



**PRH ANP-44.1**  
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS ANP - 44.1

**UFRN**  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

**prh**  
Programa de  
Recursos Humanos  
da ANP



**anp**  
Agência Nacional  
do Petróleo,  
Gás Natural e Biocombustíveis

GESTÃO: **Finep**

*Dissertação de Mestrado*

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS  
PROFUNDOS A BASE DE ETILENOGLICOL E  
SAL DE FOSFÔNIO NA SÍNTESE DE  
BIODIESEL**

**José Demétrio Nery Cavalcante**

**Maio de 2022**

JOSÉ DEMÉTRIO NERY CAVALCANTE

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS A BASE DE ETILENOGLICOL E  
SAL DE FOSFÔNIO NA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Natal/RN

Maio de 2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cavalcante, José Demétrio Nery.

Uso de solventes eutéticos profundos a base de etilenoglicol e sal de fosfônio na síntese de biodiesel / José Demétrio Nery Cavalcante. - 2022.

81 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2022.

Orientador: Dra. Camila Gambini Pereira Courtial.

Coorientador: Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

1. Solventes Eutéticos - Dissertação. 2. Biocombustíveis - Dissertação. 3. Catálise - Dissertação. 4. Projeto de Processos - Dissertação. 5. Óleo de Soja - Dissertação. 6. Etanol - Dissertação. I. Courtial, Camila Gambini Pereira. II. Chiavone-Filho, Osvaldo. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.061(043.3)

JOSÉ DEMÉTRIO NERY CAVALCANTE

**USO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS A BASE DE ETILENOGLICOL E  
SAL DE FOSFÔNIO NA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Defesa de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dra. Camila Gambini Pereira Courtial  
Orientadora – UFRN

---

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho  
Coorientador - UFRN

---

Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira  
Avaliador Interno – Professor – UFRN

---

Prof. Dr. Anderson Alles de Jesus  
Avaliador Externo – Professor – UFMA

Natal/RN

Maio de 2022

*“Seja cortês com todos, mas íntimo de poucos, e deixe estes poucos serem bem testados antes que você dê a eles a sua confiança. A verdadeira amizade é uma planta de crescimento lento, e deve experimentar e resistir os choques da adversidade antes de ser receber o nome de amizade”*

*George Washington,  
Presidente dos Estados Unidos da América*

*A minha mãe, **Oneide**, que sempre me apoiou e incentivou a estudar e a buscar um futuro melhor, para mim e para minha família.*

*A minha avó, **Merenciana**, e a minha tia, **Gecilda**, que sempre estiveram presentes na minha vida e me ensinaram a ter caráter e honestidade.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me proporcionado coragem de enfrentar os meus desafios e a bênção de ter a família maravilhosa que tenho.

A minha mãe, Oneide, que sempre batalhou para dar a mim e a minha irmã, Thalita, a melhor vida e as melhores oportunidades que podia ter.

Ao meu pai, Josimar, por sempre ter me apoiado e estado ao meu lado.

A minha avó Merenciana, por sempre me incentivar a buscar o melhor e que me influenciou com toda a sua coragem, bondade e sabedoria e por me corrigir quando foi necessário.

A minha tia Gecilda, que sempre se preocupou e cuidou de mim, independente de qual fosse a situação.

Aos meus tios Carlos, Fábio e Romilton que são os meus grandes apoiadores e melhores conselheiros.

A minha irmã, Thalita, que sempre me deu motivos para sorrir.

As minhas tias Lúcia e Maria de Fátima por terem acreditado em mim e em minhas capacidades, sempre incentivando e aconselhando quando precisei.

Ao meu tio Chico Chagas (*in memoriam*) pelo carinho e apoio que sempre demonstrou, mesmo à distância, e por sempre ser uma pessoa trabalhadora, bondosa e caridosa da qual sempre tentei me espelhar em ser.

A toda minha família agradeço imensamente pelo apoio, pelo amor e carinho, mas principalmente, por me permitirem compartilhar seu nome.

Aos meus professores da UFRN que sempre me forçaram a alcançar o meu melhor.

Em especial aos meus orientadores, Osvaldo Chiavone Filho e Camila Gambini Pereira Courtial, que me ensinaram e me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Aos meus professores do CCE, Augusto (Branco), Jacicleuma, Vandir e Uirobijara (Naguinho) que marcaram a minha vida estudantil.

Aos meus grandes amigos Jacob, Luiz Joseano e João Antônio pelos momentos de lazer e descontração que sempre me proporcionaram.

Aos meus amigos João Afonso, Vitória Cibely, Arthur Mathaus e Diego Medeiros por me permitirem entrar em suas vidas, e por me aliviar de todas as preocupações que tive dia após dia durante os momentos difíceis da pandemia e pelos momentos compartilhados, de risadas, de ensinamentos, de preocupação e superação.

AO PRH-ANP 44.1, ANP e FINEP por possibilitarem a realização desse estudo, por meio de seu financiamento e bolsas concedidas.

A todos aqueles que me ajudaram e participaram da minha vida acadêmica.



## RESUMO

As questões ambientais vêm ganhando um forte protagonismo nas últimas décadas, devido principalmente às altas taxas de poluição geradas pelo consumo exacerbado dos recursos naturais. Do ponto de vista dos combustíveis, a produção de biodiesel surge como método de substituição de combustíveis não-renováveis. Como forma de tornar a síntese de biodiesel ainda mais verde, o uso de Solventes Eutéticos Profundos (DES) como meio solvente e de catálise se apresenta interessante. Devido a biodegradabilidade dos DES e ausência de toxicidade, além da sua capacidade de simplificar o processo de purificação dos produtos seu uso se destaca como meio alternativo. Este estudo possui como propósito a análise do procedimento da síntese de biodiesel por meio da utilização de DES, bem como os principais fatores que influenciam o seu processo reacional. Por meio do óleo de soja e etanol e utilizando um planejamento fatorial de  $3^{4-1}$ , os parâmetros do estudo foram a temperatura reacional, o pH do meio, a razão molar do álcool/óleo e a razão molar dos componentes formadores do DES, se utilizando da metodologia da superfície de resposta para a obtenção do ponto ótimo. A partir do ponto as características de densidade e viscosidade do biodiesel e do DES foram descritas a partir de intervalos definidos de temperatura, assim como o comportamento cinético da reação com a variação do tempo. Os comportamentos estudados sendo determinados com dentro dos padrões usuais encontrados na literatura.

Palavras-Chave: solventes eutéticos; biocombustíveis; catálise; projeto de processos; óleo de soja; etanol.

## ABSTRACT

Environmental issues have gained a strong role in recent decades, mainly due to the high pollution rates generated by the exacerbated consumption of natural resources. From the point of view of fuels, the production of biodiesel appears as a method of replacing non-renewable fuels. As a way to make your production even greener, the use of Deep Eutectic Solvents (DES) as a solvent medium and catalysts for the reactions for the production of biodiesel becomes interesting. This is due to DES biodegradability and absence of toxicity in addition to its ability to simplify the product purification process. This study aims to analyze the process of production of biofuels through the use of DES, as well as the main factors that influence the reaction process. Using soya oil and ethanol and using a  $4^3$  factorial design, the studied parameters were the reaction temperature, the pH, the molar ratio of alcohol/oil and the molar ratio of the components that form DES, using the response surface methodology to obtain the optimal point. From that point, the density and viscosity characteristics of biodiesel and DES were described from defined temperature intervals, as well as the kinetic behavior of the reaction with time variation. The studied behaviors are within the usual standards in the literature.

Keywords: Deep Eutectic Solvents, Biodiesel, Catalyst.

# Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	4
2. Revisão Bibliográfica .....	6
2.1 Diesel.....	6
2.2 Biodiesel.....	6
2.2.1 Síntese por Transesterificação .....	7
2.2.2 Síntese por Esterificação .....	9
2.2.3 Fatores que interferem na síntese de biodiesel .....	11
2.3 Solventes Eutéticos Profundos .....	12
2.3.1 Definição .....	13
2.3.2 Separador natural de fases .....	14
3. Materiais e Métodos .....	20
3.1 Materiais .....	20
3.2 Equipamentos .....	20
3.2 Formulação do DES .....	21
3.3 Planejamento Experimental.....	22
3.5 Síntese do Biodiesel .....	24
3.6 Caracterização das Densidades.....	25
3.6 Caracterização das Viscosidades .....	25
3.6 Estudo da Cinética.....	26
3.6 Reutilização do Solvente .....	26
4. Resultados e Discussões .....	29
4.1 Fluxograma do Estudo.....	29
4.2 Análise Estatística .....	30
4.3 Dados Obtidos da Otimização .....	34
4.4 Comparação com a literatura.....	37
4.4 Estudo das características do solvente.....	39

4.5 Estudo das características do biodiesel.....	40
4.6 Estudo da cinética da reação.....	42
4.6 Estudo da reutilização do solvente .....	51
5. Conclusões.....	55
Referências Bibliográficas.....	56
Apêndice A – Dados Coletados.....	64

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Transesterificação .....	8
<b>Figura 2.2</b> - Etapas da reação de transesterificação.....	9
<b>Figura 2.3</b> - Esterificação .....	10
<b>Figura 2.4</b> - Síntese de biodiesel na presença de DES, onde T são os triglicerídeos, M o álcool metílico, D o DES e G a glicerina. ....	15
<b>Figura 3.1</b> - Esquema da fabricação do DES.....	22
<b>Figura 4.1</b> - Fluxograma da Síntese do Biodiesel.....	29
<b>Figura 4.2</b> – Diagrama de Pareto .....	31
<b>Figura 4.3</b> - Eficiência vs pH vs Temperatura.....	34
<b>Figura 4.4</b> - Eficiência vs Razão Sal/MEG vs Temperatura .....	35
<b>Figura 4.5</b> - Eficiência vs Razão A/O vs Temperatura.....	36
<b>Figura 4.6</b> - Eficiência vs Razão Sal/MEG vs Razão A/O.....	36
<b>Figura 4.7</b> - Dados da regressão para os coeficientes cinéticos de pseudo primeira ordem...44	
<b>Figura 4.8</b> - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo primeira ordem para a obtenção da Energia de Ativação .....	46
<b>Figura 4.9</b> - Dados da regressão para os coeficientes cinéticos de pseudo segunda ordem ...48	
<b>Figura 4.10</b> - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo segunda ordem para a obtenção da Energia de Ativação .....	49
<b>Figura 4.11</b> - Análise comparativa do reuso de DES na síntese de biodiesel .....	52

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Reagentes utilizados .....	20
<b>Tabela 3.2</b> - Equipamentos utilizados.....	21
<b>Tabela 3.3</b> - Intervalo dos parâmetros .....	23
<b>Tabela 3.4</b> - Matriz dos ensaios do planejamento $3^{4-1}$ .....	23
<b>Tabela 4.1</b> - Comparativo com resultados da literatura com o ponto ótimo obtido na reação de transesterificação usando o catalisador formado pela reação do brometo de metil trifenilfosfônio com o monoetilenoglicol .....	38
<b>Tabela 4.2</b> – Avaliação da viscosidade e densidade do solvente no PO em função da temperatura.....	39
<b>Tabela 4.3</b> - Avaliação da viscosidade e densidade do biodiesel no PO em função da temperatura.....	41
<b>Tabela 4.4</b> - Parâmetros cinéticos da transesterificação considerando reação de pseudo primeira ordem.....	45
<b>Tabela 4.5</b> - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo primeira ordem para a obtenção da Energia de Ativação.....	46
<b>Tabela 4.6</b> - Parâmetros cinéticos da transesterificação considerando reação de pseudo segunda ordem.....	48
<b>Tabela 4.7</b> - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo segunda ordem para a obtenção da Energia de Ativação.....	49
<b>Tabela 4.8</b> - Comparação com a literatura dos dados da Energia de Ativação .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	–	Conselho Nacional de Política Energética
DES	–	Solvente Eutético Profundo
HPLC	–	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LI	–	Líquidos Iônicos
MEG	–	Mono etileno glicol
pH	–	Potencial Hidrogeniônico
PO	–	Ponto Ótimo da Reação
Pro-Álcool	–	Programa Nacional do Álcool
R <sup>2</sup>	–	Fator de Correlação Linear
μ	–	Viscosidade Dinâmica
η	–	Eficiência Reacional
ρ	–	Massa Específica

---

---

# INTRODUÇÃO

---

---



# 1. Introdução

A geração e consumo de energia tem sido um dos pilares da humanidade desde seu início, mas desde a Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra do século XVIII, vem ganhando um protagonismo nunca antes visto. No começo dessa era de transformações a base energética era o carvão, com o passar dos anos e do desenvolvimento das tecnologias o petróleo ganhou destaque, se tornando até os dias atuais na fonte energética mais utilizada no mundo, não apenas como combustível fóssil, mas também como matéria prima para uma variedade crescente de produtos.

O aumento do uso dessas fontes não renováveis vêm escasseando esses bens naturais, gerando fortes consequências para as economias globais, além do fato de que esses recursos, desde extração até o consumo, geram um acúmulo de resíduos nocivos à biosfera ao seu redor, impulsionando as buscas por fontes energéticas alternativas que possam suprir essas necessidades crescentes (FONTOURA *et al.*, 2015).

Devido a isso, as energias renováveis vêm ganhando muito destaque nas últimas décadas. Dentre os vários tipos de energias a biomassa está em uma situação bastante promissora, devido à sua abundância, principalmente em países produtores agrícolas e em desenvolvimento, além de possuir balanço neutro de carbono. Igualmente ao petróleo, a biomassa, desde que devidamente processada, é fonte de compostos químicos capazes de se tornarem biocombustíveis e de uma variedade de produtos químicos, como fonte energética na forma de lenha ou carvão vegetal e na produção de óleos (MACHADO, 2013).

O Brasil possui um cenário extremamente favorável para a produção de energia via biomassa, devido às suas extensas terras cultiváveis, produzindo centenas de toneladas de cana-de-açúcar, milho e soja; e de carnes bovina, suína e de aves. A produção de cada uma dessas culturas gera enormes quantidades de resíduos que podem ser aproveitadas (MACHADO, 2013).

O consumo no Brasil de biocombustíveis é crescente e, segundo dados da ANP divulgados mensalmente, é majoritariamente de origem vegetal. O consumo dessa fonte

energética no país começou durante o governo do presidente Ernesto Geisel (1974-1979) por meio do seu Programa Nacional do Álcool (Pro-Álcool), criado em 1975 com o intuito de incentivar o consumo de etanol em detrimento do grande consumo de combustíveis fósseis, que estavam com preços inflacionados devido à crise do petróleo mundial de 1973.

Desde então, o consumo de etanol como fonte energética para veículos automotores cresceu significativamente no Brasil. No ano de 2019 a produção de etanol chegou a 35,3 milhões de metros cúbicos, um aumento de 6,94 % em relação ao ano anterior (BRASIL, 2021).

Como consequência do Pro-Álcool, a produção de biodiesel foi incentivada, o excedente da produção alcoólica juntamente com o excedente de grãos produzidos no país abriram as portas para a substituição do diesel fóssil. Em 2004, o biodiesel se tornou um dos componentes, inicialmente em caráter experimental, do diesel comercializado nos postos de abastecimento. Já em 2008, a legislação aprovou o uso obrigatório de uma adição de 2 % de biodiesel no diesel fóssil para comercialização. Esse percentual cresceu gradativamente, chegando a 13 % em março de 2021 (BRASIL, 2021).

Partindo dessa situação a produção de combustíveis a partir de biomassa ganhou um certo destaque, pelo potencial em reduzir o nível de poluentes e prováveis carcinogênicos, além do fato de serem formados de compostos biodegradáveis (MA e HANA, 1999).

A fabricação em larga escala de biocombustíveis necessita de outros tipos de compostos igualmente necessários no processo. Os materiais utilizados atualmente como catalisadores das reações de transesterificação são produtos químicos comuns, ácidos e bases, que podem sofrer uma série de ciclos dentro do processo, entretanto parte desses materiais são removidos como rejeitos. Essa saída juntamente com os rejeitos é preocupante devido ao destino que é dado, sendo produtos nocivos ao meio ambiente ou podendo ser prejudiciais em outros processamentos. A partir dessa problemática surge a necessidade de produtos alternativos para realizarem as mesmas funções.

Partindo disso, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de técnicas de aproveitamento de resíduos de biomassa se tornam imprescindíveis. E nesse sentido o uso de novos materiais, mais baratos e, ambientalmente corretos, como no caso dos Solventes Eutéticos Profundos (DES) se torna bastante atrativo.

Os DES podem ser descritos como sendo uma mistura de dois ou três componentes que desenvolvem uma forte interação por meio da formação de pontes de hidrogênio, caracterizados por serem produzidos a um custo baixo e o produto resultante ser atóxico.

Alguns trabalhos já realizaram pesquisas na área, entretanto sua versatilidade disponibiliza caminhos para o desenvolvimento de novas técnicas, possibilitando o surgimento de processos cada vez mais viáveis.

Dentre os compostos base comumente utilizados na formação do DES, o cloreto de colina ganha destaque como sendo a substância receptora de ligações de hidrogênio. As substâncias que atuam como doadores de hidrogênio geralmente são um grupo mais variado de compostos orgânicos, como os já abordados estudos de Williamson *et al.* (2017) e de Zhang *et al.* (2016).

Para a realização do estudo o sal brometo de metiltrifenilfosfônio, como receptor de hidrogênio, e o etilenoglicol, como doador de hidrogênio foram os compostos escolhidos para formarem o DES.

A escolha dos componentes acima se deu por meio de análises de trabalhos pré-existentes e da necessidade de se encontrar novos reagentes para a obtenção do DES. A ausência de estudos com essa combinação de DES, não somente na área de biocombustíveis como em outras áreas de estudo torna o estudo necessário para a obtenção de uma maior variabilidade de resultados.

Como observado por Lee *et al.* (2016), o uso de compostos derivados de fósforo já apresenta uma certa predisposição a atuarem como meios catalisadores ácidos para esterificação e transesterificação de óleos. O uso do etilenoglicol e do óleo de soja e álcool etílico se tornam interessante pela facilidade e abundância da substância no mercado.

Este estudo possui como propósito a análise da produção de biocombustíveis por meio da utilização de DES como meio catalisador da reação.

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é realizar a síntese de biodiesel por meio de uma reação de transesterificação utilizando óleo de soja e álcool etílico catalisado por um Solvente Eutético Profundo (DES), formado pela reação entre o etilenoglicol e o brometo de metiltrifenilfosfônio. Analisar o biodiesel formado, o catalisador e o processo trabalhado.

Os Objetivos específicos estão listados a seguir:

- Realizar a produção do biodiesel por meio do etanol com óleo de soja por meio da catálise do DES;
- Realizar o estudo da otimização do processo reacional por meio da variação de alguns parâmetros (pH, temperatura, razão molar álcool/óleo e razão molar MEG/sal);
- Caracterizar o biodiesel obtido em relação a sua densidade e viscosidades;
- Caracterizar o DES em relação a densidade e viscosidades;
- Analisar a eficiência de reciclo do DES.

---

---

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

---

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Diesel**

O diesel é um dos subprodutos do petróleo obtido por meio de um dos estágios da destilação fracionada, sob o qual o petróleo é submetido. Como sendo um dos principais responsáveis pela movimentação da economia mundial, por sua utilidade na locomoção dos mais diversos meios de transportes, desde carros a aeronaves, e nos mais variados tipos de indústrias, sua utilização como fonte de energia é vista como essencial.

O óleo diesel é um composto orgânico formado basicamente por uma cadeia carbônica que pode ser composta entre 8 a 40 átomos de carbono, além de também possuir átomos de hidrogênio e uma pequena composição de outros elementos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Sua conformação estrutural pode ser encontrada de forma variada, desde cadeias abertas e ramificadas a estruturas parafínicas, olefínicas e aromáticas. Sua queima libera óxidos de enxofre e nitrogênio, além de monóxido de carbono, quando de uma combustão incompleta, todos gases causadores do efeito estufa (FERNANDES, 2011).

Como método de controle da emissão de poluentes o Governo Brasileiro exige desde 2008 o uso de um aditivo de biodiesel no diesel fóssil para permitir a sua comercialização nos postos de abastecimento ao redor do País. Segundo a Resolução 16, de 2018, do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o percentual de biodiesel a ser adicionado deve chegar a 15 % em 2023, com aumentos gradativos de 1 % ao ano. O percentual previsto para 2022 deveria chegar a 14% (BRASIL, 2021).

### **2.2 Biodiesel**

Segundo o descrito pela ANP o biodiesel pode ser definido como:

“um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão.”

O biodiesel apesar de cumprir a mesma função do diesel mineral, não é utilizado puro em motores de combustão, devido ao elevado preço de custo, sendo assim comercializado em uma mistura de diesel/biodiesel.

Diferente do diesel obtido do petróleo, o combustível de origem vegetal não possui em sua estrutura molecular átomos de enxofre, que diminui consideravelmente os poluentes emitidos após a sua combustão. Isso se deve pelo fato de que o petróleo é uma fonte de compostos sulfurados, enquanto que os óleos vegetais são formados essencialmente por carbono hidrogênio e oxigênio.

A partir desse diferencial se torna interessante a produção desses biocombustíveis por meios cada vez mais ambientalmente corretos impulsionando pesquisas com o intuito de tornar o processo ainda mais verde.

### **2.2.1 Síntese por Transesterificação**

O principal processo de obtenção do biodiesel é uma reação orgânica, chamada de transesterificação, na qual ácidos graxos são postos em contato com um álcool para formar um éster e um novo álcool (BRUICE, 2006).

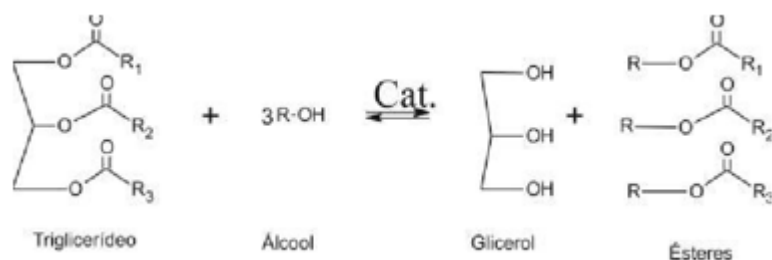
A transesterificação é uma reação que irá obter, a partir de triglicerídeos (ácidos graxos), éster, diferentemente da esterificação, que apesar de ser um processo extremamente semelhante, o ponto de partida da reação são ácidos graxos livres.

A reação pode ocorrer principalmente por meio de dois catalisadores diferentes, uma base ou um ácido. Segundo Lora e Venturini (2012), os catalisadores alcalinos proporcionam altos rendimentos na produção de bicompostíveis de alta qualidade a partir de óleos vegetais, em contrapartida, se o óleo possuir uma abundância na existência de ácidos graxos livres, uma

parte dos ésteres podem ser convertidos em sabão, comprometendo o rendimento. Enquanto que na catálise ácida, a velocidade com que a reação ocorre prejudica o procedimento, por ser uma reação lenta, devido a isso o uso de ácido é aconselhado somente em processos de esterificação.

A Figura 2.1 apresenta uma reação genérica de transesterificação.

**Figura 2.1** - Transesterificação



Fonte: Silva *et al.* (2017)

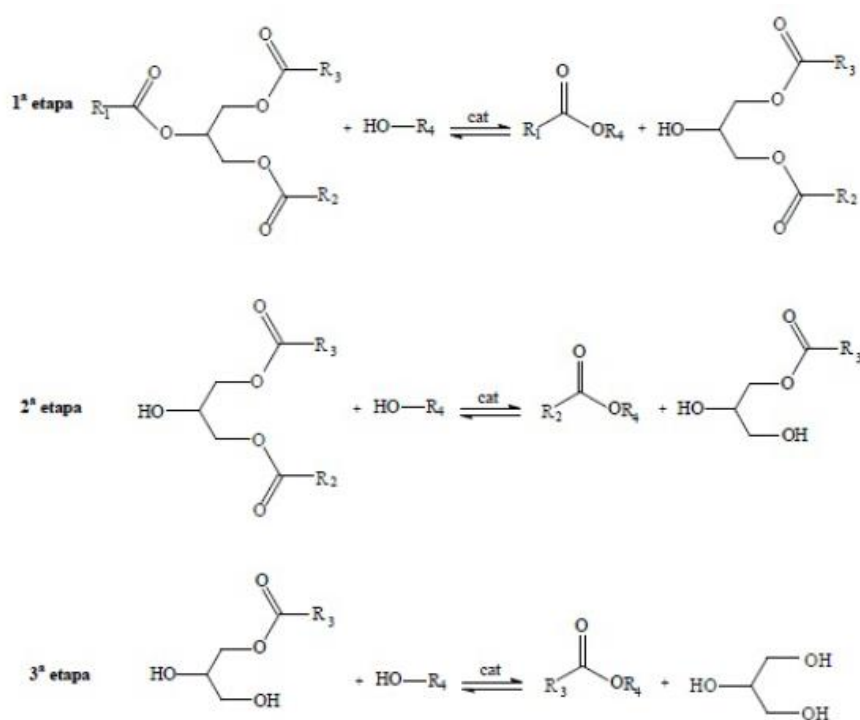
Na representação indicada pela Figura 2.1 tem-se, estequiometricamente, uma molécula do triglicerídeo (ácido graxo) reagindo com três de um álcool qualquer, como, por exemplo, o metanol ( $CH_3OH$ ) na presença de um catalisador, podendo ser ácido ou básico, formando a glicerina ( $C_3H_8O_3$ ) e três moléculas de ésteres (biodiesel).

Apesar da simplicidade apresentada pela Figura 2.1, a reação de transesterificação exige muito cuidado e controle dos seus parâmetros, como temperatura e nível de agitação para não comprometer o andamento reacional.

Uma alteração abrupta dos parâmetros impede que uma reação completa ocorra. Essa complicação é passível de acontecer devido ao fato de a reação não ser instantânea e ocorrer em diferentes etapas, como demonstrado pela figura 2.2.



**Figura 2.2** - Etapas da reação de transesterificação



Fonte: Gaio (2019)

Como indicado na Figura 2.2, a primeira etapa ocorre a formação de apenas uma molécula de éster e a formação de um diglicerídeo. Na segunda etapa o diglicerídeo reage com uma molécula de álcool, formando um monoglicerídeo e uma segunda molécula de éster. Na terceira etapa outra molécula de álcool reage com o monoglicerídeo, formando a glicerina e a terceira molécula do éster.

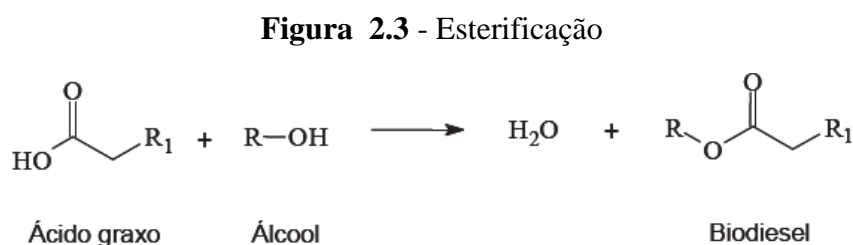
O descontrole dos parâmetros reacionais pode interferir diretamente no processo e encerrar a reação antecipadamente, impedido a formação completa dos três ésteres alquílicos, diminuindo consideravelmente a eficiência da reação.

### 2.2.2 Síntese por Esterificação

Além dos processos usuais, que utilizam a transesterificação como principal meio de obtenção do biodiesel, existem outros métodos de se sintetizar este combustível renovável, dentre eles a reação conhecida como esterificação.

A esterificação difere do procedimento anterior por ser uma síntese de formação de ésteres por meio da interação entre ácidos carboxílicos com álcoois, geralmente catalisados por outro ácido forte, para acelerar a reação que é lenta. O processo reacional é dificultado por meio da catálise por meio básico, devido à neutralização com o reagente, desviando a rota de reação para a formação de reações de saponificação (GONZALEZ *et al*, 2008).

A Figura 2.3 representa o processo reacional.



Fonte: Suarez *et al*. (2015)

A esterificação é uma reação reversível, ocorrendo naturalmente da hidrólise do éster combustível de volta à ácido graxo e álcool, tornando essa via de produção mais difícil de se manter. Como meio de evitar a reação inversa geralmente se retira a água dentro do reator para se evitar a hidrólise. O aquecimento em conjunto com a catálise de outro ácido forte são os meios mais usuais de se manter esse processo.

Apesar desse inconveniente o processo é favorecido pela facilidade de separação dos produtos em relação ao excedente de reagentes e da própria água, devido à reação ocorrer em meio heterogêneo, proporcionada pelo catalisador ácido (SUAREZ *et al*, 2015).

O biodiesel obtido ao fim da esterificação possui similaridades ao diesel convencional em quase a totalidade de suas características. Entretanto, sua elevada viscosidade impossibilita a utilização imediata em motores de combustão interna, sendo utilizado apenas como aditivo ao diesel comum, tais misturas são conhecidas como blendas (CANDEIA, 2008).

### **2.2.3 Fatores que interferem na síntese de biodiesel**

Alguns parâmetros conseguem interferir no andamento das reações de síntese do biodiesel, conseguindo com pequenas variações alterar de modo significativo o rendimento global da reação.

Dentre os principais parâmetros a temperatura, o pH e a razão molar entre o álcool e o óleo.

#### **2.2.3.1 Temperatura**

A temperatura pode ser descrita como um dos parâmetros mais importantes para as sínteses de biodiesel, por qualquer via reacional seja, como em qualquer outro processo reacional. O efeito da temperatura interfere diretamente na quantidade de energia necessária para que a reação comece a ocorrer.

A elevação da temperatura contribui para o aumento da energia do meio, propiciando a quebra da barreira da energia de ativação do processo. A partir disso, alterações da constante cinética da reação por meio de variações na temperatura propiciam a formação dos produtos.

O aumento da temperatura também interfere na viscosidade do óleo, permitindo que o mesmo possa interagir de modo mais homogêneo com o álcool, aumentando assim a superfície de contato dos compostos, propiciando a transferência de massa (BERNARDO *et al*, 2015).

Entretanto o aumento descontrolado da temperatura pode prejudicar o rendimento da reação, devido as baixas temperaturas de ebulição dos álcoois. Portanto um controle desse parâmetro é imprescindível para a síntese.

#### **2.2.3.2 pH**

O pH do meio reacional também possui uma influência significativa na maioria das reações devido à capacidade de alguns materiais somente conseguirem reagir em meios específicos, seja um meio ácido ou básico.

Esse tipo de comportamento é comum nos catalisadores que geralmente só apresentam capacidade catalítica em meios bem específicos, como é o caso das enzimas, que perdem sua capacidade (princípio ativo) ao serem colocadas em meios com pH diferente ao seu meio de atuação.

Na reação de transesterificação e de esterificação, os reagentes quando submetidos a uma catálise básica, conseguem produzir os ésteres em conjunto com sabão, devido ao óleo utilizado poder possuir um alto teor de acidez. Esse fenômeno é uma problemática ao processo, pois consomem uma parte dos reagentes e dificulta a separação dos produtos devido às emulsões formadas (CANDEIA, 2008).

Os ácidos e bases possuem também outra característica, a de serem substâncias catalisadoras. Quando se trabalha com bases e ácidos fortes, a formação de íons é incentivada em meio aquoso, impulsionando a ocorrência de reações.

### **2.2.3.3 Razão molar álcool/óleo**

A quantidade de álcool no meio reacional em relação à quantidade de óleo é de suma importância para a reação. A proporção estequiométrica é de 3 mols de álcool para 1 mol de triglicerídeos, para formar 3 mols de ésteres (biodiesel), portanto existe a necessidade de se garantir que o haverá álcool suficiente no meio para suprir toda a necessidade.

Além disso, a reação de transesterificação é uma reação reversível, portanto um excesso de reagente no meio pode aumentar e assegurar a formação do produto desejado no meio, já que o equilíbrio foi deslocado. Entretanto, o uso em demasiado excesso pode prejudicar o âmbito industrial devido ao custo do álcool, se este for colocado em demasia no reator para apenas ocupar espaço (MUSA, 2016).

## **2.3 Solventes Eutéticos Profundos**

### 2.3.1 Definição

No meio industrial o uso de solventes orgânicos, para as mais variadas finalidades, é essencial e extremamente necessário como meios facilitadores e aceleradores dos processos existentes nas indústrias químicas. Entretanto, o seu uso com o passar do tempo demonstrou uma nocividade elevada para com o meio ambiente.

Com o avanço das pesquisas e desenvolvimento de materiais cada vez mais “verdes”, surgiu um grupo de compostos com capacidade similares e características mais atraentes, do ponto de vista industrial, quando comparados aos usuais solventes orgânicos. Esses novos compostos são os Líquidos Iônicos (LIs).

Esses novos compostos se sobressaem aos solventes orgânicos devido à facilidade em serem moldados de modo específico para obterem as características físico-químicas adequadas a cada situação (KUCHENBUCH *et al.*, 2015).

Os LIs são obtidos a partir da interação entre diferentes sais orgânicos e inorgânicos que geram um composto de baixo ponto de fusão, mantendo-se no estado líquido por uma grande faixa de temperatura. Geralmente seus formadores são grandes cátions orgânicos com pequenos ânions orgânicos ou inorgânicos (SANTIS *et al.*, 2015).

Inicialmente desenvolvido como sendo uma classe específica dos LIs começou a ser desenvolvida a partir das sínteses desenvolvidas por Abbott *et al.* (2007), que possuía algumas características bem particulares até mesmo para os próprios LIs, podendo, atualmente, ser considerado um grupo de compostos novos e separados, sendo denominados como Solventes Eutéticos Profundos (DES).

Essa denominação específica de “profundo” é oriunda da diminuição significativa do ponto de fusão do novo solvente formado, quando comparado com os pontos de fusão de seus componentes originais. Dentre as novas características, que separam essa classe de solventes do restante dos LIs está a facilidade e rapidez com que o solvente é formado na reação a partir de seus constituintes, observando que não há necessidade de purificação do meio pós conversão

devido à inexistência de formação de subprodutos; os compostos apresentam boa biocompatibilidade, resultando numa biodegradabilidade do solvente (HAYYAN *et al.*, 2013).

Igualmente ao que ocorre com os LIs, os DES apresentam uma boa versatilidade na sua utilização, podendo ser utilizados em síntese orgânica, reações biocatalíticas, processos de eletrodeposição de metais e em processos de separações físicas como destilação, precipitação e extração (GARCÍA-ÁLVAREZ, 2015).

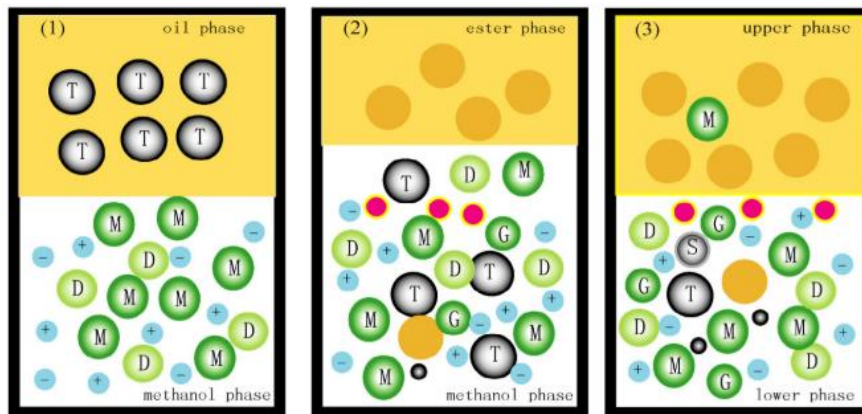
### **2.3.2 Separador natural de fases**

Os DES possuem uma característica de naturalmente tornar soluções em misturas heterogêneas, devido a afinidades químicas, que ocorrem devido a suas constituições estruturais.

O DES é na realidade um composto formado pela ligação iônica entre os compostos iônicos. Devido à essa configuração estrutural, compostos polares tendem a naturalmente se tornar miscíveis com os DES, se desligando de compostos apolares.

No caso específico de reações de síntese de biocombustíveis como o biodiesel, os DES conseguem interagir mais fortemente aos álcoois, que são compostos polares, limitando o contato com os óleos e ésteres, normalmente compostos de baixa polaridade. A Figura 2.4 apresenta esse comportamento.

**Figura 2.4** - Síntese de biodiesel na presença de DES, onde T são os triglicerídeos, M o álcool metílico, D o DES e G a glicerina.



Fonte: Gu *et al.* (2015).

No caso apresentado na Figura 2.4 (1) tem-se a separação de duas fases dentro de um reator em batelada, a fase superior oleosa, composta pelos triglicerídeos dos óleos vegetais, enquanto a fase inferior alcoólica é uma mistura do DES (D), os íons dos catalisadores, junto com o álcool, no caso as moléculas de metanol (M).

Na Figura 2.4 (2) tem-se a mistura do meio, ocorrendo a síntese do biodiesel. Enquanto na Figura 2.4 (3) tem-se o meio em descanso pós reação, com uma separação, que ocorre de modo natural, praticamente completa das duas fases, a fase oleosa (ésteres) e a fase alcoólica com o DES e o excesso de álcool.

Uma situação como a demonstrada se torna interessante para o meio industrial devido a facilidade do processo de purificação do biodiesel após o processo de sua síntese, acelerando a fabricação e descartando as etapas que viriam a seguir, com seus muitos equipamentos onerosos de separação.

### 2.3.3 Usos recentes de DES

A versatilidade do DES vem sendo demonstrada por meio da variedade de estudos realizados em diferentes áreas, para analisar a sua aplicabilidade. Chiang *et al.* (2018) analisaram sua influência como eletrólito durante um processo de eletrodeposição de um filme

binário da liga Cu-Mn por meio de uma corrente de pulso. O objetivo do estudo foi conseguir formar uma película capaz de preencher vazios em interconexões de alta proporção, evitando a eletromigração. O DES como eletrólito se mostrou muito eficaz, proporcionando uma camada densa e uniforme da liga.

Zhu *et al.* (2018) utilizaram o DES hidrofóbico como solvente para a realizar uma extração líquido-líquido de pigmentos sintéticos aplicados como aditivos alimentares. Quatro tipos de solventes foram analisados, sintetizados por sais quaternários de amônio com ácidos orgânicos. A extração de oito pigmentos foi avaliada. O DES de cloreto de tetrabutylamônio com ácido otanoico teve um desempenho superior aos restantes em todos os pigmentos alvo, conseguido extrair entre 75% e 95% das substâncias. O uso do método da extração com o DES seguida por análise via HPLC demonstrou alta precisão de análise, bem como baixa faixa de detecção e taxa de recuperação em um nível aceitável, embora sem mudanças significativas na eficiência comparada a outros estudos e métodos.

Na área de biocombustíveis, Williamson *et al.* (2017) analisaram o comportamento de um solvente eutético à base de fosfônio como catalisador em uma reação de esterificação do ácido oleico com glicerol comercial. Os efeitos da concentração do DES, temperatura e tempo foram observados para a obtenção de sua taxa e da energia de ativação da reação. Usando uma taxa de agitação e razão molar de reagentes constantes, à 600 rpm e 6:1 (glicerol/ácido oleico) respectivamente, os resultados mostraram um aumento substancial da conversão com o uso do DES, saindo de 55% para 95% na condição ótima (150 °C, 30 min de reação, 5% de peso em massa de DES).

Gu *et al.* (2015) estudaram o uso de um DES, produzido com cloreto de colina, na preparação de biodiesel do óleo de canola com metanol via catálise química (hidróxido de sódio), com o objetivo de auxiliar no processo de separação após o término da reação. O glicerol foi utilizado em conjunto com o DES como co-solvente na transesterificação. Os experimentos foram realizados sob diferentes condições reacionais de modo a verificar as condições ótimas de operação, que apontaram uma razão molar de 6,95 de metanol/óleo; uma concentração de 1,34% em massa de catalisador e 9,27% em massa de DES como condições ideais, produzindo um rendimento de 98%, contrastando com os 81% de rendimento sem o uso do DES. A separação foi facilitada devido à rápida formação de duas fases após o término da reação, com a fase éster (biodiesel) possuindo baixa quantidade de impurezas.



Lee *et al.* (2016) estudaram a influência de oito tipos diferentes de DES na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol. Diferentes parâmetros foram modificados durante o procedimento experimental, com o intuito de avaliar suas respectivas influências durante a reação e assim conseguir determinar um ponto ótimo de operação. O DES formado a partir da combinação de ácido acético com cloreto de tetrabutil amônio apresentou um melhor comportamento que os demais, catalisando a reação para uma conversão de 94,3 %. O ponto ótimo foi obtido com uma razão 1:0,5 de ácido e álcool com DES; tempo de reação de 60 minutos e razão metanol/ácido de 10:1.

Zhang *et al.* (2016) estudaram o uso de DES como meio reacional para a produção de biodiesel via transesterificação enzimática sob irradiação microondas. Para o estudo a enzima Novozym 435 foi utilizada, juntamente com o óleo extraído da semente da planta *Xanthoceras sorbifolia*. O estudo demonstrou uma análise do processo por meio da utilização de alguns tipos de DESs, todos possuindo como composto base o cloreto de colina com diferentes grupos doadores de hidrogênio, como glicerol, propanodiol, ureia, dentre outros. Os parâmetros temperatura, dosagem enzimática, razão molar metanol/óleo, tempo de reação e potência da radiação foram observadas. O estudo observou que uma condição ótima para a obtenção do biodiesel foi obtida utilizando-se o DES de cloreto de colina com glicerol com razão molar de 1:2, nas condições de 50 °C, 8% em massa da enzima, razão molar de 6:1 de metanol/óleo, com 120 min de tempo reacional e o uso de 400W de potência. O ponto ótimo obteve uma conversão de 95% do óleo.

Chen *et al.* (2018) aplicaram um DES, de cloreto de colina/glicerol, aquoso e levemente acidificado para realizar um pré-tratamento de biomassa vegetal seguido de um processo de fermentação, com o objetivo de aumentar a efetividade da extração dos coprodutos, de alto valor, da biorrefinaria da celulose. Uma variação dos parâmetros (percentual de água, de solvente e temperatura) foi realizada de modo a conseguir obter uma melhor extração. Os dados coletados demonstraram que o pré-tratamento com DES proporcionou uma coleta de glicose, lipídeos, carotenoides e xilose acima do visto sem tratamento, para alguns componentes chegando a ter rendimento dobrado.

Balaraman e Rathnasamy (2020) realizaram estudos com o uso de DESs acidificados como solventes em reações de transesterificação com micro ondas de óleos obtidos a partir de resíduos frango. Quatro DESs diferentes foram estudados, formados por cloreto de

benziltrimetilamônio (como composto base) junto com ácido cítrico, oxálico, láctico ou málico. O uso do solvente conferiu facilidade no processo de separação dos ésteres produzidos, decantação seguida de centrifugação, além de altos rendimentos reacionais. O solvente eutético acidificado com ácido oleico conferiu taxas de rendimento muito altas em torno de 95%. O tratamento do comportamento ótimo sendo obtido aplicando-se micro-ondas à uma potência de 1,4 kW por 25 minutos.

Bewley *et al.* (2015) conduziram uma pesquisa para reutilização de glicerol residual da reação de transesterificação para formar um DES em conjunto com cloreto de colina, com o intuito de formar um solvente da mesma reação, podendo acelerar os processos de purificação do biodiesel cru. O objetivo do estudo foi avaliar a possibilidade de reutilização do glicerol como meio substituinte do glicerol comercial. O estudo seguiu por meio da comparação das propriedades físicas do DES com ambos os gliceróis. Especialmente com o DES desenvolvido com 35 % de glicerol reutilizado, obteve comportamento físico muito similar ao solvente desenvolvido com glicerol puro, permitindo uso em sínteses de biodiesel.

---

---

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

---

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização do presente trabalho estão expostos na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Reagentes utilizados

<b>Reagente</b>	<b>Pureza</b>	<b>Fornecedor</b>
Óleo de Soja	Refinado	Soya
Etanol	99%	Dinamica
Monoetilenoglicol	99%	Dinamica
Brometo de Metil Trifenilfosfônio	98%	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico	95%	Dinamica
Hidróxido de Sódio	99%	Dinamica

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nenhum dos reagentes utilizados no processo sofreu algum processo extra de purificação antes de ser aplicado nos processos experimentais.

### 3.2 Equipamentos

A Tabela 3.2 mostra os equipamentos que foram utilizados durante a realização da pesquisa.

**Tabela 3.2** - Equipamentos utilizados

<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>
Vidrarias de Laboratório	-
Balança Analítica	AY220
Banho Termostático	TE-184
Agitador Magnético	MYLABOR+SS
Viscosímetro	SVM3000 Anton Parr
Densímetro	SVM3000 Anton Parr

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2 Formulação do DES

O processo de formulação dos solventes foi realizado seguindo o proposto por Shahbaz *et al.* (2011), que trabalha com o mesmo DES do estudo com objetivo de obter dados para previsão numérica de densidade.

O processo consiste na medição da massa de ambos os componentes utilizados para a dada proporção molar. A equação abaixo demonstra o cálculo utilizado para a obtenção das massas.

$$m_{Sal} = \left( \frac{Sal}{MEG} \right) \left( \frac{MM_{Sal}}{MM_{MEG}} \right) m_{MEG}$$

Onde  $\left( \frac{Sal}{MEG} \right)$  representa a razão molar dos compostos para o DES sintetizado,  $\left( \frac{MM_{Sal}}{MM_{MEG}} \right)$  representa a razão das massas moleculares e  $m_{MEG}$  a massa de MEG utilizada.

Após as massas serem medidas em uma balança analítica foram colocadas em um recipiente e misturadas com o auxílio de um bastão de vidro, de modo a homogeneizar a mistura. Após esse processo a mistura foi colocada em um aquecedor com rotação a uma temperatura de 70 °C e com uma agitação de cerca de 300 rpm com controle de temperatura.

A Figura 3.1 demonstra o esquema utilizado para produzir o DES.

**Figura 3.1** - Esquema da fabricação do DES



Fonte: Gehaka (2022)

As amostras são mantidas sob essas condições até o ponto em que as misturas se tornaram uma solução homogênea e transparente sem resquícios ou decantação de sal, configurando a formação do DES. Os DESs formados então são postos em repouso para resfriar de modo natural até atingir a temperatura ambiente e ficar disponível para serem utilizados nas próximas etapas do estudo.

Como o mesmo tipo de DES é utilizado inúmeras vezes, o mesmo foi produzido em uma quantidade maior do que o necessário para cada experimento em duplicata para que seu uso pudesse ser feito novamente. Sua produção ocorria semanalmente.

### **3.3 Planejamento Experimental**

A etapa experimental começa com o estudo da reação de transesterificação por meio do uso do DES como catalisador. Assim como sua influência e de outros parâmetros no processo foram avaliadas, por meio de um planejamento experimental previamente realizado.

O planejamento experimental foi definido como sendo uma Análise do Fatorial de  $3^{4-1}$ , com base nos estudos similares obtenção de biodiesel já publicados, como Gu *et al.* (2015), por meio do software Statistica 7.0.

O planejamento foi feito automaticamente via software e realizado de modo aleatório, incluindo a ordem com que os experimentos foram realizados, com as duplicatas sendo realizadas no mesmo dia, porém em momentos distintos.

Dentre os parâmetros a serem avaliados a temperatura da reação, a quantidade de catalisador, pH, razão molar álcool/óleo (A/O) e razão molar entre os componentes do DES (Sal/MEG) serão estudados. Um total de 54 ensaios foram realizados em 27 pontos. A seguir é demonstrado na Tabela 3.3 o intervalo dos parâmetros.

**Tabela 3.3** – Intervalo de valores utilizados no Planejamento Experimental para quatro parâmetros

<b>Parâmetro</b>	<b>Intervalo de Estudo</b>	
<b>Temperatura (°C)</b>	45	75
<b>pH</b>	6	8
<b>Razão A/O</b>	3	9
<b>Razão Sal/MEG</b>	1/2	1/4

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cada intervalo desse foi subdividido mais uma vez como maneira de se expandir ainda mais a varredura de dados e verificar da melhor maneira descrever todo o comportamento reacional. A Tabela 3.4 nos mostra os 3 níveis dos 4 parâmetros estudados.

**Tabela 3.4** - Matriz dos ensaios do planejamento  $3^{4-1}$

<b>Parâmetros</b>	<b>Níveis</b>		
	-1	0	1
<b>Tempertura</b>	45	60	75
<b>pH</b>	6	7	8
<b>Razão A/O</b>	3	6	9
<b>Razão Sal/MEG</b>	1/2	1/3	1/4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os parâmetros a serem avaliados a temperatura da reação, a quantidade de catalisador, pH, razão molar óleo/álcool e razão molar entre os componentes do DES serão estudados. As faixas de estudo para cada uma dos fatores é ser descrita na Tabela 3.4.

A partir desse estudo, por meio de softwares estatísticos será construído superfícies de resposta para reconhecimento do ponto ótimo de operação (PO), que servirá como base para os estudos posteriores.

A variação desses parâmetros interfere diretamente no comportamento do rendimento da reação, definido como sendo a razão entre as massas do biodiesel produzido após o processo reacional pela massa de óleo utilizado no início do processo. O ponto ótimo da reação é definido como sendo o ponto desses parâmetros em que é possível obter um máximo de conversão dos reagentes, atingindo um pico de rendimento.

### 3.5 Síntese do Biodiesel

A síntese do biodiesel ocorreu por meio de um reator em batelada ajustado nas temperaturas de trabalho. Cada experimento foi realizado de modo separado em ordem aleatória como fornecido pelo *software* Statistica 7.0, mas com as duplicatas sendo realizadas em sequência.

Para o cálculo dos reagentes, o procedimento seguiu uma ideia de uma reação com um volume de cerca de 100 mL de reagentes. O catalisador DES foi utilizado na mesma proporção em volume em todos os experimentos, cerca de 20 mL, conforme a metodologia utilizada por Hayyan *et al.* (2013) e por Williamson *et al.* (2017).

O restante dos reagentes, óleo e álcool, foram calculados separadamente para estarem contidos nos 80 mL restante. A Tabela A1, nos Apêndices deste trabalho, mostra a quantidade dos reagentes, em massa, que foi utilizada para cada ponto experimental.

Antes de serem colocados em contato no reator em batelada cada componente foi trabalhado separadamente com o ajuste de pH, com uma solução de NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e com um ajuste de temperatura, para chegar à temperatura desejada. Após essa etapa os reagentes e o catalisador foram colocados em contato.



A reação ocorreu em um reator em batelada, uma vidraria, que está submetida numa manta com aquecimento e agitação controladas onde fica em estado de reação pelo período de 2 horas. Ligada a um condensador em um banho termostático, para resfriar o álcool evaporado.

Após a reação e resfriamento natural realizava-se a separação das fases em um funil de decantação. Com a fase oleosa sendo colocada em repouso em estufa à 110 °C para garantir a ausência de quaisquer resquícios da fase alcoólica. A fase óleo é por fim analisada, com o intuito de verificar a eficiência da síntese e construção de gráficos. A eficiência analisada ( $\eta$ ) é descrita da seguinte maneira:

$$\eta (\%) = \frac{\text{Massa de Biodiesel} \times 100}{\text{Massa de Óleo Utilizada}}$$

### **3.6 Caracterização das Densidades**

Os estudos das densidades estão relacionados ao seu comportamento via modificação de temperatura, conforme metodologia utilizada por Mjalli (2017) e Hayyan (2013).

O estudo da densidade se deu por meio do uso de um densímetro, na qual utilizou-se pequenas amostras do solvente submetendo-as em temperaturas distintas, com o objetivo de analisar seu comportamento dentro da faixa de trabalho em que os ensaios da síntese do biodiesel foram realizados.

As temperaturas do estudo se deram entre 20 °C e 60 °C. O comportamento da viscosidade também foi realizado dentro do mesmo intervalo de temperaturas.

No equipamento (densímetro) a taxa de erro dos dados foi de 0,0001 g/cm<sup>3</sup>. O equipamento é digital e funciona a partir da inserção da amostra em um tubo onde ocorrerá uma agitação do mesmo e haverá o aumento da sua temperatura, durante o processo ocorre a leitura da sua densidade.

### **3.6 Caracterização das Viscosidades**

Assim como ocorrido pela densidade, para a análise do comportamento da viscosidade do solvente e do produto, pequenas amostras foram submetidas a análises em equipamento específico, mesmo utilizado para a densidade, de viscosidade onde houve variações da temperatura.

Para a análise da viscosidade o erro estimado é de cerca de 0,35 %. Para a análise final da viscosidade uma nova amostra de DES e biodiesel foram realizadas.

### **3.6 Estudo da Cinética**

Assim como ocorrido no estudo da coleta de dados para a otimização do processo, todo o procedimento reacional foi novamente refeito, nas condições ideais de pH, razão A/O e razão Sal/MEG, mas com variações em três faixas de temperaturas, em 45 °C, 60 °C e 75 °C.

Nessa etapa 18 experimentos foram realizados, 9 para cada temperatura trabalhada sendo duplicadas. Para cada temperatura 3 reações foram feitas e interrompidas em momentos distintos, à 40, 80 e 120 minutos. Após a interrupção cada amostra foi separada para conferir a eficiência da reação.

A interrupção da reação se deu com o desligamento da agitação do reator em batelada e do desligamento do aquecimento. A amostra foi conduzida para um banho frio para acelerar seu resfriamento e assim garantir que não haveria energia no meio suficiente para perpetuar a reação. Cada ponto teve seus dados coletados para análise do comportamento cinético do meio.

### **3.6 Reutilização do Solvente**

O solvente em processo industrial pode ser reutilizado novamente no meio com o excesso de álcool que resta da síntese. Para o estudo da sua vida útil em potencial reciclo industrial o processo de síntese foi novamente realizado utilizando-se o mesmo solvente.

A primeira síntese do biodiesel foi realizada e após o fim do processo de separação por meio da decantação o DES mais o álcool em excesso foi posto em repouso em temperatura ambiente. Após esse período ele foi novamente submetido ao processo reacional, mantendo-se constantes as quantidades iniciais do álcool e do óleo.

As novas sínteses ocorreram de modo sequencial e a eficiência dos processos foi submetida em todos os processos, mantendo-se sempre constante os parâmetros que foram obtidos como pontos de ótimo.

---

---

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

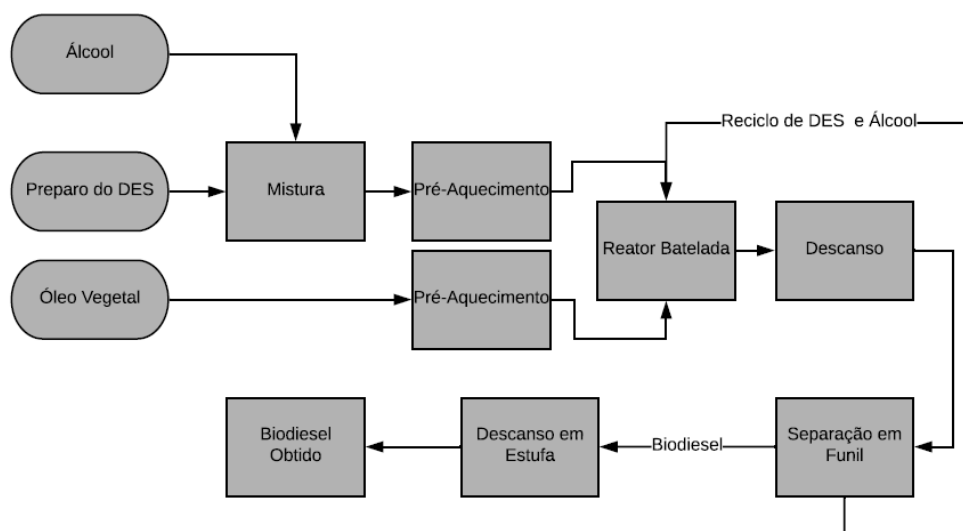
---

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Fluxograma do Estudo

Os primeiros dados obtidos no processo de pesquisa, seguem a determinação e observação de formação de um possível ponto ótimo de obtenção do biodiesel na variação coordenada dos parâmetros. A figura 4.1 demonstra o fluxograma seguido para a obtenção dos resultados.

**Figura 4.1** - Fluxograma da Síntese do Biodiesel



Fonte: Elaborada pelo autor

O processo de produção compreendeu desde a formação do DES próprio para o experimento, seguido de seu pré-aquecimento em conjunto com o álcool etílico na temperatura a ser estudada. Seguida pela mistura dos compostos no reator em batelada para realização do processo de síntese.

Após devido tempo de reação e o aquecimento ser cessado a mistura é colocada em um decantador, já a temperatura ambiente, para ocorrer o processo de separação natural das fases oleosa (biodiesel) e da fase alcoólica.

Com a separação, a fase com excesso de álcool, que contém o DES, em situação industrial, é reciclado para o sistema e ser assim reaproveitado. No caso em estudo isso não ocorre, em virtude da possibilidade de alteração de resultados com esse reciclo. A avaliação do reciclo é sugerida para estudos posteriores.

## 4.2 Análise Estatística

Os dados obtidos que possibilitaram a construção das figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 conseguem demonstrar de modo qualitativo o comportamento da eficiência obtida nas reações após variações de seus quatro parâmetros. Apesar de visualmente conseguirmos identificar o modo de como ocorrem essas variações, existe a necessidade de se compreender de modo quantitativo esse comportamento.

Por meio dos dados e do software Statistica 7.0 alguns estudos foram realizados, como a análise dos efeitos dos parâmetros e a análise da variância (ANOVA), considerando 95 % de confiança no teste de probabilidades de *t-Student*, demonstrados a seguir.

### 4.2.1 Cálculo dos efeitos dos parâmetros

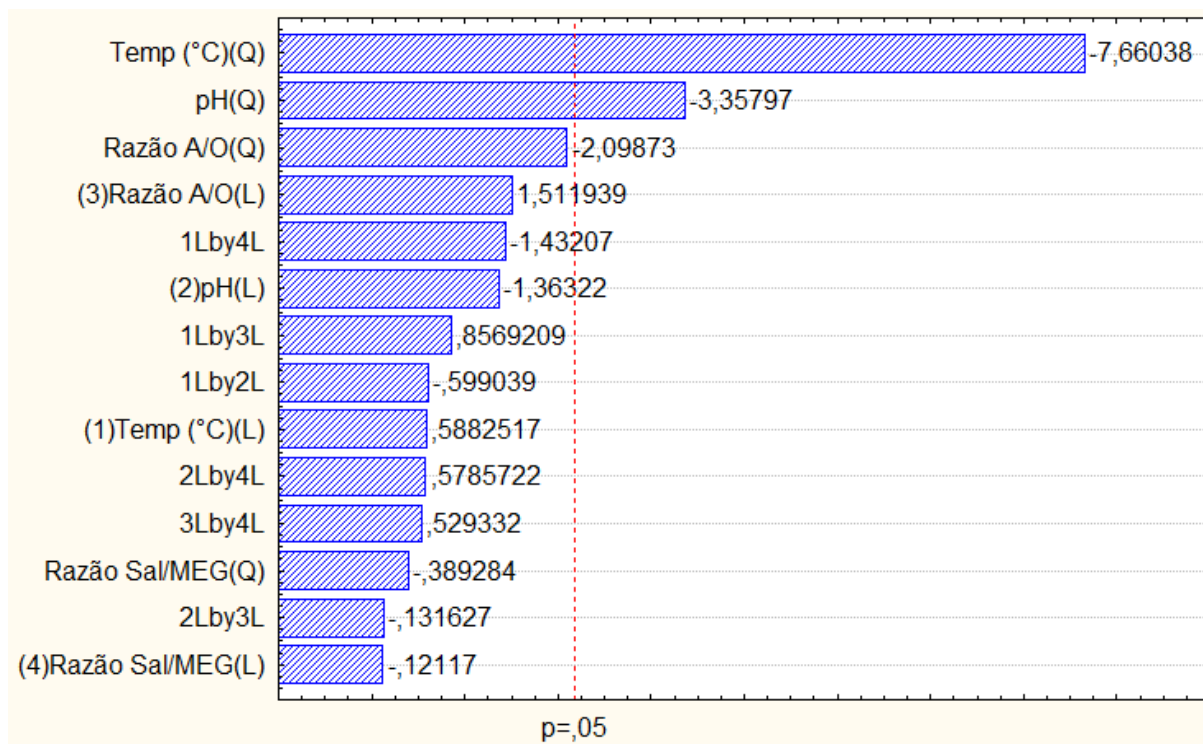
A Figura 4.2 apresenta o Diagrama de Pareto para os parâmetros estudados na síntese do biodiesel (temperatura, pH, razão molar A/O e a razão molar Sal/MEG). O diagrama possui por objetivo indicar, através de análise dos dados, qual dos parâmetros consegue modificar a resposta, no caso a eficiência reacional.

A linha vertical corresponde a  $p = 0,05$ , em que indica quais dos parâmetros possui significância estatística em modificar a resposta, portanto qualquer linha de dados que atravesse  $p = 0,05$  possuirá significância (CAVALCANTE *et al*, 2010).

Os valores numéricos à frente de cada linha indicam o efeito na qual um aumento dos parâmetros irá proporcionar na resposta, ou seja, quando o número for positivo, um aumento em seu valor irá aumentar o valor da resposta. De modo análogo, os efeitos negativos indicam

que um aumento do parâmetro irá diminuir o valor da resposta. O valor numérico propriamente dito indica a magnitude do efeito. (CAVALCANTE *et al*, 2010)

**Figura 4.2** – Diagrama de Pareto



Fonte: Elaborado pelo autor.

O diagrama nos confirma o que experimentalmente já era possível perceber, a temperatura e o pH são os principais parâmetros, dos estudados, que conseguem interferir de modo significativo na resposta obtida. Enquanto os demais não interferem de modo estatisticamente significativo.

Em ambos os casos, os efeitos proporcionados pelo aumento da temperatura e pH são negativos, indicando uma diminuição da resposta, algo indesejável, mas interessante do ponto de vista energético, já que aumentar a temperatura de reação é oneroso.

#### 4.2.2 Coeficientes de regressão

A Tabela 4.1 nos apresenta os coeficientes calculados para os parâmetros considerados significativos estatisticamente. Como a temperatura e o pH foram os únicos a serem significativos, considerando uma análise linear e quadrática para cada termo, a análise nos dá um R<sup>2</sup> de 0,87422.

**Tabela 4.1** - Coeficientes dos parâmetros

	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t(12)</b>	<b>p</b>	<b>- 95 % de Conf.</b>	<b>- 95 % de Conf.</b>
<b>Média</b>	-394,278	93,2373	-4,2287	0,001171	-597,42	-191,13
<b>Temperatura (L)</b>	7,034	1,0358	6,7903	0,000019	4,777	9,290
<b>Temperatura (Q)</b>	-0,054	0,0071	-7,6603	0,000006	-0,069	-0,04
<b>pH (L)</b>	74,492	23,0568	3,2308	0,007208	24,256	124,72
<b>pH (Q)</b>	-5,333	1,5883	-3,3579	0,005695	-8,794	-1,87

Fonte: Elaborada pelo autor.

Segundo Rodrigues (2014) se o valor de p do parâmetro for menor do que 0,05 então a correlação é significativa do ponto de vista estatístico e que se o coeficiente desse parâmetro for negativo devem ser mantidos em baixos níveis, enquanto os de coeficientes positivos devem ser mantidos em níveis mais elevados.

No caso estudado, como apenas a temperatura e o pH possuem coeficientes significativos e sendo eles de modo linear e quadráticos, e no caso possuem sinais divergentes, aconselha-se seguir a orientação do mais significativo segundo o que indicar o Diagrama de Pareto.

Segundo a análise, a seguinte equação pode ser indicada como descrevendo a síntese do biodiesel.

$$R = 7,034T - 0,054T^2 + 74,492P - 5,333P^2 - 394,278$$

Onde:



R: Rendimento Percentual;

T : Temperatura (°C);

P = pH.

#### 4.2.3 Análise da Variância

A Tabela 4.2 nos mostra os valores para a tabela ANOVA para o modelo encontrado e demonstra o quão bem ajustado o modelo matemático é para os dados dos ensaios realizados.

**Tabela 4.2** - Tabela ANOVA

	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>F valor</b>	<b>p valor</b>
<b>Temperatura (L)</b>	5,237	1	5,2375	0,3460	0,5672
<b>Temperatura (Q)*</b>	888,167	1	888,1667	58,6813	0,000006
<b>pH (L)</b>	28,127	1	28,1273	1,8583	0,1978
<b>pH (Q)*</b>	170,667	1	170,6667	11,2759	0,0056
<b>Razão A/O (L)</b>	34,599	1	34,5989	2,2859	0,1564
<b>Razão A/O (Q)</b>	66,667	1	66,6667	4,4046	0,0576
<b>Razão Sal/MEG (L)</b>	0,222	1	0,2222	0,0146	0,9055
<b>Razão Sal/MEG (Q)</b>	2,294	1	2,2937	0,1515	0,7038
<b>1 por 2</b>	5,431	1	5,4313	0,3588	0,5602
<b>1 por 3</b>	11,114	1	11,1141	0,7343	0,4082
<b>1 por 4</b>	31,040	1	31,0400	2,0508	0,1776
<b>2 por 3</b>	0,262	1	0,2622	0,0173	0,8974
<b>2 por 4</b>	5,067	1	5,0665	0,3347	0,5735
<b>3 por 4</b>	4,241	1	4,2408	0,2801	0,6062
<b>Erro</b>	181,625	12	15,1354		
<b>Total SS</b>	1444,000	26			

\*Variável considerada significativa no intervalo de confiança de 95%

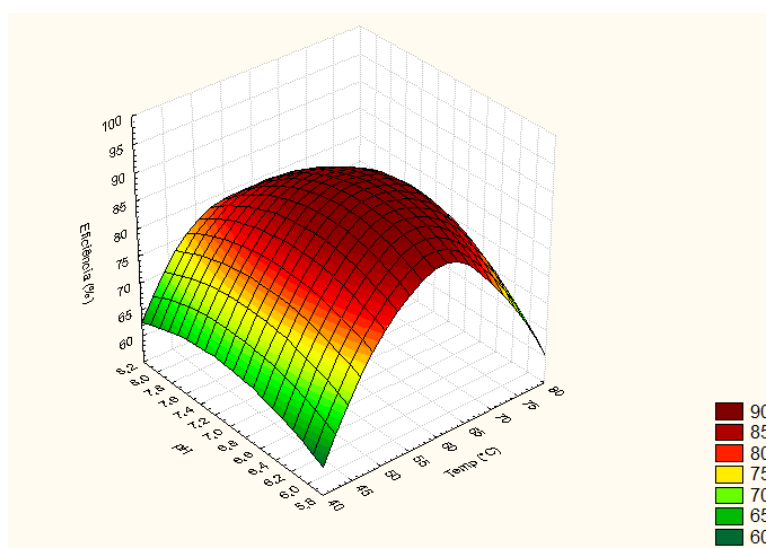
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise ANOVA nos diz que as interações dos parâmetros entre si não possuem significância estatística, assim como o dos demais parâmetros quando analisados de modo isolado. Apesar disso os erros puros e a soma das variâncias foram muito elevados, indicando um ajuste não ideal do modelo obtido.

### 4.3 Dados Obtidos da Otimização

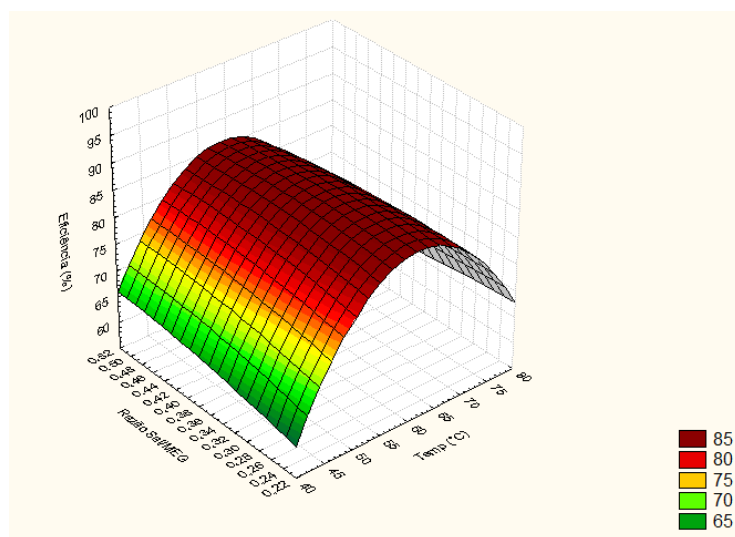
A realização dos experimentos para a obtenção do ponto ótimo das reações de transesterificação nos forneceu dados experimentais suficientes para a modelagem de um gráfico de superfície capaz de demonstrar a influência dos parâmetros estudados no andamento reacional. As Figuras 4.3 e 4.4 representam os primeiros dados obtidos expressando as dependências com a T, pH e Razão Sal/MEG.

**Figura 4.3** - Eficiência vs pH vs Temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor

**Figura 4.4** - Eficiência vs Razão Sal/MEG vs Temperatura



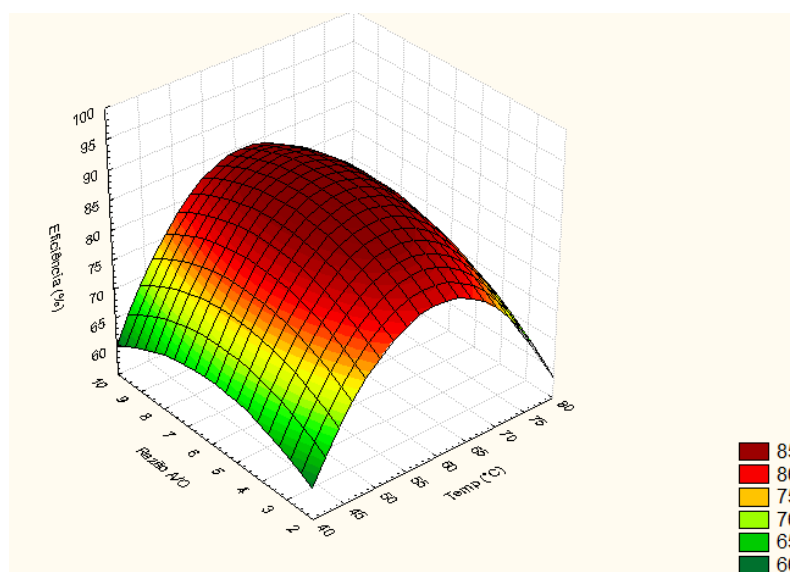
Fonte: Elaborada pelo autor

As Figuras 4.3 e 4.4 correlacionam o comportamento da eficiência obtida nas reações com a variação dos fatores pH e a temperatura e com a variação da razão molar entre o sal com o MEG e a temperatura, respectivamente. Em ambas as situações o fator temperatura conseguiu se impor, entre os demais, em variar esse comportamento reacional de modo significativo.

A variação do pH neste meio refletiu numa maior variação quando comparada com o observado pela razão entre os componentes do DES. Uma variação minimamente significativa do rendimento da reação, em uma mesma temperatura, é notada quando observadas elevadas variações da razão dos componentes. Enquanto que variações equivalentes no pH conseguem resultar em maiores divergências na resposta.

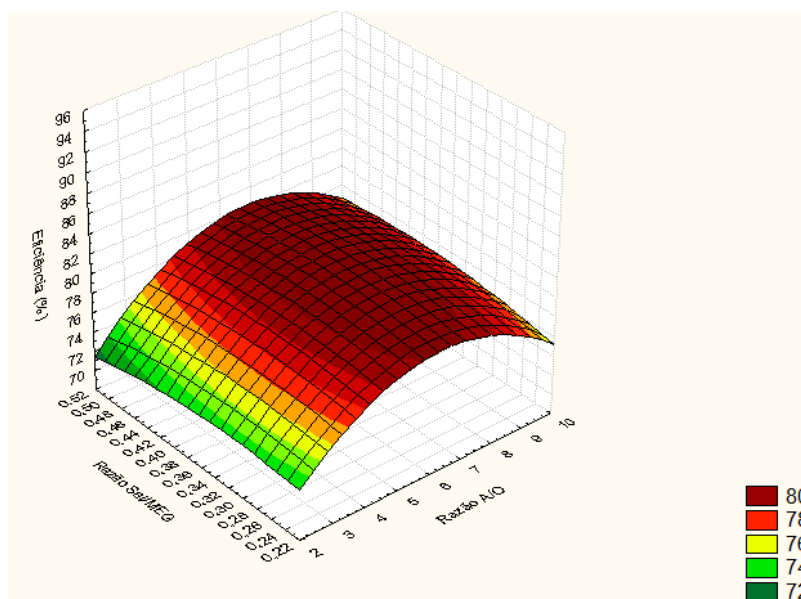
As Figuras 4.5 e 4.6 demonstram comportamentos similares. Nos casos entre a razão álcool e óleo com a temperatura e entre as razões sal com MEG e álcool e óleo, respectivamente.

**Figura 4.5 - Eficiência vs Razão A/O vs Temperatura**



Fonte: Elaborada pelo autor

**Figura 4.6 - Eficiência vs Razão Sal/MEG vs Razão A/O**



Fonte: Elaborada pelo autor.

Similar ao observado nos gráficos anteriores, o comportamento reacional com variações de temperatura, continuam demonstrando maiores variações da quantidade obtida de biodiesel.

Variações significativas da razão entre o álcool e o óleo consegue interferir na eficiência da produção, como esperado, devido a disponibilidade de ambos os reagentes.

Enquanto isso, por meio da Figura 4.6, é possível observar que a forma de como o DES é constituído, razão entre seus componentes, não consegue proporcionar diferenças significativas na eficiência reacional, podendo, em qualquer região do intervalo, de razões estudado, proporcionar bons resultados.

A Tabela 4.3 nos mostra os valores ótimos, obtidos com o uso do *software* Statistica 7.0, dos parâmetros estudados, para uma maximização da eficiência da transesterificação.

**Tabela 4.3** - Otimização dos parâmetros

Parâmetro	Ponto Ótimo
Temperatura (°C)	60
pH	7,5
Razão A/O	6,5
Razão Sal/MEG	1/3

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir deste ponto, o restante do trabalho é desenvolvido, para caracterização do DES e do biodiesel obtido neste ponto.

#### 4.4 Comparação com a literatura

A Tabela 4.4 demonstra um comparativo com o Ponto Ótimo obtido na reação de transesterificação se utilizando de um catalisador formado pela reação do brometo de metil trifetilfosfônio com o monoetilenoglicol com outros tipos de catalisadores da literatura.

**Tabela 4.1** - Comparativo com resultados da literatura com o ponto ótimo obtido na reação de transesterificação usando o catalisador formado pela reação do brometo de metil trifenilfosfônio com o monoetilenoglicol

	<b>DES (este trabalho)</b>	<b>Baroutian (2010)</b>	<b>Fadhil (2018)</b>	<b>Ehsan (2015)</b>	<b>Rodrigues (2009)</b>
PO (%)	94	97	93	85	92
Temperatura (°C)	60	64	65	61	29
Tempo (min)	120	60	150	60	30
Razão A/O	6,5:1	24:1	9:1	5:1	10,2:1

Fonte: Elaborada pelo Autor.

O método de utilizado por Baroutian *et al.* (2010), utilizando o convencional álcool metílico com o uso de hidróxido de potássio, conseguiu resultados bem expressivos, com elevados rendimentos e menos tempo, quando comparados com o observado pelo método do DES. Entretanto, para se chegar a tais valores, foi necessária a utilização de uma grande quantidade de álcool em excesso no meio reacional, que em um uso industrial não se torna tão atrativo.

O método de Fadhil *et al.* (2018), também usando álcool etílico, mas com hidróxido de potássio modificado por carvão ativado, conseguiu resultados muito similares aos observados com o uso do DES. Apesar da significativa proporção molar entre álcool e óleo utilizada no início da reação ser diferente entre os dois casos, a verdadeira discrepância entre os métodos se dá no preparo prévio do catalisador antes de ser utilizado. Apesar do método do DES também necessitar desta etapa, o preparo do catalisador de Fadhil *et al.* (2018) não garante que este seja inofensivo ao meio ambiente.

O método desenvolvido por Ehsan *et al.* (2015), dentre aqueles analisados, é o que proporciona um menor rendimento reacional, apenas 85%, que a um nível de produção em larga escala gera um forte impacto no processo. Esse baixo rendimento pode ser causado pelo uso do catalisador hidróxido de sódio, que viabiliza a ocorrência de reações de saponificação. Apesar

de um menor tempo reacional ser necessário e a baixa razão molar dos componentes do biodiesel, álcool e óleo, ser requerida, o baixo rendimento impactará num aumento provável da taxa de refluxo dentro do processo industrial, sem falar do encarecimento da etapa de separação, tendo que extrair o sabão formado.

O método de Rodrigues *et al.* (2009) utilizando álcool etílico e hidróxido de sódio e a utilização de microondas no meio reacional, proporciona rendimentos em mesma escala que o método do DES. A baixa temperatura utilizada no meio, devido à ação das microondas, é um destaque do método, visto que o custo energético necessário para se aumentar a temperatura do meio ser elevado, assim como o tempo necessário para a reação. Apesar desses fatores, a razão molar entre o álcool e o óleo é elevada quanto ao visto no método do DES, impactando fortemente no custo de insumos do processo.

#### 4.4 Estudo das características do solvente

A Tabela 4.2 apresenta o comportamento da densidade do DES no ponto ótimo da síntese do biodiesel, ou seja, na razão molar de 1/3 entre o sal de fosfônio e o MEG, no intervalo de temperatura de 20 °C a 60 °C.

**Tabela 4.2** – Avaliação da viscosidade e densidade do solvente no PO em função da temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
20	7,450	1,262
40	6,124	1,228
60	5,927	1,215

Fonte: Elaborado pelo autor.

O solvente apresenta um comportamento praticamente linear no intervalo de temperatura estudado, com tendência decrescente das propriedades com o aumento da

temperatura, comportamento considerado comum para ambas e observado em outros estudos similares.

A densidade do solvente se manifesta de modo quase inalterado na variação de 40 °C na qual foi submetida, sofrendo apenas um decaimento de cerca de 3,7% de seu valor original à 20 °C.

A relação da viscosidade com a temperatura ocorre de modo semelhante à densidade. Uma diminuição da viscosidade cinemática do DES ocorre de modo gradativo com o aumento da temperatura no intervalo estudado.

A variação da temperatura acarretou em uma diminuição de 20% do valor original da viscosidade do solvente. Essa característica que foi demonstrada é de suma importância para o processo reativo, visto que uma diminuição dessa tensão superficial do meio, possibilitará que ocorra um aumento da superfície de contato dos reagentes durante a reação.

Os estudos realizados por Kareem *et al.* (2010) confirma a faixa de densidade e viscosidade encontradas para o DES trabalhado, estando entre 6,74 cSt de densidade cinemática e de 1,24 g/cm<sup>3</sup> de densidade à uma temperatura de 40 °C.

A diminuição dessa viscosidade, proporcionando o aumento dessa superfície de contato, permite que o álcool, que está imerso no DES, consiga alcançar os ácidos graxos presentes no óleo, para que o início da reação seja possível.

## **4.5 Estudo das características do biodiesel**

Para a análise das características físicas do biodiesel, utilizou-se o biodiesel obtido no ponto ótimo.

As propriedades do biodiesel foram estudadas de modo similar à do DES e apresentam um comportamento linear decrescente. A Tabela 4.3 demonstra esse comportamento.



**Tabela 4.3** - Avaliação da viscosidade e densidade do biodiesel no PO em função da temperatura

Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
20	6,745	0,873
40	3,412	0,841
60	3,124	0,820

Fonte: Elaborado pelo autor.

O decréscimo da densidade do biodiesel ocorre de modo linear dentro do intervalo de estudo ao observado pelo solvente. Apesar de ocorrer uma variação nesse intervalo de temperatura, é possível observar que ocorre uma modificação de apenas 6% do valor da sua densidade com o aumento significativo em 40 °C, indicando uma certa resistência do material nessa faixa estudada.

A faixa de densidade exigida pela ANP para o diesel comercial ser viável para utilização se encontra entre 0,82 g/cm<sup>3</sup> e 0,86 g/cm<sup>3</sup> na temperatura de 20 °C. O biodiesel produzido pelo presente estudo apresenta uma densidade com medida cerca de 1,16% superior ao limite imposto pela agência. (BRASIL, 2021).

Apesar da densidade estar fora dos padrões exigidos, pode-se afirmar que esse desvio é irrisório, levando-se em consideração a sua magnitude e o seu uso comercial ocorrer com uma mistura com o diesel fóssil em baixos percentuais de até 14%, que seria o previsto para ser exigido por lei para o ano de 2022 (BRASIL, 2021).

A mistura do biodiesel produzido por esse método com o diesel comercial já utilizado ao redor do país, proporcionará uma densidade menor do que a observada pelo biodiesel isolado, visto que seu percentual em volume da mistura será o menor. Essa característica pode garantir que o diesel fornecido aos consumidores ao redor do país consiga atingir as especificações dos órgãos reguladores.

Outra característica importante a ser destacada é a relação das densidades do biodiesel formado com as densidades mostradas do solvente. Independentemente da temperatura do trabalho e da diminuição das densidades que possam ocorrer, em nenhuma das situações trabalhadas ocorre o cruzamento dos valores da densidade.

Essa característica permite que ocorra, independentemente da temperatura, a separação natural, por ação gravitacional, das duas fases abordadas, a fase oleosa e alcoólica. Para um ponto de vista industrial essa particularidade se mostra útil para a implantação de eventuais operações de separação do biodiesel.

O aumento de temperatura do biodiesel promove uma diminuição da sua viscosidade cinemática, conforme já esperado que ocorresse. O comportamento exibido é similar ao observado com a sua densidade e à viscosidade do DES.

O valor numérico da viscosidade consegue ser reduzido à menos de 50 % do valor seu valor original ao se efetuar uma modificação na temperatura em 40 °C, indicando uma forte tendência do seu decaimento com o aumento da temperatura, algo ideal para a sua utilização.

O comportamento da viscosidade se enquadra dentro do exigido pela ANP, uma faixa de 3 cSt a 6 cSt à temperatura de 40 °C. (BRASIL, 2021)

O enquadramento do comportamento da viscosidade requisitado pelas autoridades legais é de suma importância, já que para o funcionamento correto dos motores a combustão interna depende de uma boa capacidade de escoamento dos fluidos. Fluidos com má capacidade de escoamento pode comprometer o funcionamento correto dos motores devido a entupimentos e incrustações formadas ao longo das tubulações e das câmaras de combustão.

## **4.6 Estudo da cinética da reação**

O estudo da cinética da reação foi realizado após algumas considerações serem apontadas.

- O álcool em excesso no meio permanece com a sua concentração praticamente inalterada durante o processo reacional;
- As reações intermediárias, entre o consumo de ácidos graxos e formação de ésteres, ocorrem de forma rápida no processo, apresentando apenas quantidades insignificantes de mono e digliceróis permitindo serem desconsideradas; assim como as reações inversas devido ao elevado nível de álcool já presente no meio;

- A agitação da reação nos permite considerar que o meio durante a reação é pseudo homogêneo, assim não há limitação de transferência de massa e a cinética é que controla a velocidade da reação.

Assim como nos estudos realizados por Stamenkovic *et al.* (2015) e por Thomas (2017) da cinética da transesterificação do biodiesel a lei de velocidade pode ser aproximada a uma lei de pseudo primeira ou de pseudo segunda ordem quando essas considerações são aplicadas.

#### 4.6.1 Lei de Velocidade para uma reação de Pseudo Primeira Ordem

Inicialmente para a reação de pseudo primeira ordem a lei de velocidade para os ácidos graxos pode ser descrita como sendo,

$$-r_{AG} = k_1 C_{AG}$$

Onde  $r_{AG}$  é a lei de velocidade, com  $k_1$  representa a constante cinética de pseudo primeira ordem e  $C_{AG}$  a concentração de ácidos graxos no meio. Sua equação diferencial fica sendo,

$$-\frac{dC_{AG}}{dt} = k_1 C_{AG}$$

Realizando a integração partindo do momento inicial da reação, a equação fica,

$$\ln\left(\frac{C_{AG}}{C_{AG0}}\right) = -k_1 t$$

Considerando que  $C_{AG0}$  é a concentração no tempo inicial e  $t$  o tempo dos ácidos graxos tem-se,

$$C_{AG} = C_{AG0}(1 - \eta)$$

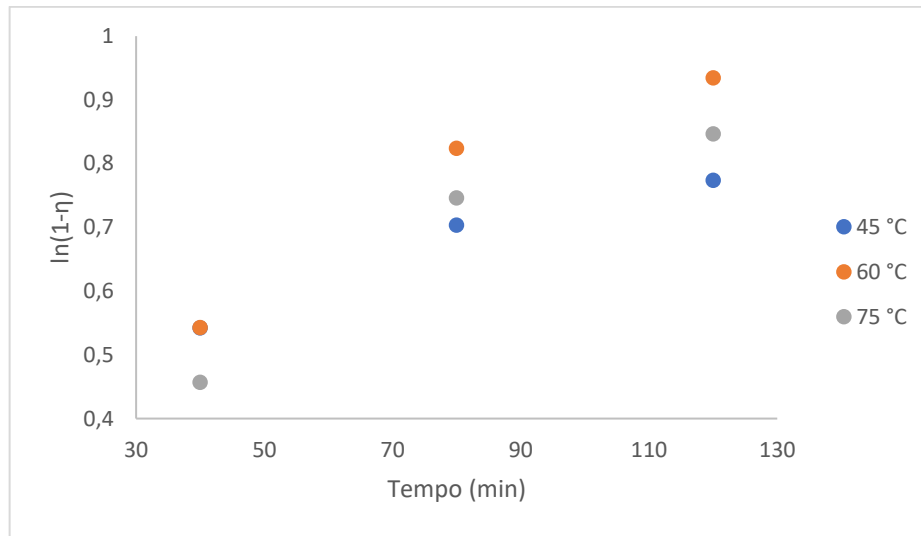
Substituindo esta equação na anterior e simplificando os termos, a expressão fica na forma final da lei para um comportamento de pseudo primeira ordem

$$\ln(1 - \eta) = -k_1 t$$

Plotando em um gráfico esses dados para três temperaturas distintas, às já trabalhadas anteriormente de 45 °C, 60 °C e 75 °C, pode-se obter um valor para  $k_1$  por meio da regressão desses dados.

A Figura 4.7 demonstra os dados trabalhados para as três temperaturas analisadas.

**Figura 4.7** - Dados da regressão para os coeficientes cinéticos de pseudo primeira ordem



Fonte: Elaborado pelo autor.

A regressão desses dados possibilitou construir a Tabela 4.4, que contém de modo mais detalhado os dados que foram trabalhados, assim como a constante cinética de um modelo de lei de pseudo primeira ordem para três temperaturas distintas, com o correspondente coeficiente de correlação.

**Tabela 4.4** - Parâmetros cinéticos da transesterificação considerando reação de pseudo primeira ordem

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Eficiência	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
45	40	0,5421	0,0029	0,9518
	80	0,7032		
	120	0,7740		
60	40	0,5425	0,0049	0,9404
	80	0,8240		
	120	0,9345		
75	40	0,4567	0,0049	0,9270
	80	0,7464		
	120	0,8465		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da elevada correlação R<sup>2</sup> obtida, pode-se chegar na descrição cinética, desenvolvendo mais a constante, definindo-a como obedecendo a Lei de Arrhenius, mostrada abaixo.

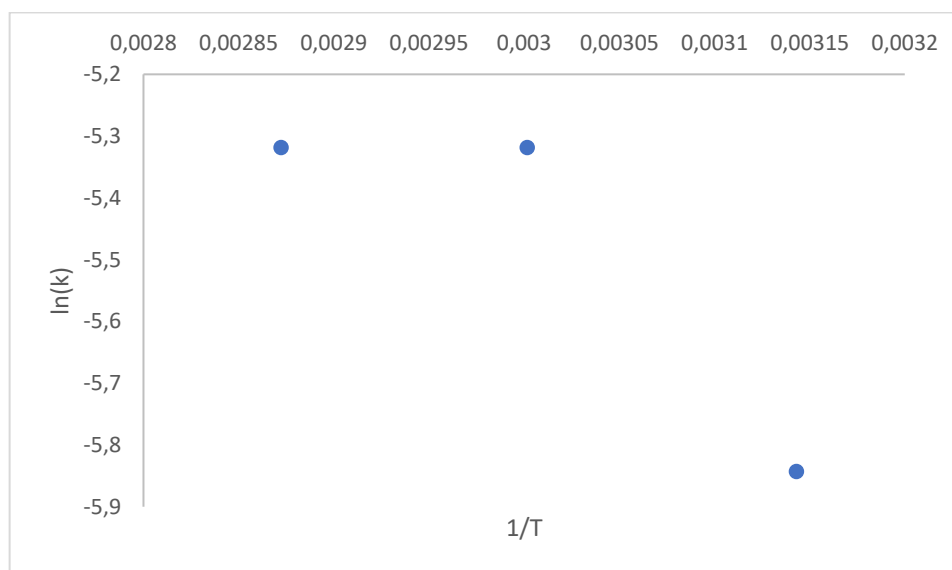
$$k = K e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Com  $K$  sendo o fator de frequência da equação,  $Ea$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura de trabalho. Redesenhando a equação tem-se,

$$\ln(k) = \ln(K) - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

Plotando esse gráfico com  $\ln(k)$  versus  $\frac{1}{T}$ , é possível chegar na Energia de Ativação da reação. A Figura 4.8 e a Tabela 4.5 mostram os dados trabalhados, assim como o resultado da regressão.

**Figura 4.8** - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo primeira ordem para a obtenção da Energia de Ativação



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 4.5** - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo primeira ordem para a obtenção da Energia de Ativação

Temperatura (°C)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
45	0,0029	0,9518
60	0,0049	0,9404
75	0,0049	0,9270

Fonte: Elaborado pelo autor.

A regressão desses dados nos fornece uma energia de ativação para a reação de síntese do biodiesel formulado pela ação de DES, supondo uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem, de 16,53 kJ/mol, com um fator de frequência de Arrhenius de K de aproximadamente 1,51 s<sup>-1</sup> e R<sup>2</sup> de 0,7722.

#### 4.6.2 Lei de Velocidade para uma reação de Pseudo Segunda Ordem

Realizando a mesma análise feita anteriormente para uma reação de pseudo segunda ordem, tem-se que a lei de velocidade para os ácidos graxos pode ser descrita como sendo,

$$-r_{AG} = k_2 C_{AG}^2$$

Com  $k_2$  representando a constante cinética para a reação de pseudo segunda ordem. Sua equação diferencial fica sendo,

$$-\frac{dC_{AG}}{dt} = k_2 C_{AG}^2$$

Realizando a integração partindo do momento inicial da reação, a equação fica,

$$-\frac{1}{C_{AG}} + \frac{1}{C_{AG0}} = -k_2 t$$

Isolando os termos dos ácidos graxos em um único local tem-se,

$$\frac{C_{AG0}}{C_{AG}} - 1 = k_2 C_{AG0} t$$

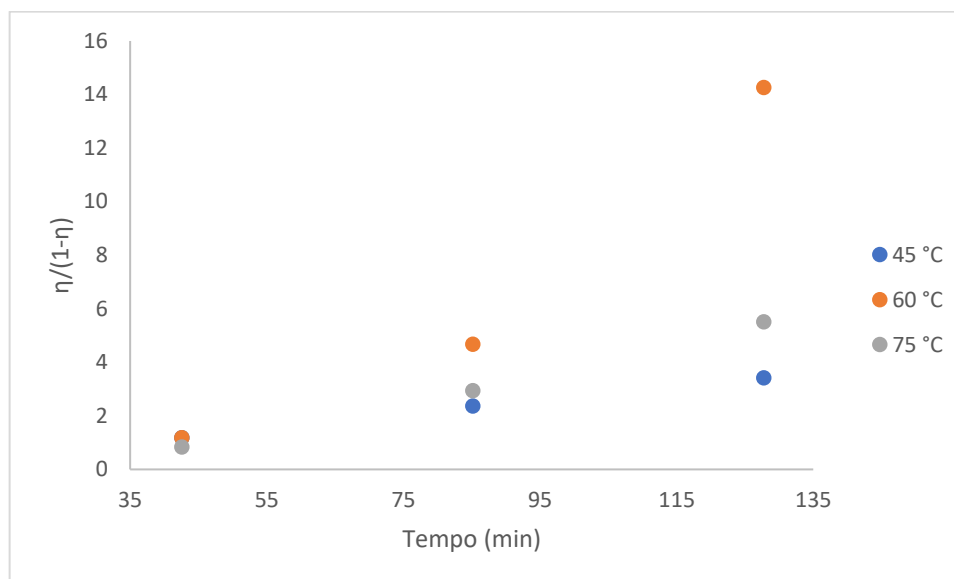
Substituindo  $C_{AG}$  no lado esquerdo da equação e deixando em função de  $\eta$ , tem-se

$$\frac{\eta}{1 - \eta} = k_2 C_{AG0} t$$

Esta equação permite plotar em um gráfico esses dados para três temperaturas distintas, trabalhadas anteriormente de 45 °C, 60 °C e 75 °C, para obter os respectivos valores para  $k_2$  por meio da regressão desses dados.

A Figura 4.9 e a Tabela 4.6 demonstram os dados trabalhados.

**Figura 4.9** - Dados da regressão para os coeficientes cinéticos de pseudo segunda ordem



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 4.6** - Parâmetros cinéticos da transesterificação considerando reação de pseudo segunda ordem

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Eficiência	k (L/mol.min)	R2
45	40	0,5421	0,0263	0,9989
	80	0,7032		
	120	0,774		
60	40	0,5425	0,1536	0,9326
	80	0,824		
	120	0,9345		
75	40	0,4567	0,0549	0,9967
	80	0,7464		
	120	0,8465		

Fonte: Elaborado pelo autor.

A regressão obtida demonstra uma melhor representatividade da reação, quando comparada com os dados obtidos da análise da lei de pseudo primeira ordem. A correlação dos dados nos fornece com mais segurança esse comportamento, podendo ser utilizada como

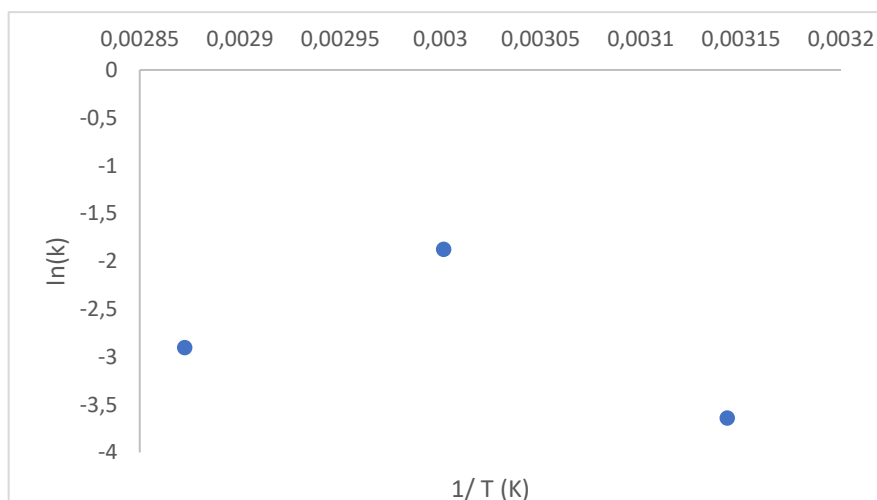


modelo base para desenvolvimento de futuros equipamentos ou tecnologias que sigam esse método de síntese.

Essa descrição de dados nos diz que para o uso de um DES à base de MEG e sal de fosfônio a síntese de biodiesel segue uma lei de velocidade de segunda ordem, desde que as considerações e delimitações apontadas no início do estudo sejam válidas para a situação.

A Energia de Ativação pode ser obtida após mais análises desses dados. Seguido o mesmo método realizado na cinética de primeira ordem com a plotagem de  $\ln(k)$  versus  $\frac{1}{T}$ , obtem-se a Figura 4.10 e a Tabela 4.7.

**Figura 4.10** - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo segunda ordem para a obtenção da Energia de Ativação



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 4.7** - Regressão dos dados cinéticos da reação de pseudo segunda ordem para a obtenção da Energia de Ativação

Temperatura (°C)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
318	0,0263	0,9989
333	0,1536	0,9326
348	0,0549	0,9967

Fonte: Elaborado pelo autor.

A correlação mostra que a Energia de Ativação para a cinética de pseudo segunda ordem da síntese alcança o valor de 23,8 kJ/mol e fator de frequência de Arrhenius de 337,65 L/mol.s e  $R^2$  de 0,1924.

Para os parâmetros relacionados à cinética da reação, ambos os modelos selecionados descrevem bons ajustes aos dados coletados, apesar de conseguirmos uma melhor descrição dos dados com o modelo de pseudo segunda ordem. Próximo a essa descrição, mas com uma correlação inferior, temos o modelo de pseudo primeira ordem, também com uma correlação acima de 0,90.

Para os parâmetros obtidos da equação de Arrhenius, com relação às constantes cinéticas foram encontradas fortes divergências entre os métodos aplicados. Os dados fornecem uma melhor representatividade para o modelo de pseudo primeira ordem, indicando uma energia de ativação relativamente inferior aos encontrados pela literatura.

A Tabela 4.9 mostra algumas energias de ativação encontradas na literatura a partir de diferentes métodos reacionais.

**Tabela 4.8** - Comparação com a literatura dos dados da Energia de Ativação

Condição	Tipo de Modelo	Ea (kJ/mol)	Referência
Catálise com DES	Pseudo 1ª Ordem	16,53	Este trabalho
Catálise com NaOH	Pseudo 1ª Ordem	39,78	Bortoletto <i>et al.</i> (2020)
Catálise com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Completa e Reversível	24,90	Onukwuli <i>et al.</i> (2020)
Esterificação com DES	Pseudo 1ª Ordem	54,64	Williamson <i>et al.</i> (2017)
Catálise de óleo microalgal	1ª Ordem	35,47	Kumar <i>et al.</i> (2016)
Reação em condição supercrítica	Completa e Reversível	40,00	Ang <i>et al.</i> (2015)
Catálise com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Completa	48,95	Xie <i>et al.</i> (2022)
Catálise com KOH	Pseudo 1ª Ordem	65,50	Encinar <i>et al.</i> (2022)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre os estudos mostrados é possível perceber uma variação entre os dados a partir do modelo escolhido para a análise, assim como o método da síntese que foi realizada. Entretanto, o presente estudo conseguiu se destacar devido ao valor inferior.

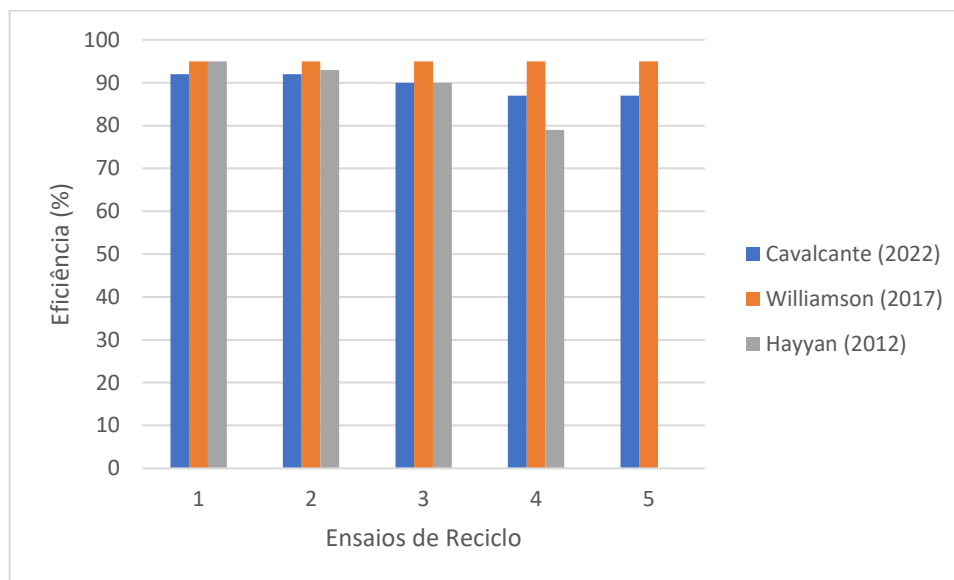
Uma energia de ativação inferior as demais se torna interessante no processo industrial devido ao menor requerimento de energia para se obter um melhor processo reacional, economizando, do ponto de vista industrial, capital que poderá ser redirecionado à outras áreas do processo.

#### 4.6 Estudo da reutilização do solvente

A partir da análise dos ensaios da reutilização do DES de modo consecutivo na síntese do biodiesel é possível obter uma visão da sua utilidade e viabilidade em meio industrial. A

Figura 4.8 mostra os resultados obtidos na análise em conjunto com outros estudos similares realizados que utilizaram também o DES como meio reacional.

**Figura 4.11** - Análise comparativa do reuso de DES na síntese de biodiesel



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os estudos de Williamson *et al.* (2017) se basearam na síntese de biodiesel via esterificação do ácido oleico com glicerol por meio da catálise de DES formado pela combinação de brometo de alil trifetilfosfônio com o ácido p-toluenossulfônico utilizando uma temperatura de 150 °C por um período de 30 minutos de reação.

Os estudos de Hayyan *et al.* (2012) se basearam no mesmo DES utilizado por Williamson *et al.* (2017) com o intuito de esterificar o óleo de palma (azeite de dendê) bruto em um processo de dois estágios com catálise de hidróxido de potássio, em 30 minutos de reação à 60 °C.

Os processos de reciclados do presente trabalho e dos estudos de Williamson *et al.* (2017) e Hayyan *et al.* (2012) conseguem de modo eficiente realizar a separação do biodiesel do excesso de álcool ao fim dos processos reacionais nos primeiros três ensaios.

A partir do quarto ensaio observa-se um decaimento na eficiência de separação do biodiesel, com exceção do trabalho de Williamson *et al.* (2017) que ocorre de modo mais gradativo, indicando que o reuso constante do DES pode acarretar numa perda da habilidade catalítica, que pode ser explicada por meio da perda de catalizador para a fase oleosa, mesmo que em pequenas quantidades, comprometendo o processo em longo prazo.

Uma solução para um processo industrial seria a reposição de DES de modo gradativo para equiparar com a possível perda, assim como um aumento da quantidade de álcool no processo, como proposto por Williamson, de modo a deslocar o equilíbrio químico em favor dos produtos.

Apesar da diminuição na eficiência de separação com o reuso, os benefícios proporcionados pelo DES na etapa de separação das fases oleosa e alcoólica beneficia em muito a sua utilização, quando comparado com os processos convencionais, que utilizam equipamentos de separação que funcionam a base de um consumo energético muito elevado.

---

---

# CONCLUSÕES

---

---

## 5. Conclusões

Por meio da realização dos ensaios sobre a influência do solvente eutético profundo no processo reacional da síntese do biodiesel os seguintes questionamentos puderam ser respondidos, sendo apresentados de modo sequencial a seguir.

- A síntese do solvente eutético profundo a base de brometo de metil trifenilfosfônio com o monoetilenoglicol é simples e não onerosa do ponto de vista operacional;
- O uso do DES estudado demonstrou comportamento apropriado como agente catalítico das reações de transesterificação;
- A síntese de biodiesel com álcool etílico e óleo de soja, catalisado pelo DES, foi possível e alcançou resultados de eficiência equiparáveis a outros estudos atuais e reportados na literatura;
- A otimização do processo reacional foi possível com a análise ANOVA conseguindo indicar o ponto ótimo da reação, alcançando cerca de 94% de eficiência reacional;
- Os dados indicam um comportamento da densidade do biodiesel próximo do ideal e exigido pelas agências reguladoras e um comportamento dentro dos padrões da viscosidade do mesmo;
- O comportamento da densidade e da viscosidade do DES também foi obtido e correlações matemáticas foram obtidas dentro das respectivas faixas de temperatura;
- O estudo realizado do comportamento cinético da reação de síntese indica que, para o processo trabalhado nas respectivas condições operacionais, um modelo de pseudo primeira ordem para a velocidade da reação se mostra adequado para a descrição dos dados;
- A energia de ativação necessária para a reação na magnitude da encontrada torna mais viável o uso desse processo em comparação a outros presentes na literatura;
- A capacidade de reciclo do DES como meio catalisador e como meio de separação das fases oleosa e alcoólicas consegue se equiparar a de outros processos descritos na literatura, possuindo vida útil equivalente a elas.

## Referências Bibliográficas

ANG, Gaik Tin; OOI, San Nee; TAN, Kok Tat; LEE, Keat Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel production via supercritical reaction. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 99, p. 242-251, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.037>.

BALARAMAN, H. B.; RATHNASAMY, S. K. Kinetics and microwave-assisted extractive transesterification studies of high octane methyl esters (HOME) from karanja and chicken lard oil using protic deep eutectic solvent. **Fuel**, v. 268, n. September 2019, p. 117299, maio 2020.

BAROUTIAN, Saeid; AROUA, Mohamed Kheireddine; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; SULAIMAN, Nik Meriam Nik. Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 91, n. 11, p. 1378-1385, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.009>.

BERNARDO, J.S.; OLIVEIRA, J. W. P.; FAGUNDES, F. P. Otimização das variáveis reacionais no processo de obtenção do biodiesel de soja. **Tecnologia & Informação**, v. 2, p. 7-17, 2015.

BEWLEY, Blake R.; BERKALIEV, Asem; HENRIKSEN, Hanne; BALL, David B.; OTT, Lisa S.. Waste glycerol from biodiesel synthesis as a component in deep eutectic solvents. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 138, p. 419-423, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.025>.



BORTOLETTO, Gabriela de Carra. **Cinética da reação de transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel via catálise homogênea**. 2020. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2020.

BRASIL. ANP. (org.). **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: 17 nov. 2021.

CANDEIA, Roberlucia Araújo. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CAVALCANTE, Kiany S.B.; PENHA, Maria N.C.; MENDONÇA, Karlene K.M.; LOUZEIRO, Hilton C.; VASCONCELOS, Antonio C.s.; MACIEL, Adeilton P.; SOUZA, Antonio G. de; SILVA, Fernando C.. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, [S.L.], v. 89, n. 5, p. 1172-1176, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.029>.

CHEN, Z.; REZNICEK, W. D.; WAN, C. Deep eutectic solvent pretreatment enabling full utilization of switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 40–48, 1 set.

2018.

CHIANG, Wei-Shen; HUANG, Jun-Qian; CHEN, Po-Chun; WU, Pu-Wei; JOI, Aniruddha; DORDI, Yezdi. Pulse electrodeposition of copper-manganese alloy in deep eutectic solvent. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 742, p. 38-44, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.301>.

EHSAN, Md; CHOWDHURY, Md Tofajjal Hossain. Production of Biodiesel Using Alkaline Based Catalysts From Waste Cooking Oil: a case study. **Procedia Engineering**, [S.L.], v. 105, p. 638-645, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.042>.

ENCINAR, José María; GONZÁLEZ, Juan Félix; MARTÍNEZ, Gloria; NOGALES-DELGADO, Sergio. Transesterification of Soybean Oil through Different Homogeneous Catalysts: kinetic study. **Catalysts**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 146, 24 jan. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal12020146>.

FADHIL, Abdelrahman B.; AZIZ, Akram M.; ALTAMER, Marwa H.. Optimization of methyl esters production from non-edible oils using activated carbon supported potassium hydroxide as a solid base catalyst. **Arab Journal Of Basic And Applied Sciences**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 56-65, 4 maio 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/25765299.2018.1449414>.

FERNANDES, Manoel Reginaldo. **Formulação de novos combustíveis base Diesel: Avaliação de Desempenho e Emissões**. 2011. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

FONTOURA, Carlos Frederico; BRANDÃO, Luiz E.; GOMES, Leonardo Lima. Elephant grass biorefineries: towards a cleaner brazilian energy matrix?. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 96, p. 85-93, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.062>.

GAILO, Glenda Rodrigues de Sousa. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO COM NaOH DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA DA COLETA SELETIVA DE FOZ DO IGUAÇU/PR**. 2019. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energia, Instituto Latino

Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, A Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

GARCÍA-ÁLVAREZ, Joaquín. Deep Eutectic Mixtures: Promising Sustainable Solvents for Metal-Catalysed and Metal-Mediated Organic Reactions. **European Journal Of Inorganic Chemistry**, [s. l], p. 5147-5157, out. 2015.

GEHAKA. **Manual do Usuário**. Disponível em: [https://www.gehaka.com.br/produtos/linha-controle-de-qualidade/agitador-magnetico/aa-2050/manual\\_aa\\_2050.pdf](https://www.gehaka.com.br/produtos/linha-controle-de-qualidade/agitador-magnetico/aa-2050/manual_aa_2050.pdf). Acesso em: 28 mar. 2022.

GONZALEZ, W.A.; MACHADO, C.R.; BARRETO, E.J.F.; DALL'OGGIO, E.L. Biodiesel e Óleo Vegetal in natura soluções energéticas para a amazônia. 1ª Edição, Brasília, **Ministério de Minas e Energia**, 2008.

GU, Ling; HUANG, Wei; TANG, Shaokun; TIAN, Songjiang; ZHANG, Xiangwen. A novel deep eutectic solvent for biodiesel preparation using a homogeneous base catalyst. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 259, p. 647-652, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.026>.

HAYYAN, Adeeb; HASHIM, Mohd Ali; MJALLI, Farouq S.; HAYYAN, Maan; ALNASHEF, Inas M.. A novel phosphonium-based deep eutectic catalyst for biodiesel production from industrial low grade crude palm oil. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 92, p. 81-88, abr. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.024>.

HAYYAN, Adeeb; MJALLI, Farouq S.; ALNASHEF, Inas M.; AL-WAHAIBI, Yahya M.; AL-WAHAIBI, Talal; HASHIM, Mohd Ali. Glucose-based deep eutectic solvents: physical

properties. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 178, p. 137-141, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2012.11.025>.

KAREEM, Mukhtar A.; MJALLI, Farouq S.; HASHIM, Mohd Ali; ALNASHEF, Inas M.. Phosphonium-Based Ionic Liquids Analogues and Their Physical Properties. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 55, n. 11, p. 4632-4637, 8 set. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je100104v>.

KUCHENBUCH, A.; GIERNOTH, R.. Ionic Liquids Beyond Simple Solvents: Glimpses at the State of the Art in Organic Chemistry. **Chemistry Open**, [s. l], v. 4, p. 677-681, 2015.

KUMAR, Mukesh; SHARMA, M. P.. Kinetics of Transesterification of Chlorella Protothecoides Microalgal Oil to Biodiesel. **Waste And Biomass Valorization**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 1123-1130, 10 fev. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-016-9486-4>.

LEE, Y.R., Lee, Y.J., Ma, W., Row, K.H. . Determination of deep eutectic solvents as eco-friendly catalysts for biodiesel esterification from an alcohol-palmitic acid mixture. **Korean J. Chem. Eng.** 33, 2337–2341 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0073-y>

MA, Fangrui; HANA, Milford A.. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 70, p. 1-15, out. 1999.

MACHADO, Marta Albuquerque. **PRODUÇÃO E TRATAMENTO CATALÍTICO DE BIO-ÓLEO PRODUZIDO A PARTIR DA PIRÓLISE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MJALLI, Farouq S.; MURSHID, Ghulam; AL-ZAKWANI, Suad; HAYYAN, Adeeb. Monoethanolamine-based deep eutectic solvents, their synthesis and characterization. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 448, p. 30-40, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.008>.

MUSA, Idris Atadashi. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. **Egyptian Journal Of Petroleum**, [S. l.], p. 0–10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>

ONUKWULI, Dominic O; UMEUZUEGBU, Jonah C; UDE, Callistus N; NWOBI-OKOYE, Chukwuemeka C. Homogeneous catalyzed transesterification of neem seed oil to biodiesel and its kinetic modeling. **Biofuels, Bioproducts And Biorefining**, v. 15, n. 2, p. 392-403, 3 dez. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.2171>.

RODRIGUES, Gicélia. **Otimização da síntese do AISBA-15 para produção de biodiesel por transesterificação do óleo de coco**. 2014. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

RODRIGUES, S.; MAZZONE, L. C. A.; SANTOS, F. F. P.; CRUZ, M. G. A.; FERNANDES, F. A. N.. Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 361-366, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-66322009000200013>

SHAHBAZ, K.; MJALLI, F.s.; HASHIM, M.A.; ALNASHEF, I.M.. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 515, n. 1-2, p. 67-72, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.022>.

STAMENKOVIC, Olivera; KOSTIC, Milan; JOKOVIC, Natasa; VELJKOVIC, Vlada. The kinetics of base-catalyzed methanolysis of waste cooking oil. **Savremene Tehnologije**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 33-41, 2015. Centre for Evaluation in Education and Science (CEON/CEES). <http://dx.doi.org/10.5937/savteh1501033s>.

SUAREZ, Paulo Anselmo Ziani; MENEGUETTI, Simoni Margareti Plentz. **Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel**. Brasília: [s. n.], 2015. E-book.

THOMAS, Nathieli. **PARÂMETROS CINÉTICOS DE REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METANÓLICA DE ÓLEOS VEGETAIS DETERMINADOS POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2017.

WILLIAMSON, Scott T.; SHAHBAZ, Kaveh; MJALLI, Farouq S.; ALNASHEF, Inas M.; FARID, Mohammed M.. Application of deep eutectic solvents as catalysts for the esterification of oleic acid with glycerol. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 114, p. 480-488, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.046>.

XIE, Qinglong; ZHU, Huiyun; XU, Pan; XING, Kainan; YU, Shangzhi; LIANG, Xiaojiang; JI, Weirong; NIE, Yong; JI, Jianbing. Transesterification of methyl oleate for sustainable production of biolubricant: process optimization and kinetic study. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 182, p. 114879, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114879>.

ZHANG, Yuhang; XIA, Xinxin; DUAN, Minghui; HAN, Yingzhi; LIU, Juzhao; LUO, Meng; ZHAO, Chunjian; ZU, Yuangang; FU, Yujie. Green deep eutectic solvent assisted enzymatic preparation of biodiesel from yellow horn seed oil with microwave irradiation. **Journal Of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [S.L.], v. 123, p. 35-40, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.10.013>.

ZHU, Shuqiang; ZHOU, Jia; JIA, Hongfang; ZHANG, Haixia. Liquid–liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 243, p. 351-356, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.141>.

## Apêndice A – Dados Coletados

Tabela A1 – Dados coletados da otimização

Ensaio	Massa de Óleo Utilizada (g)	Massa de Álcool Utilizada (g)	Massa de Ésteres Obtida (g)	Eficiência (%)
1	47,693	22,450	34,937	73,25
	47,127	22,541	32,421	68,79
2	34,818	33,191	25,266	72,56
	34,965	33,584	26,858	76,81
3	27,481	39,716	18,842	68,56
	27,827	39,405	20,668	74,27
4	47,891	22,911	34,779	72,62
	47,754	22,615	31,713	66,41
5	35,036	33,495	29,217	83,39
	34,841	33,308	27,292	78,33
6	27,442	39,504	20,870	76,05
	28,230	39,715	22,284	78,94
7	47,395	22,649	33,437	70,55
	47,654	22,916	34,105	71,57
8	35,322	33,190	25,771	72,96
	35,156	33,319	26,794	76,21
9	27,606	39,516	20,870	75,60
	28,184	40,031	19,405	68,85
10	47,502	22,623	38,504	81,06
	47,359	22,518	45,723	96,55
11	35,611	33,591	32,032	89,95
	35,048	33,467	30,644	87,43
12	27,608	39,502	23,287	84,35
	28,261	39,298	25,082	88,75
13	47,507	22,910	42,773	90,03



	47,656	22,791	42,544	89,27
<b>14</b>	34,940	33,385	33,506	95,90
	35,203	33,198	33,032	93,83
<b>15</b>	28,018	39,527	24,249	86,55
	27,905	38,896	22,901	82,07
<b>16</b>	47,854	22,716	40,487	84,60
	47,542	22,681	36,843	77,49
<b>17</b>	35,351	33,292	28,818	81,52
	35,008	33,436	30,487	87,08
<b>18</b>	27,892	39,483	21,643	77,60
	28,054	39,812	23,063	82,21
<b>19</b>	47,902	22,478	34,104	71,19
	47,616	22,956	32,056	67,32
<b>20</b>	35,384	33,364	25,615	72,39
	34,876	33,421	26,828	76,92
<b>21</b>	27,658	39,466	21,007	75,95
	27,785	39,471	21,676	78,01
<b>22</b>	47,983	22,415	36,426	75,91
	47,619	22,688	32,456	68,16
<b>23</b>	34,951	33,452	30,203	86,41
	35,307	33,546	28,110	79,61
<b>24</b>	27,769	39,840	24,608	88,62
	27,905	39,637	23,599	84,57
<b>25</b>	47,906	22,752	34,795	72,63
	47,533	22,513	32,824	69,05
<b>26</b>	35,306	33,273	24,326	68,90
	35,195	33,465	26,139	74,27
<b>27</b>	27,451	39,471	20,312	73,99
	28,185	39,562	19,790	70,22

Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela A2** – Dados coletados do estudo cinético

<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Massa de Óleo Utilizada (g)</b>	<b>Massa de Álcool Utilizada (g)</b>	<b>Massa de Ésteres Obtida (g)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
<b>45</b>	40	33,154	33,976	17,717	53,44
		33,941	34,369	18,661	54,98
	80	33,871	34,710	23,700	69,97
		33,146	34,107	23,428	70,68
	120	34,055	34,659	26,747	78,54
		33,106	34,380	25,247	76,26
<b>60</b>	40	33,415	34,796	17,553	52,53
		33,964	34,941	19,010	55,97
	80	33,062	35,049	26,512	80,19
		33,708	34,971	28,520	84,61
	120	33,233	34,981	30,160	90,75
		33,971	34,856	31,906	93,92
<b>75</b>	40	33,190	34,893	14,285	43,04
		33,994	34,194	13,700	40,30
	80	33,658	34,132	25,634	76,16
		33,554	34,671	24,535	73,12
	120	33,926	34,265	28,752	84,75
		34,207	34,853	28,925	84,56

Fonte: Elaborado pelo autor.