V., SANTOS F. J. V., NIETO de CASTRO C. A. e PÁDUA A. A. H.;Thermophysical Properties of Ionic Liquid Dicyanamide (DCA) Nanosystems; J.M.P. França et al. / *J. Chem. Thermodynamics* 79 (2014) 248–257.

FRANZOI. A. C., BRONDANI. D. ZAPP. E., MOCCELINI. S. K., FERNANDES. S. C. e VIEIRA. I. C.; Incorporação de Líquidos Iônicos e Nanopartículas Metálicas na Construção de Sensores Eletroquímicos. *Química Nova*, Vol. 34, No. 6, 1042-1050, (2011).

GALGANO P. D.; Líquidos Iônicos Tensoativos: Correlação entre Estrutura Molecular e Propriedades Micelares de Cloretos de 1,3-dialquilimidazólio. Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química. USP-SP,(2012).

GAMA P. E., SAN GIL R. A. da S e LACHTER E. R.; Produção de Biodiesel Através de Transesterificação In Situ de Sementes de Girassol Via Catálise Homogênea e Heterogênea; *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, 1859-1862, (2010).

GERIS. R., dos SANTOS. N. A. C., AMARAL. B. A., MAIA. I de S., CASTRO. V. D. e CARVALHO. J. R. M.; Biodiesel de soja – Reação de Transesterificação Para Aulas Práticas de Química. *Química Nova*, vol.30, no.5, 1369-1373, (2007).

GUO. WEILIN. LI. HELIAN. JI. GUANGLEI. e ZHANG GUANGYOU; Ultrasound-assisted production of biodiesel from soybean oil using Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. *Bioresource Technology* 125, 332–334. (2012).

ISSARIYAKUL T, DALAIA.K.;Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31(2014)446–471.

ISSUU.2º Anuário Brasileiro das indústrias de Biomassa e Energias Renováveis-2013/2014. 130p. páginas 22-25, (2013).

LEUNG. D. Y. C., WU. X e LEUNG. M.K. H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* v. 87 p. 1083–1095, (2010).

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

LIANG. X, XIAO. H. e QI C.; Efficient procedure for biodiesel synthesis from waste oils using novel solid acidic ionic liquid polymer as catalysts. *Fuel Processing Technology*, v.110, p. 109–113, (2013).

LIMA A. L., LIMA A. P., PORTELA F. M., SANTOS D. Q., NETO W. B., HERNÁNDEZ-TERRONES M. G. e FABRIS J. D.; Parâmetros da Reação de Transesterificação Etlíca com Óleo de Milho para Produção de Biodiesel; *Ecl. Quím.*, São Paulo, 35 - 4: 101 - 106, (2010).

LIMA J. R de O., da SILVA R. B., da SILVA C. C. M., dos S. L. S. S., JR. J. R dos S., MOURA E. M. e de MOURA C. V. R.; Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por Via Etanólica. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 600-603, (2007).

LIMA, P. G.; Micro-ondas na Síntese de Líquidos Iônicos. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 4, p. 325-338, out, (2011).

LÔBO I. P., FERREIRA S. L. C. e Da CRUZ R. S.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, (2009).

LOPES M. A.; Aplicação da Catálise Heterogênea na Indústria Petroquímica; Representante Beta EQ e estudante da FURG; Texto enviado em: sexta-feira, 24 de outubro de 2014. Disponível em <http://betaeq.blogspot.com.br/2014/10/aplicação-da-catalise-heterogênea-na.html>. Acessado em 26 fev.(2015) às 11:11 min.

MEDEIROS G. A.; GONÇALVES S. B.; RODRIGUES D. S. e NETO B. A. D.; Enzimas e Líquidos Iônicos: Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo *Rev. http://www.uff.br/rvq. Virtual Quim.*,(2013), 5 (1), 74-94.

MENDES T. C.; Desenvolvimento e Aplicação de Líquidos Iônicos na Extração e Eletrodeposição de Metais: Estudo de Caso da Recuperação Eletrolítica de Cobre Proveniente de Resíduo Sólido Industrial; Tese de Doutorado Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos; UFSC, (2013).

MENEGHETTI S. M. P., MENEGHETTI M. R. e BRITO, Y. C.; A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel; *Rev. Virtual Quim.*,(2013), 5 (1), 63-73.

MORENO J. S., JEREMIAS S., MORETTI A., PANERO S., S. PASSERINI SCROSATI B. e APPETECCHI G. B.; IonicLiquidMixturesWithTunablePhysicochemicalProperties. *Electrochimica Acta* (AcceptedManuscript), <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2014.11.070>, (2014).

MOTA. C. J. A., da SILVA. C. X. A. e GONÇALVES V. L. C.; Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, (2009), v. 32, n.3, p. 639-648.

MOURA K. R. M., BRANDÃO K. S. R., FREIRE S de F., MACIEL A. P., SOUZA A. G. e SILVA F. C.; Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando Delineamento Composto Central Rotacional e Superfície de Resposta. *Revista Científica – Caderno de pesquisa* p. (31-36), ano:(2010).

MOUZINHO A. M. C.; Produção de Biodiesel a Partir do óleo Vegetal de Babaçu (*Orbignyamaritina*) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais. Dissertação apresentada ao curso de mestrado em química da universidade federal do maranhão para obtenção de mestre em química analítica, UFMA - São Luís – MA, (2007).

MUHAMMAD N., ELSHEIKH Y. A., MUTALIB M. I. A., BAZMI A. A., KHAN R. A., KHAN H., RAFIQ S., MAN Z. e KHAN I.; An Overview of the Role of Ionic Liquids in Biodiesel Reactions; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1–10.

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).

NETO B de B., SCARMÍNIO I.S., BRUNS R.E.; Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria; Copyright, Editora da UNICAMP, Caixa postal 6074 Cidade Universitária – Barão Geraldo, CEP 13083-790, Campinas – SP – Brasil, Tel (19) 3778-1015 Tel/Fax (19) 3788-1100; www.editora.unicamp.br. (2001).

NETO A. A. C.; Desenvolvimento de Massa Alimentícia Mista de Farinhas de Trigo e Mesocarpo de Babaçu (*Orbignya sp.*). Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Alimentos na Área de Concentração em Tecnologia de Alimentos. Instituto de Tecnologia, UFRJ – Seropédica - RJ, (2012).

NEVES S da C., RIBEIRO L. M., da CUNHA I. R. G., PIMENTA M. A. S., MERCADANTE-SIMÕES M. O. e LOPES P. S. N.; Diaspore structure and germination ecophysiology of the babassu palm (*Attalea litorea*). *Flora* 208 (2013) 68– 78.

OLIVEIRA A de S.; Uso do Óleo de Pinhão-Manso (*Jatropha curcas* L.) Para a Produção de Biodiesel. Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia. UNB. Brasília - DF, (2014).

PAVIA D. L.; KRIZ G. S.; LAMPMAN G.M.; VYVYAN J. R.; Introdução a Espectroscopia. Quarta edição. Cengage Learning Editora LTDA. Rua Werner Siemens, 111-Prédio 20 – Espaço 04, Lapa de Baixo – CEP: 05069-900, São Paulo-SP. Tel: (11) 3665-9000/ Fax: (11) 3665-9901.

RAMOS L. P., DA SILVA F. R., MANGRICH A. S. e CORDEIRO C. S.; Tecnologia de Produção de Biodiesel; Rev. Virtual Quim, (2011)|Vol 3| |No. 5| |385-405|.

RECURSOS EDUCATIVOS – Teses, Documentos, Publicações; Líquido Iônico; Disponível no site: <<http://finslab.com/enciclopedia/letra-l/liquido-ionico.php>. Acessado dia: 06 mar.(2015) às 17:58 min.

RELATÓRIO TÉCNICO Nº 03/2014/SBQ/RJ.; Apresentação dos resultados dos Testes de uso experimental e específico de biodiesel e suas misturas com óleo diesel em teores diversos do autorizado em legislação. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Superintendência de Biocombustíveis e Qualidade de Produtos; RJ, (2014).

SANTOS, A. M. C. M. Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (*Orbignya Martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, (2007).

SANTOS. A. P. B e PINTO. A. C. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. Química Nova na Escola. Vol.31 Nº 01.(2009).

SILVA G. dos S., INOUE D. Y., DORS G., JUNIOR A. F. e CASTRO H. F. de.; Desempenho de Diferentes Lipases Imobilizada na Síntese de Biodiesel de Palma. Acta Scientiarum -Technology Maringá, v.33, n.2, p.197-203, (2011).

SILVEIRA S. D.; Produção de Biodiesel de Óleo de Macaúba (*Acrocomia Aculeata*) Via Esterificação Seguida de Transesterificação Metálica com Catalisador Básico; Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), como obtenção do título de Mestre em Ciências (Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica). Rio de Janeiro RJ, (2014).

SILVERSTEIN R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. J.; Identificação Espectrométrica dos Compostos Orgânicos. Sétima edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Travessa do Ouvidor, 11. Rio de Janeiro-RJ. Fax: (21) 2221-3202. www.ltceditora.com.br . (2007).

SITE: <http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>. Acessado em: 27 dez(2014) às 13:34 min.

SOROMENHO M. R. C.; Síntese, Purificação e Caracterização Físico-Química de Líquidos Iônicos Derivados do Ião Colínio; Dissertação de Mestrado em Química na Área de Especialização em Química; Faculdade de Ciências - Departamento de Química e Bioquímica; Universidade de Lisboa, (2011).

SOUZA, D. A.; SCAPIN, E.; GUARDA, E. A.; MARTINS, A. A. e NUNES, R. M.; Utilização de Líquidos Iônicos na Síntese de Biodiesel; BIOCOM - 4º Simpósio Nacional de Biocombustíveis; Período de 19 e 20 de maio de 2011; Rio de Janeiro – RJ; Disponível em: <http://www.abq.org.br/biocom/2011/trabalhos/67-9685.htm>. Acessado em: 26 de fev. (2015) às 14:21 min.

SOUZA M. H. S. L., MONTEIRO C. A., FIGUEREDO P. M. S., NASCIMENTO F. R. F. e GUERRA R. N. M.; Ethnopharmacological use of babassu (Orbignyaphalerata Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil. M.H.S.L. Souza et al. / Journal of Ethnopharmacology 133, 1–5, (2011).

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).

THIELE D.; Oligomerização de Olefinas Empregando Complexos de Metais de Transição Dissolvidos em Líquidos Iônicos Organo-Aluminatos; Tese de Doutorado em Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Instituto de Química; UFRS - Porto Alegre, (2010).

UNICA – União da Indústria de Cana de Açúcar; Etanol - 60 Países Já Adotam Mistura Obrigatória de Biocombustíveis aos Combustíveis Fósseis; Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticia/27251092920325965467/60-paises-ja-adotam>

mistura-obrigatoria-de-biocombustiveis-aos-combustiveis-fosseis/>; São Paulo - Brasil.
Acessado em: 12 mar.(2015) às 17:25 min.

VASCONCELOS S. N. S. e PIZZUTI L.; Síntese do Líquido Iônico Hexafluorofosfato de 1-Butil-3-Metilimidazólio [BMIM][PF₆]. Revista Ceciliana Dez 4(2): 90-93, (2012).

VIEIRA S. S.; Produção de Biodiesel Via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos; Programa de Pós-Graduação em Agroquímica na Área de Concentração Agroquímica; UFLV – Lavras (MG), (2011).

VIOMAR A.; Estudo Das Variáveis Da Produção De Biodiesel. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre. Guarapuava-PR, (2013).

ZARAMELLO L.; Estudo Teórico do Mecanismo de Transesterificação de Triglicerídeos de Cadeia Curta Catalisada por Ácido; Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química na Área de Concentração: Físico-Química; Departamento de Química; UFSC, Florianópolis - SC, (2011).

YUE. C. FANG. DONG. LIU. LIN & YI. T. F.; Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. Journal of Molecular Liquids. v.163(3) p. 99–121, (2011).

WEGNER A. C.; Obtenção e Caracterização do Biodiesel com Métodos “TDSP Modificado” Utilizando Mistura de Etanol/Metanol; Dissertação de Mestrado em Química; Programa de Pós-Graduação em Química; Instituto de Química; UFRS Porto Alegre - RS, (2014).