



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

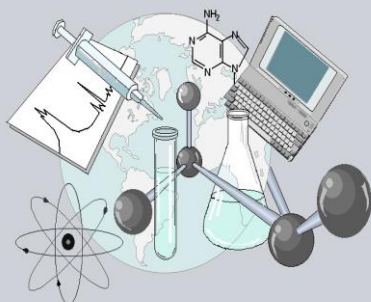
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ETANÓLISE SUPERCRÍTICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA VIRGEM, ÓLEO DE SOJA USADO E REJEITO DE ÓLEO COMESTÍVEL, USANDO OS LÍQUIDOS IÔNICOS [HMim][HSO₄], [DBU][Ac] E [Bmim][BF₄] COMO CATALISADORES

CE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, MARÇO/2015

Bárbara Sthéfani Caldas

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

MARINGÁ 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Caldas, Bárbara Sthéfani
Cl45e Etanólise supercrítica para produção de biodiesel a partir do óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, usando líquidos iônicos [HMim][HSO₄], [DBU][Ac] e [Bmim][BF₄] como catalisadores / Bárbara Sthéfani Caldas. -- Maringá, 2015.
76 f. : il., color., tabs., figs.

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Óleo de soja. 2. Líquido iônico. 3. Etanol supercrítico. 4. Biodiesel. I. Muniz, Edvani Curti, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 665.3

AHS

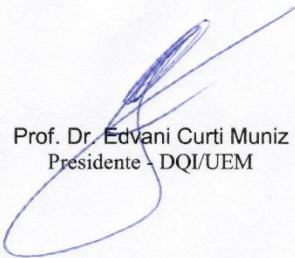


Universidade Estadual de Maringá


Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Bárbara Stéfani Caldas**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 31 de março de 2015.


COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Edvani Curti Muniz
Presidente - DQI/UEM



Profa. Dra. Fernanda Andréia Rosa
Membro - DQI/UEM



Prof. Dr. Oscar de Oliveira Santos Junior
Membro - IFPR-Paranavai

*Dedico aos meus pais, irmão e namorado,
à minha família e aos amigos que
estiveram presentes em todos os
momentos e além disso se orgulham com
cada conquista que alcanço.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Mãe, por tudo o que tenho e sou, pela saúde e disposição, pelas pessoas que conheci e por tudo que aprendi. Aos meus acessores espirituais senhora Lúcia e padre Afonso, que sempre tiveram bons conselhos à me dar.

Ao professor Edvani, por ter aceitado me orientar, por abrir as portas do laboratório e ser atencioso nos momentos em que precisei. Pela amizade e apoio.

A professora Fernanda A. Rosa, ao professor Oscar de Oliveira S. Júnior e à técnica de RMN Ivânia S., pela contribuição científica para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade. Aos demais membros da banca de qualificação e de defesa, Elton G. Bonafe, Adley F. Rubira e Douglas Dragunsky pelas sugestões e correções.

Ao Claudemir e a Cristina da secretaria, por sempre tirarem dúvidas e resolverem problemas administrativos com paciência e atenção.

Aos amigos do Bloco 18 – Sala 4 : Guilherme B., André F., Maria W., Heveline F., Letícia B., Elizangela A., Letícia C., Camylla A., Pedro B., Maroane F., Adonilson F., Fernanda G., A. Júnior e principalmente ao Paulo S. e à Cátia N., pelo apoio, atenção e paciência em todos os momentos.

Aos meus pais Osmair e Valéria, ao meu irmão Felipe e ao meu namorado Guto, pelo carinho, amor, paciência e conselhos. Aos tios Robson, Sérgio, Paulo, César, Marcelo, às tias Denise, Regina, Carla, M^a Aparecida, Elizangela. À Nilda, Bruna, Ozenaldo e Elton pelos conselhos e apoio. Às avós Maria e Leonilda.

Aos grandes amigos Mariele S., Josiane N., Karina S., Eric J., Douglas F., Rodrigo B., Andréa D., Mariana C., Daniele G., Bruno G. pelo apoio e companhia.

Aos professores da graduação Carlos C. e Suzana N. que nunca deixaram de me apoiar.

A Anaisa, Adriéli, Mariana G., Ana Claudia, Suellen, Amanda, Ana Cristina, Camila D'O., Ellen, Gabriele, Jéssica, Larissa, M^a Angélica, M^a Heloíza, Vanessa C., Andressa M., Camila M., Mylena B., Patrícia T., Angela F., Isabelle M.

A Vanessa M., Guilherme S. e Lucas H., que fizeram alguns dos meus dias mais divertidos e saudáveis.

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq pelo suporte financeiro, projeto #308337/2013-1.

CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS

CALDAS, BÁRBARA S., NUNES CÁTIA S., SOUZA, PAULO R., RUBIRA, ADLEY F., MUNIZ, EDVANI C.. Etanolise supercrítica para a produção de biodiesel a partir de óleo comestível catalisada pelo líquido iônico [HMim][HSO₄]. Em: 21º Encontro de Química da Região Sul do País, 2014, Maringá – PR – Brasil.

PUBLICAÇÕES

BÁRBARA S. CALDAS, CÁTIA S. NUNES, PAULO R. SOUZA, FERNANDA A. ROSA, JESUÍ V. VISENTAINER, OSCAR DE OLIVERA S. JÚNIOR, EDVANI C. MUNIZ. **Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst.** APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL. V.181, 289-297, 2016. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.047.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE ESQUEMAS.....	iii
RESUMO	1
ABSTRACT	2
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	3
1. INTRODUÇÃO.....	5
1.1. Biodiesel	5
1.2. Transesterificação	8
1.2.1. Alternativas para o glicerol	11
1.3. Fluido Supercrítico (FSC)	13
1.4. Líquidos Iônicos (LIs)	15
1.5. Etanol (EtOH).....	19
1.6. Cromatografia Gasosa (CG)	20
1.7. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	22
1.8. Objetivos do trabalho desenvolvido nesta dissertação.....	22
2. EXPERIMENTAL	24
2.1. Estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	24
2.2. Aquisição e obtenção do óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível.....	25
2.3. Transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível via Etanol supercrítico catalisada pelos líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	26
2.4. Recuperação dos líquidos iônicos.....	29
2.5. Caracterização e quantificação do biodiesel por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H).....	29
2.6. Caracterização e quantificação do biodiesel por análise de Cromatografia em Fase Gasosa (CG).....	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. Estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	32
3.2. Atividade dos catalisadores durante as reações de transesterificação.....	39
3.3. Produtos obtidos pela transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível via EtOHsc catalisada pelos líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	46
3.4. Caracterização e quantificação dos produtos principais por meio de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)	47

3.5. Caracterização e quantificação dos produtos principais por meio de Cromatografia em Fase Gasosa (CG).....	51
3.6. Influência do tempo de reação na transesterificação em EtOHsc	54
4. CONCLUSÃO	59
5. REFERÊNCIAS	61
ANEXOS	74
1. Síntese dos líquidos iônicos utilizados nas reações de transesterificação via fluido supercrítico	74
a) Síntese de Tetrafluorborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, [Bmim][BF ₄].....	74
b) Síntese de Hidrogenossulfato de metilimidazólio, [HMim][HSO ₄]	75
c) Síntese de Acetato de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, [DBU][Ac].....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Dióxido de carbono, mudança de estado líquido/gás para estado supercrítico (Miller e Phillips, 2013).	15
Figura 2. Estruturas de alguns cátions e ânions comuns em LIs. R1, R2, R3 e R4: cadeias alquílicas. Adaptado de Franzoi 2011 (Franzoi, Brondani et al., 2011).....	17
Figura 3. Estrutura dos líquidos iônicos usados neste trabalho.....	23
Figura 4. Reator projetado em nosso laboratório de pesquisa.....	27
Figura 5. Espectro de FTIR do [HMim][HSO ₄] em EtOHamb e após 45 de exposição ao EtOHsc.	33
Figura 6. Espectro de RMN ¹ H do [HMim][HSO ₄] em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHsc. (300 MHz, DMSO-d ₆ , ppm).	34
Figura 7. Ampliação da região onde se encontram os sinais referentes ao hidrogênio ligado diretamente ao nitrogênio do anel imidazólio e ao hidrogênio do ânion hidrogenossulfato.	35
Figura 8. Espectro de massas do [HMim][HSO ₄] após 45 minutos de exposição à EtOHsc no a) modo positivo; e b) modo negativo.....	37
Figura 9. Espectro de RMN ¹ H do [HMim][HSO ₄] em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHamb e em EtOHsu. (300 MHz, DMSO-d ₆ , ppm).	38
Figura 10. Espectro de RMN ¹ H do [DBU][Ac] em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHsc. (300 MHz, D ₂ O, ppm).	39
Figura 11. Intermediários de reação de transesterificação.	47
Figura 12. Espectro de RMN óleo de soja virgem (triglicerídeo) e do biodiesel formado a partir da reação de transesterificação de 1,5 g do mesmo óleo, em 60 mL de EtOHsc e 0,35 mL de LI [HMim][HSO ₄], a 95 atm, 255°C.....	48
Figura 13. Estruturas base das moléculas do óleo de soja (triglicerídeos) e dos ésteres etílicos (biodiesel).....	48
Figura 14. Recorte do RMN ¹ H do óleo de soja usado e dos etil ésteres formados a partir dele, após as reações de transesterificação.	50
Figura 15. RMN ¹ H de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível e seus respectivos ésteres etílicos, formados em diferentes tempos de reação segundo a Tabela 1: 1: 45 min; 2: 30 min; 3: 15 min; 4: 0 min.	51
Figura 16. Cromatogramas realizados usando produtos das reações de 1 a 5 (Tabela 1) usando como matriz o óleo de soja usado e LI [HMim][HSO ₄] como catalisador.....	52
Figura 17. Efeito do tempo de reação no rendimento da reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, em percentagem de etil ésteres (EE) formados (P: 95 atm; T: 255 °C).	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições usadas nas diferentes reações de transesterificação usando líquido iônico [HMim][HSO ₄] como catalisador.	27
Tabela 2. Condições diversas usadas nas reações de transesterificação utilizando os líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	28
Tabela 3. Resultado das reações realizadas em condições diversas de transesterificação utilizando os líquidos iônicos [Bmim][BF ₄], [HMim][HSO ₄] e [DBU][Ac]	43
Tabela 4. Percentagem de etil ésteres formados na reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível usando como catalisador ácido o LI [HMim][HSO ₄].....	54

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema ilustrativo das reações de a) combustão do diesel e do b) biodiesel, adaptado de Visentainer e Júnior 2013 (Visentainer e Júnior, 2013). SO _x : Compostos sulfurados; MP: Material particulado; Arom: Substâncias aromáticas.	6
Esquema 2. Equação geral para a reação de transesterificação de um triglicérido por um álcool, adaptado de Feltes, Oliveira et al., 2011 Goreishi e Moein, 2013 (Feltes, Oliveira <i>et al.</i> , 2011; Ghoreishi e Moein, 2013).	8
Esquema 3. Reação de transesterificação dos triglicéridos por a) catálise ácida e por b) catálise básica. Adaptado de (Solomons e Fryhle, 2002).	11
Esquema 4. Reação de desidratação/hidratação do glicerol para produção de 1,3-propanodiol (adaptado de (Silva, Contiero et al., 2014)).	12
Esquema 5. Síntese do glicidol a partir do dimetil carbonato e do glicerol (adaptado de (Gade, Munshi et al., 2012)).	13
Esquema 6. Mecanismo proposto para a transesterificação de triglicéridos sob EtOHsc na presença de líquido iônico [HMim][HSO ₄].	42

RESUMO

Nesta dissertação foi investigada a etanólise supercrítica catalítica de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível usando os líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac], como catalisadores, para gerar ésteres etílicos. Os líquidos iônicos (LI) mostraram estabilidade quando submetidos a etanol em condições supercríticas. A temperatura de transesterificação foi monitorada e mantida constante, igual a 255 °C. O conteúdo de etil ésteres obtidos em todas as amostras submetidas a transesterificação foi determinado por meio das técnicas de RMN ¹H e CG. Os maiores rendimentos, em percentagem de massa de produto, para óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível foram 97,63 %, 97,59 % e 97,79%, respectivamente, obtidos a 255 °C e 95 atm, na presença de 0,35 mL do LI ácido [HMim][HSO₄]. No entanto, nas mesmas condições reacionais, mas na ausência do catalisador, os rendimentos obtidos foram menores que 85%. A presença de água no meio reacional, na faixa de 1,0 a 3,0 % (v/v) em relação ao volume total de etanol, não afetou o rendimento em etil ésteres. O método proposto neste trabalho é vantajoso sobre outros reportados na literatura, devido aos altos rendimentos em biodiesel obtidos e ao baixo tempo de reação (máximo de 45 min) de transesterificação requerido. Os resultados mostraram que a produção de biodiesel por meio de transesterificação usando a etanólise supercrítica é ambientalmente favorável e apresenta perspectivas promissoras.

Palavras-chave: óleo de soja, líquido iônico, etanol supercrítico, biodiesel

ABSTRACT

Supercritical catalytic ethanolysis of soybean oil, waste of soybean oil and waste cooking oil using ionic liquids [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac], as catalysts, to yield ethyl esters has been investigated. The ionic liquid (IL), showed stability under supercritical ethanol conditions (temperature = 255 °C and pressure = 95 atm). Transesterification temperature was monitored and was maintained at 255 °C. The content of ethyl esters in all samples were determined through ¹H RMN and GC techniques. The highest yields, in weight percentage of main product, to soybean oil, waste of soybean oil, and waste cooking oil were 97,63 %, 97,59 % and 97,79 % respectively, obtained under mentioned T and P conditions and in the presence of 0,35 mL of acid IL [HMim][HSO₄]. Using the same conditions but in the absence of the catalyst the transesterification yielding is lower, less than 85%. The presence of water in reaction medium, in the range from 1.0 to 3.0 % (v/v) related to total amount of ethanol, does not affect the ethyl esters yield. The method proposed in this work is advantageous over others reported in the literature due to the lower required reaction time (maximum of 45 min) and to the higher biodiesel yield. The results showed that the biodiesel production by transesterification through supercritical ethanolysis is environmental-friendly and presented promising perspectives.

Keywords: soybean oil, ionic liquid, supercritical ethanol, biodiesel.

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Atualmente o desenvolvimento sustentável, que é o modelo que prevê a integração entre economia, sociedade e meio ambiente onde o crescimento econômico deve levar em consideração a inclusão social e a proteção ambiental (Sustentável, 2012), tem sido uma preocupação constante e crescente. Sendo assim, a evolução de novas tecnologias que visam o aproveitamento e/ou reutilização de recursos (renováveis ou não) tem ganhado cada vez mais importância. O uso do biodiesel de óleos vegetais é uma alternativa já em utilização para a substituição do óleo diesel proveniente de fontes minerais. Assim, além de proporcionar a utilização de recursos naturais como precursores, o uso do biodiesel também diminui a poluição da atmosfera com gases provenientes da combustão do diesel mineral. O biodiesel pode ser produzido por diversas rotas, porém a mais utilizada é a transesterificação de ácidos graxos, em que podem ser utilizados diversos tipos de reagentes, solventes e catalisadores (Zhang, Dubé *et al.*, 2003; Ong, Kurniawan *et al.*, 2013). O solvente mais utilizado neste processo é o metanol. Porém, sabendo que uma de suas principais rotas de produção é a partir do gás natural que é derivado do petróleo (E Francisco, 2009), e que o Brasil é um dos principais produtores de etanol (Vieitez, Da Silva, Borges *et al.*, 2008), que por sua vez é 100 % renovável, é pretendido utilizá-lo na reação de etanolise para a produção de biodiesel. Neste mesmo cenário, os líquidos iônicos surgiram como “*Green-solvents*” ou solventes ambientalmente adequados para utilização em diversos tipos de reações, inclusive em escala industrial. A literatura indica que os líquidos iônicos, tanto ácidos como básicos, têm sido empregados em diversas funções, como por exemplo, solventes, catalisadores, plastificantes, lubrificantes, tensoativos, entre outros. O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objetivo avaliar a ação de três líquidos iônicos, tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][BF₄]), hidrogeno sulfato

de 1-hidrogênio-3-metilimidazólio ([HMim][HSO₄]) e acetato de 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-eno-8-ium ([DBU][Ac]), como catalisadores no processo de conversão de óleo vegetal em biodiesel, utilizando etanol em estado supercrítico como meio reacional.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Biodiesel

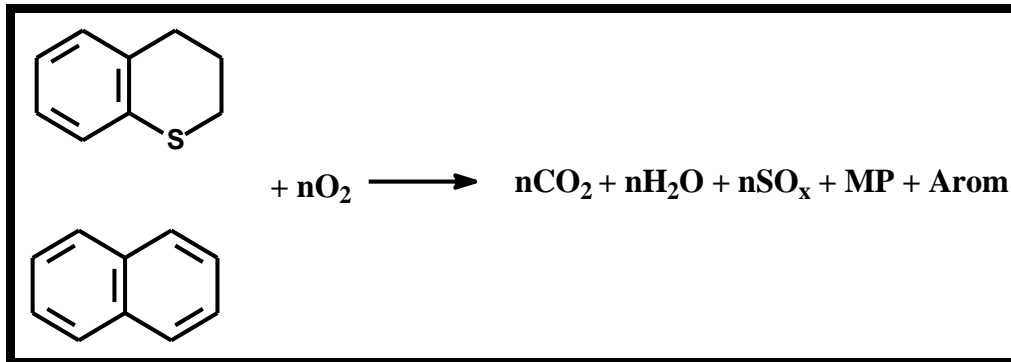
A patente Belga de 1937 (nº 422.877), ‘Procédé de transformation d’huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants’ (Chavanne, 1937), concedida ao pesquisador Charles Chavanne da Université Libre de Bruxelles, Bruxelas - Bélgica, apresentou o primeiro relato do que hoje se conhece como biodiesel. Nesta patente, ésteres etílicos foram obtidos a partir de óleo de palma pela reação de transesterificação em meio ácido. No entanto o termo biodiesel foi publicado pela primeira vez em 1988 em um trabalho chinês que tratou da esterificação catalítica de óleo de semente de algodão (Wang, 1988; Ramos, Silva *et al.*, 2011).

O óleo diesel é um combustível de composição complexa que é largamente utilizado em veículos de transporte, na agricultura e nos setores comerciais e industriais para geração de potência e energia mecânica. Este combustível possui hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos como componentes principais e substâncias sulfuradas, nitrogenadas e metais em menor proporção (Ferreira, Santos *et al.*, 2008; Demirbas, 2009).

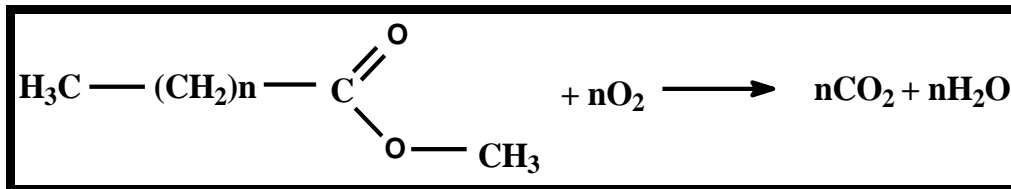
O biodiesel é composto por ésteres alquílicos derivados de ácidos graxos de cadeia longa e é completamente miscível no óleo diesel mineral, portanto pode ser usado puro ou misturado ao óleo mineral em qualquer proporção, sem ser necessário qualquer tipo de modificação nos motores (Dabdoub, Bronzel *et al.*, 2009; Visentainer e Júnior, 2013).

O uso do biodiesel é vantajoso em relação ao uso do diesel, pois reduz a emissão de compostos sulfurados (SO_x) e particulados. As reações de combustão de ambos podem ilustrar isto (Tan, Gui *et al.*, 2010; Visentainer e Júnior, 2013) e podem ser observadas no Esquema 1.

a) *Diesel*



b) *Biodiesel*



Esquema 1. Esquema ilustrativo das reações de a) combustão do diesel e do b) biodiesel, adaptado de Visentainer e Júnior 2013 (Visentainer e Júnior, 2013). SO_x : Compostos sulfurados; MP: Material particulado; Arom: Substâncias aromáticas.

Os compostos sulfurados do diesel, quando entram em combustão, dão origem à óxidos de enxofre e a materiais particulados, além de gás carbônico e água, enquanto o biodiesel, em sua combustão completa, gera apenas gás carbônico e água (Visentainer e Júnior, 2013). Com isto o biodiesel torna-se um combustível alternativo para motores a diesel. Além disso, é renovável, biodegradável e não tóxico.

Muitas culturas que são fontes de óleo vegetal, por exemplo o girassol, o cártamo, a soja, a semente de algodão, a semente de mamona, a colza e o amendoim, são consideradas alternativas potenciais para a produção de biodiesel, porém precisam passar por um tratamento que pode ser de diluição, micro emulsificação, pirólise ou transesterificação para reduzir sua viscosidade (Demirbaş, 2002). Alguns destes óleos, como o de soja, são utilizados para nutrição e há uma concorrência entre a produção dos

óleos para alimentação e/ou para a geração de energia. Além disso, essa competição se estende ao local de cultivo (Santacesaria, Vicente *et al.*, 2012).

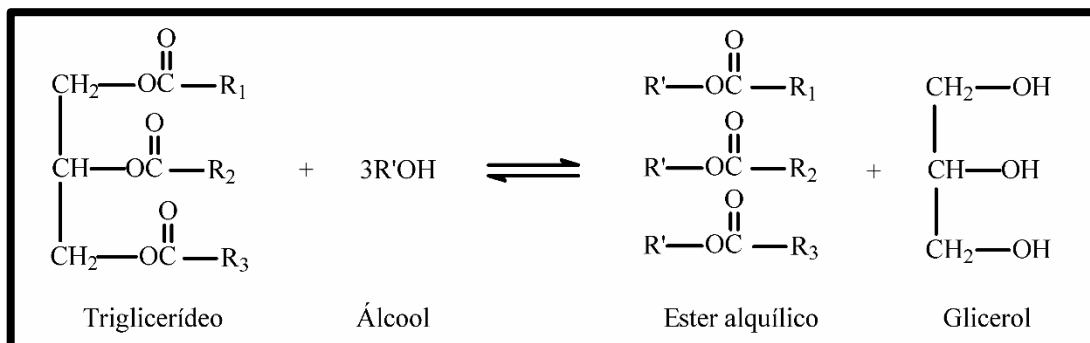
O estudo da produção de biodiesel a partir de óleos vegetais cresceu nos últimos anos. Além disso, os pesquisadores tem reportado sua fabricação de diversas formas e usando vários tipos de catalisadores (Demirbas, 2009; Milinsk, Matsushita *et al.*, 2011). O biodiesel de óleos vegetais pode ser produzido por diluição, microemulsões, pirólise, craqueamento catalítico e transesterificação que é o método mais usado e promissor (Faccio, De Oliveira *et al.*, 2004; Muppaneni, Reddy *et al.*, 2013). A diluição de óleos com solventes e microemulsões de óleos vegetais diminuem a viscosidade, mas alguns motores podem apresentar problemas em sua performance; a transesterificação diminui a viscosidade do óleo; e a pirólise produz mais biogasolina do que biodiesel (Demirbaş, 2003).

Geralmente os álcoois mais usados são o metanol e o etanol. Por exemplo, Santos Jr e colaboradores desenvolveram uma metodologia, a partir de análise de superfície de respostas, para otimização da reação de metanólise de óleo de soja via catalise básica, para produzir biodiesel e obtiveram um rendimento de 87 % em um tempo de reação de 30 minutos (Santos Jr, Maruyama *et al.*, 2013); Vieitez I. e contribuintes utilizaram etanol supercrítico na produção de biodiesel a partir de óleo de soja, sem adição de catalisador, em fluxo contínuo de 1,5 mL min⁻¹ e sistema anidro, obtendo um rendimento de 77,5 % de ésteres etílicos (Vieitez, Da Silva, Borges *et al.*, 2008). Choudhury *et al.* sugeriram um processo de síntese de biodiesel à partir do óleo de pinhão manso utilizando ultrassom, ácido clorossulfônico como catalisador e metanol como solvente e obtiveram 93 % de rendimento (Choudhury, Srivastava *et al.*, 2014).

O custo da produção do biodiesel pode variar largamente e depende da matéria-prima, dos catalisadores empregados, da energia e da mão-de-obra gastas no processo de produção, do transporte e das taxas (impostos). O preço do óleo usado é cerca de duas a três vezes menor do que o preço dos óleos vegetais virgens, ocasionando uma redução significativa no custo total da produção de biodiesel (Demirbas, 2009; Lam, Lee *et al.*, 2010) se forem empregados no processo de fabricação ao lugar dos óleos virgens.

1.2. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química onde um grupo éster é transformado em outro, pela troca da parte alcoólica da molécula. Quando o éster reage com um álcool, o processo é denominado de alcóolise e pode ser observado no Esquema 2 (Schuchardt, Sercheli *et al.*, 1998).



Esquema 2. Equação geral para a reação de transesterificação de um triglicerídeo por um álcool, adaptado de Feltes, Oliveira *et al.*, 2011 Goreishi e Moein, 2013 (Feltes, Oliveira *et al.*, 2011; Ghoreishi e Moein, 2013).

A transesterificação enzimática, usando lipases, tem sido amplamente estudada. Neste tipo de reação o glicerol, que é produzido como co-produto, pode ser recuperado facilmente tornando mais fácil a purificação dos ésteres formados, porém o grande problema é o alto custo de produção das lipases (Fukuda, Kondo *et al.*, 2001).

Os alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa podem ser produzidos por meio de reação de transesterificação entre gordura animal ou óleo vegetal com um álcool (Feltes, Oliveira *et al.*, 2011; Ghoreishi e Moein, 2013), e nesta reação a utilização de catalisadores homogêneos ácidos ou básicos se torna uma opção.

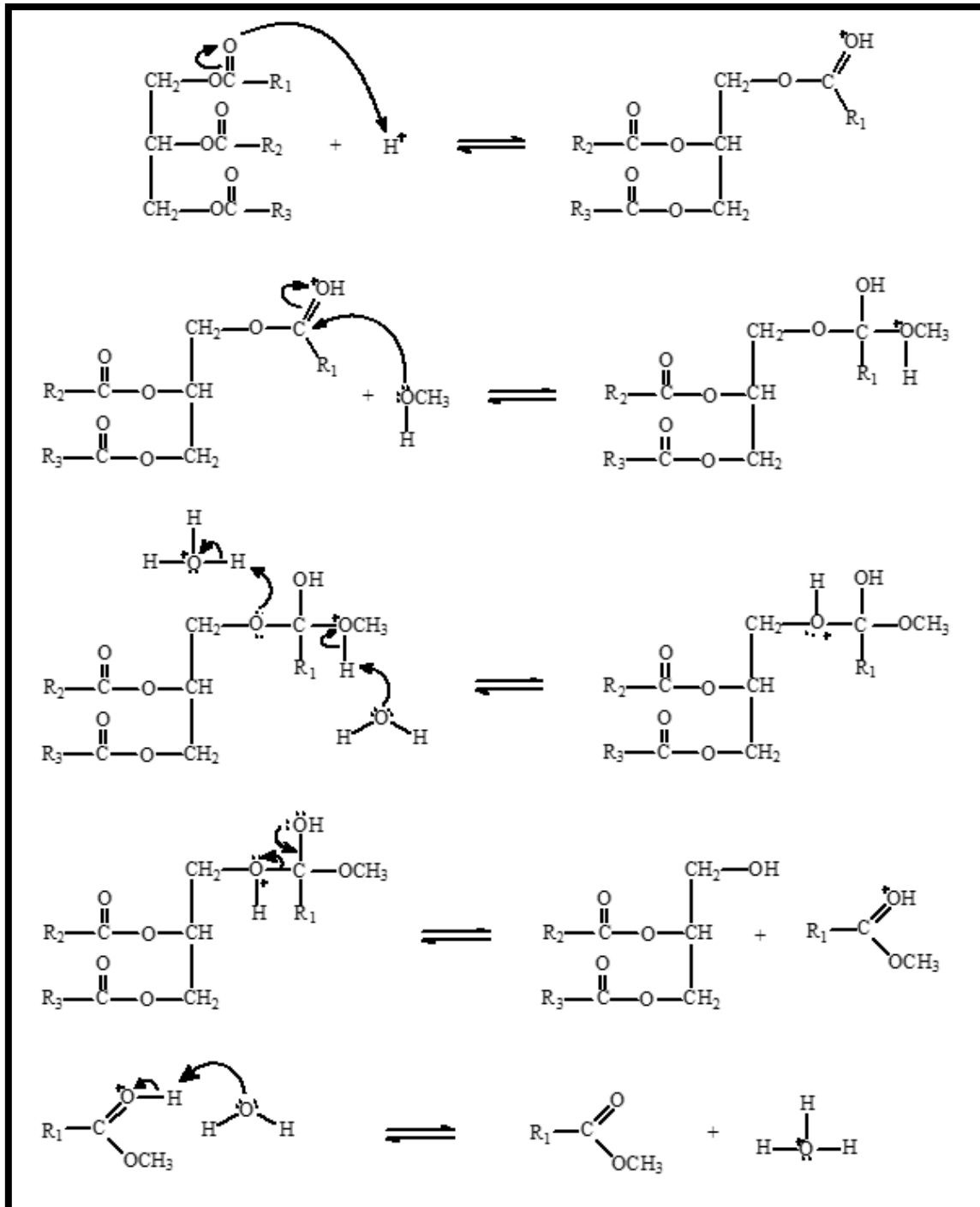
Na catálise básica, a reação de saponificação resulta na formação de sabões, o que dificulta a separação e purificação dos produtos da reação. Na catálise ácida este problema não é significativo, porém a velocidade da reação é menor (Dos Santos, Dariva *et al.*, 2009).

As reações de catálise ácida e catálise básica de triglicerídeos são mostradas no Esquema 3.

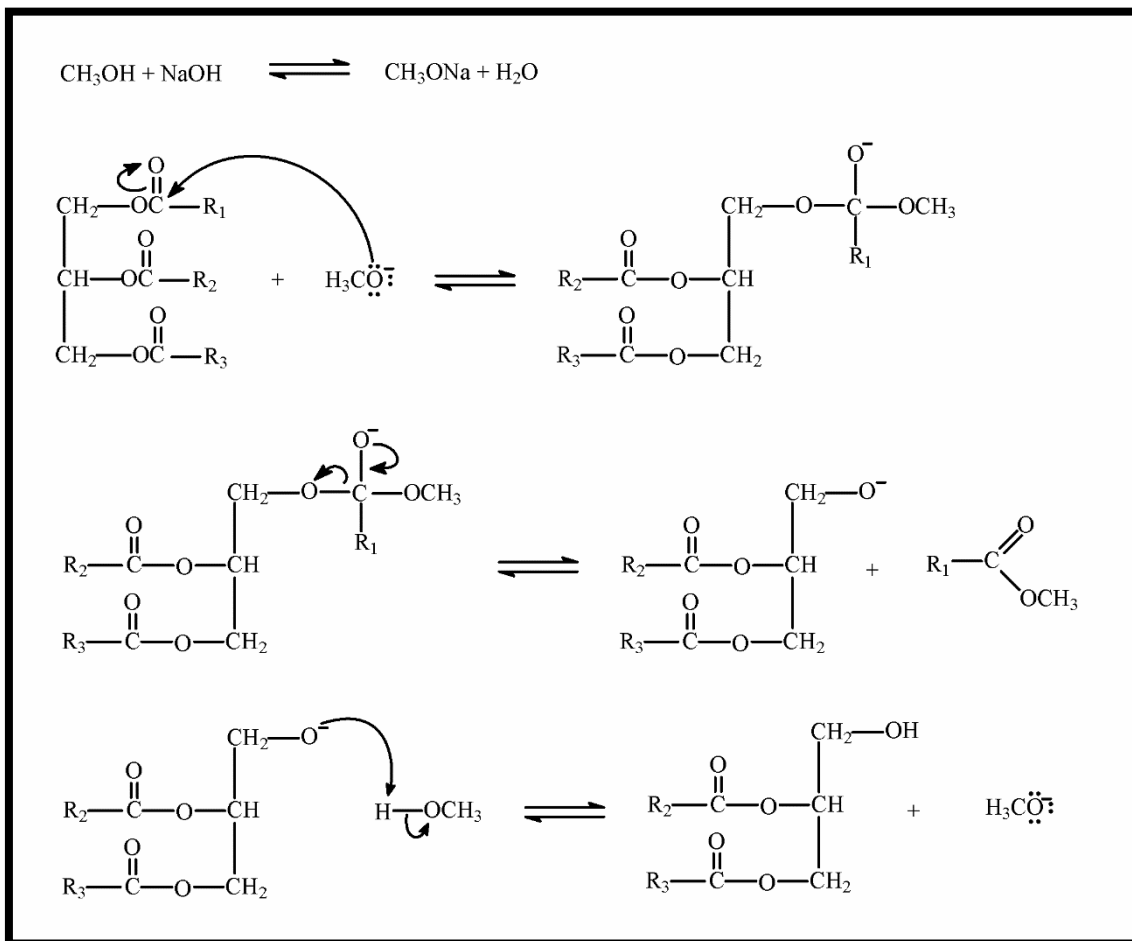
À temperatura e pressão ambientes a transesterificação é relativamente lenta devido à formação de duas fases, a oleica e a alcoólica. Estudos mostram que a produção do biodiesel pode ser acelerada utilizando, ou não, um catalisador quando o álcool está em condições supercríticas (Madras, Kolluru *et al.*, 2004; Gui, Lee *et al.*, 2009).

Alguns estudos que envolvem a transesterificação em fluido supercrítico são realizados em reatores de batelada, onde o reator é aquecido até atingir as condições críticas, que são mantidas constantes durante um determinado intervalo de tempo. E então, quando o tempo requerido é alcançado, é feito um resfriamento rápido do sistema para interromper o processo (Velez, Soto *et al.*, 2012; Wen, Zhongyang *et al.*, 2013).

a) *Catálise ácida*



b) Catálise básica



Esquema 3. Reação de transesterificação dos triglicerídeos por a) catálise ácida e por b) catálise básica. Adaptado de (Solomons e Fryhle, 2002).

1.2.1. Alternativas para o glicerol

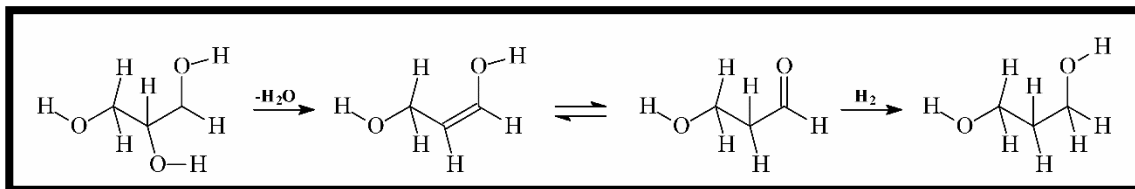
A geração de alternativas para o uso do glicerol (glicerina ou 1,2,3-propanotriol) tem sido de grande interesse pois o principal processo de produção do biodiesel é por meio da transesterificação, que produz o glicerol como coproduto (Alexandre Perez Umpierre e Machado, 2010).

O glicerol pode ser convertido em uma grande variedade de produtos. Porém o desafio é desenvolver sistemas e tecnologias que sejam aplicáveis a nível industrial. Os principais mercados são as indústrias cosméticas, farmacêutica, do tabaco e alimentícia

(Alexandre Perez Umpierre e Machado, 2010). Apesar disso o glicerol bruto não pode ser utilizado por essas indústrias sem antes ser purificado (Franco, 2011).

Vários microrganismos podem e utilizam o glicerol como fonte de carbono, então este pode ser usado como meio de cultura em processos biotecnológicos que produzam moléculas de interesse econômico. Por exemplo etanol, ácido succínico, ácido propiônico, ácido cítrico, pigmentos, biosurfactante, biopolímeros etc (Franco, 2011).

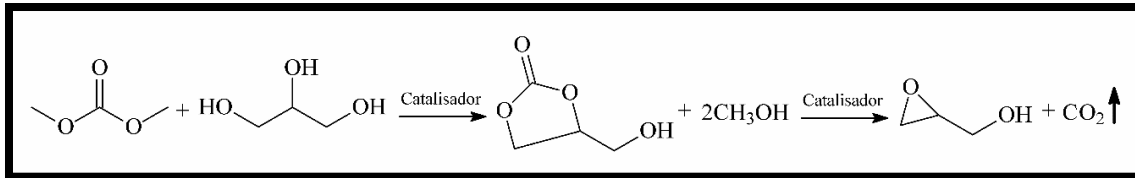
A Brasken, por meio de uma parceria com professores da Escola Politécnica de São Paulo, em 2010, deu início ao desenvolvimento de um trabalho no intuito de converter o glicerol em 3-hidroxi-propionaldeído (3-HPA) e 1,3-propanodiol (1,3 PD), substâncias usadas na conservação de alimentos e produção de polímeros (Vasconcelos, 2012). O Esquema 4, adaptado de da Silva coparticipantes, apresenta a reação de conversão de glicerol em propanodiol.



Esquema 4. Reação de desidratação/hidratação do glicerol para produção de 1,3-propanodiol (adaptado de (Silva, Contiero *et al.*, 2014)).

Cho H-J. e coautores, testaram a atividade catalítica de líquido iônico imobilizado em sílica mesoporosa na síntese de carbonato de glicerol, material que possui baixo custo, boa degradabilidade e pode ser usado para a produção de materiais poliméricos e surfactantes (Cho, Kwon *et al.*, 2010). Gade S. M. *et al.*, sintetizaram glicidol (Esquema 5), que pode ser usado como intermediário na síntese de glicidil éteres, ésteres, aminas entre outros, a partir da transesterificação de dimetil carbonato

com glicerol, utilizando vários líquidos iônicos como catalisadores (Gade, Munshi *et al.*, 2012).



Esquema 5. Síntese do glicidol a partir do dimetil carbonato e do glicerol (adaptado de (Gade, Munshi *et al.*, 2012)).

Com isto, é possível verificar, mais uma vez, que o biodiesel é um combustível verde, pois além de ser superior ao diesel na sua composição, sendo livre de compostos tóxicos, seu principal coproduto (o glicerol) pode ser utilizado de várias maneiras na produção matérias-primas e produtos intermediários, em rotas interessantes para diversas áreas e aplicações.

1.3. Fluido Supercrítico (FSC)

Fluido supercrítico trata-se de uma substância (ou mistura de substâncias) em uma condição de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa. Valores de pressão e temperatura críticas variam de acordo com cada substância (Barreto e Canuto, 2007; Tan e Lee, 2011).

Um gás à temperatura crítica (ou acima), não pode ser liquefeito, não importando o quanto a pressão é aumentada; um gás à pressão crítica (ou acima) não se liquefaz, independentemente da diminuição da temperatura (Maul, 2015).

Um fluido supercrítico pode apresentar densidade cerca de 100 vezes maior do que um gás à pressão atmosférica; e possuir entre 3 a 10 vezes maior capacidade de fluir em comparação a um líquido nas mesmas condições de T e P. Alta solubilidade, redução das limitações em transferências de massa e altos rendimentos nas reações, são algumas das características que têm posto em evidência a importância tecnológica dos

fluidos supercríticos (Koningsveld, Stockmayer *et al.*, 2001; Vieitez, Da Silva *et al.*, 2010). Assim, solventes em condições supercríticas possuem vantagens sobre os solventes convencionais, devido à mudança em sua densidade e poder de solvatação (De Castro e Muniz, 2004; Miller e Phillips, 2013).

Zhao J. e colaboradores, desenvolveram uma metodologia que permite imobilizar nanopartículas de paládio em folhas de grafeno, utilizando dióxido de carbono supercrítico (Zhao, Liu *et al.*, 2015). Kamimura A. e colaboradores, realizaram uma conversão direta de poliamidas a derivados do ácido ω -hidroxilânico, que são intermediários importantes na indústria química, utilizando metanol supercrítico (Kamimura, Kaise *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas, fluidos supercríticos têm sido amplamente utilizados nas pesquisas em diversos ramos tecnológicos. Estudos relacionados tiveram início em 1879 e em 1907, quando um modelo descrevendo a solubilidade nestas condições foi proposto (Hannay e Hogarth, 1879; Krukoniš, 1998).

Salerno A. e Pascual C. D., em uma revisão bibliográfica sobre FSCs, dão ênfase ao processamento de biopolímeros para liberação de drogas e fabricação de ‘*scaffolds*’ via fluidos supercríticos, pois estes permitem a preparação de sistemas biomédicos e evitam que produtos químicos potencialmente perigosos às células e tecidos vivos, sejam utilizados (Salerno e Pascual). Markocić E. e colaboradores, estudaram o comportamento da degradação *in vitro* da poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo) antes e depois da formação da espuma, em CO₂ supercrítico (Markočič, Botić *et al.*, 2015).

Sciascera L. e coparticipantes, exploraram uma nova fase estacionária para cromatografia quiral ultra rápida em fluido supercrítico, e mostraram que a técnica tem potencial para aplicar a análise enantiosseletiva de alto rendimento (Sciascera, Ismail *et al.*, 2015). Shimizu T. *et al.*, ligaram um catalisador de cobalto em sílica mesoporosa,

em CO₂ supercrítico contendo metanol a 10 mol %, para realizar a síntese de Fischer-Tropsch, que é uma reação catalítica importante que converte derivados de carvão e gás natural em combustíveis limpos e livres de compostos sulfurados (Shimizu, Ushiki *et al.*, 2015).

A conversão de óleos para ésteres metílicos utilizando condições supercríticas teve início no século XXI no Japão, no trabalho “Application of supercritical fluids to post-petrochemistry” foram usados óleo de colza e metanol para a produção de biodiesel (Saka, 2001).

Na [Figura 1](#) são mostradas fotos obtidas em uma câmera contendo inicialmente as fases líquida e gasosa do CO₂ (foto a esquerda). Quando a temperatura e pressão são aumentadas, as duas fases coalescem e tornam-se um fluido supercrítico.



Figura 1. Dióxido de carbono, mudança de estado líquido/gás para estado supercrítico (Miller e Phillips, 2013).

A aplicação tecnológica de fluidos supercríticos, por exemplo, tem despertado grande interesse por serem processos que não agredem o meio ambiente, serem sustentáveis e, por isso, considerados ambientalmente corretos (Shibata, Masuda *et al.*, 2000; Zhang, Xu *et al.*, 2004).

1.4. Líquidos Iônicos (LIs)

A necessidade em desenvolver sistemas reacionais nos quais os produtos sejam obtidos a um custo energético menor, facilmente purificados e seus catalisadores

possam ser recuperados, fez com que o campo da catálise se desenvolvesse significativamente nos últimos anos (Gordon, 2001). Substituir catalisadores convencionais ácidos, por exemplo, por outros não tóxicos, não corrosivos, fáceis de lidar e ambientalmente favoráveis tem sido um desafio no campo da catálise. Neste caso, LIs são vantajosos tanto do ponto de vista prático quanto do econômico (Olivier-Bourbigou e Magna, 2002).

Os LIs são considerados sais líquidos na temperatura ambiente. Além disso, eles possuem uma enorme variedade de aplicações como solventes e/ou catalisadores homogêneos ou heterogêneos, em diversos tipos de reações (Olivier-Bourbigou e Magna, 2002; Keskin, Kayrak-Talay *et al.*, 2007).

Estes sais possuem, frequentemente, pontos de fusão bem menores do que 100°C, baixa viscosidade, quase nenhuma pressão de vapor e geralmente são derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio com contra-íons que podem ser tanto orgânicos, CH_3CH_2^- , CH_3SO_4^- , como inorgânicos, PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- etc. Na Figura 2 são apresentadas estruturas de cátions e ânions que podem ser utilizados na obtenção de líquidos iônicos.

LIs também podem funcionar como fluídos térmicos, plastificantes, lubrificantes, agentes tensoativos e dispersantes, antimicrobianos e anticorrosivos (Frade e Afonso, 2010). Além disso, são considerados “solventes verdes” e atraem grande interesse devido a suas características únicas tais como estabilidade térmica e eletroquímica, não volatilidade, baixa inflamabilidade e vantagens na otimização/escolha de compostos por meio da adequada seleção de cátions e ânions (Matsumoto, Yanagida *et al.*, 2000; Dupont, De Souza *et al.*, 2002).

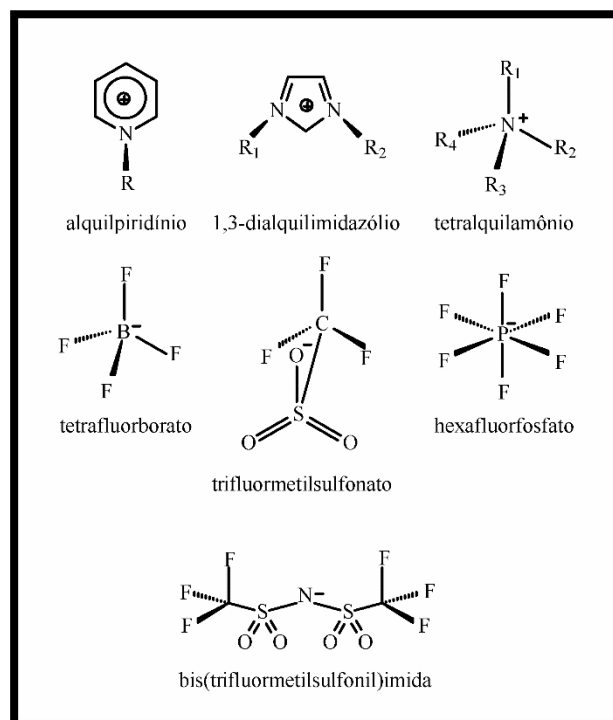


Figura 2. Estruturas de alguns cátions e ânions comuns em LIs. R1, R2, R3 e R4: cadeias alquílicas. Adaptado de Franzoi 2011 (Franzoi, Brondani et al., 2011).

Muitos procedimentos que utilizam LIs como catalisadores e/ou solventes tem sido desenvolvidos e no que diz respeito à “química verde”, e a aplicação destes como solventes na síntese orgânica, a temperatura ambiente, tem sido amplamente investigada (Sarca e Laali, 2004).

Na última década, os LIs foram amplamente utilizados em extrações, em catálises (Bosmann, Datsevich *et al.*, 2001; Hagiwara, Sugawara *et al.*, 2004), em estudos eletroquímicos (Galinski, Lewandowski *et al.*, 2006) e em síntese orgânica (Fischer, Sethi *et al.*, 1998; J. Earle, R. Seddon *et al.*, 1998). Shaterian H. R. e Azizi K. por exemplo, utilizaram hidrogenossulfato de 1-hidrogeno-3-metilimidazólio ([HMim][HSO₄]), perclorato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina ([TMG][ClO₄]) e trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidina ([TMG][TFA]) como catalisadores na preparação de derivados funcionalizados de piperidina, com rendimentos próximos a 90 % em tempos iguais ou menores que 1 hora (Shaterian e Azizi, 2013).

Anvar S. e coparticipantes realizaram a síntese de uma variedade de 2,3-quinolinas dissustituídas reagindo arilaminas, arilaldeídos e aldeídos alifáticos na presença do líquido iônico tetracloroindato de butilpiridínio ([bpy][InCl₄]), usado como solvente e catalisador, a 70 °C em tempos de reação de 30 a 45 minutos e alcançando rendimentos de 83 a 97 % (Anvar, Mohammadpoor-Baltork *et al.*, 2014).

Ji Li. e colaboradores usaram o LI básico acetato de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en-8-io ([HDBU][OAc]) como um eficiente catalisador (rendimento de até 97 %) para a acetilação de álcoois, fenóis e aminas, em condições livres de solvente a 50 °C (Ji, Qian *et al.*, 2013) e Zhang *et al.* sintetizaram derivados de pirazolonas utilizando o líquido iônico [HMim][HSO₄] como catalisador em reações de arilaldeídos com 3-metil-1-fenil-5-pirazolona sob ultrassom à temperatura ambiente (Zang, Su *et al.*, 2011).

Liu Y. e cooperadores estudaram a síntese de biodiesel a partir de óleo de soja, com o rendimento máximo de 82,2 % após 12 horas de reação, catalisada pela lipase PS (*Burkholderia cepacia lipase*) em 19 diferentes LIs, à temperatura ambiente, sendo que neste caso a variação dos ânions teve maior influência na conversão do óleo em biodiesel do que a variação dos cátions (Liu, Chen *et al.*, 2011).

Fica evidente que muitos procedimentos utilizando LIs como catalisadores e/ou solventes tem sido desenvolvidos (Liang, 2013). Estes possuem certa solubilidade em alguns compostos orgânicos, especialmente moléculas polares que, apesar de não afetar a capacidade catalítica dos mesmos, acabam acrescentando dificuldades na purificação do meio (Liang, 2013). No entanto, muitos trabalhos relatam que os LIs podem ser recuperados e reutilizados.

Li Pei-He e sua equipe, utilizaram um LI suportado em nanopartículas magnéticas (AlxCly-IL-SiO₂@ γ -Fe₂O₃), como um catalisador, facilmente recuperável,

na síntese de éteres β -ceto enólicos, a partir de cetonas cíclicas, com rendimento máximo de 94 % à temperatura ambiente (Li, Li *et al.*, 2014).

Hajipour A. R. e Rafiee F. utilizaram o mesmo [HMim][HSO₄] como catalisador eficiente e reutilizável, para obter altos rendimentos (de 40 a 98 %) na tetrahidropiranição de álcoois, em curtos tempos reacionais (de 1 a 10 minutos) (Hajipour e Rafiee, 2012).

Em se tratando ainda da produção de biodiesel e da recuperação e reuso dos LIs, Olkiewicz M. *et al.*, transesterificaram lipídeos provenientes de lodo de esgoto usado (Olkiewicz, Plechkova *et al.*, 2016), Qiu T. e colaboradores, fizeram o mesmo com óleo de coco (Qiu, Guo *et al.*, 2016), também Hu S. e cooperadores, desenvolveram um procedimento para a síntese de biodiesel a partir de rejeitos de óleo (Chung e Toy, 2004), todos utilizaram líquidos iônicos ácidos de Brønsted como catalisadores e obtiveram rendimentos em ésteres na faixa de 90, 98,7 e 94,9 % sucessivamente, além de reaproveitar os respectivos líquidos iônicos.

1.5. Etanol (EtOH)

A crise mundial do petróleo durante a década de 1970 fez com que o governo do Brasil desenvolvesse o PROÁLCOOL (Programa Nacional do Álcool), na intenção de aumentar a produção de etanol para substituir a gasolina (Francisco, 2011).

O álcool etílico (C₂H₅OH, ponto de fusão -117 °C, ponto de ebulição 77 °C (Petrobras, 2014) e temperatura e pressão críticas 243°C e 63 atm (Warabi, Kusdiana *et al.*, 2004)) pode ser usado para diferentes funções. Inclusive, o etanol absoluto e o 95 % são ótimos solventes (Sadeghinezhad, Kazi Salim *et al.*, 2014).

A hidratação catalítica do etileno proveniente do petróleo produz etanol sintético. Além disso, este álcool pode ser obtido a partir de várias fontes principalmente de culturas agrícolas tais como cana de açúcar (Sadeghinezhad, Kazi

Salim *et al.*, 2014) e bagaço (Li, Zhou *et al.*, 2014), milho (Kotarska, Świerczyńska *et al.*, 2015), palha de arroz (Irfan, Nadeem *et al.*, 2014) etc.

Apesar de o metanol ser tóxico, por inalação irrita as vias respiratórias, em contato com a pele e olhos os tecidos e a conjuntiva e por ingestão pode causar vômito, cefaléia, vertigens, narcose a até coma (Labsynth, 2009), esse ainda é empregado vastamente em diversas rotas reacionais. Por exemplo, Yuling L. I. usou metanol e N-tosil aziridinas como reagentes para a reação de obtenção de β -amino ésteres, catalisada pelo líquido iônico hidrogênossulfato de 1-hidrogênio-3metilimidazólio ([HMim][HSO₄]) (Li, Gu *et al.*, 2009).

O Brasil é um dos maiores produtores de etanol e este é um produto 100% renovável que pode ser usado como alternativa ao metanol no processo de transesterificação de ácidos graxos.

Wang Y. e colaboradores relataram o uso de etanol e ácido benzóico como substratos modelo para otimização das condições da reação de esterificação de ácidos aromáticos em meio catalítico composto por líquido iônico polietileno glicol dicatiônico ([PEG₁₀₀₀][DAIL]) e tolueno, obtendo produtos com rendimentos acima de 90 % (Wang, Zhi *et al.*, 2013).

Para superar as desvantagens de transesterificação de ácidos graxos como, por exemplo, realizar reações em condições padrão de temperatura e pressão, técnicas utilizando álcoois em condições supercríticas têm sido propostas (Vieitez, Da Silva, Alckmin *et al.*, 2008; Anikeev e Yakovleva, 2013).

1.6. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia é utilizada na separação de componentes de misturas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que é forçada a passar através de uma fase fixa imiscível. As duas fases são escolhidas de

modo que os componentes da amostra distribuam-se entre as fases móvel e estacionária em níveis variados. Os componentes retidos mais fortemente na fase fixa movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel e os que interagem mais fracamente com a fase estacionária movem-se mais rapidamente. Desta forma, os componentes da amostra são separados em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativa e quantitativamente (Holler, Skoog; *et al.*, 2009).

A cromatografia em fase gasosa é o método mais usado por analistas de lipídeos. A fase estacionária é geralmente de sílica fundida (apolar, fracamente polar ou polar) e recobre o interior de um tubo capilar. A fase móvel é geralmente nitrogênio, hélio ou hidrogênio. A coluna é aquecida a temperaturas que variam de acordo com a estabilidade da fase estacionária e do analito. O detector pode ser por ionização em chama e este apresenta resposta linear sobre uma grande faixa de concentração (Gunstone, 2004).

A quantificação de substâncias pode ser realizada, além de outras metodologias, por adição de padrão e por normalização. Por exemplo, no estudo de componentes da anfetamina Pikkarainen mostrou que resultados normalizados foram acurados após estudos de processamento de dados para reconhecimento de padrão terem indicado superioridade dos dados da normalização sobre os dados da quantificação (Pikkarainen, 1996).

Bicchi e sua equipe, por meio da caracterização de componentes de óleo de hortelã-pimenta mostraram dados seguros, onde áreas normalizadas obtidas após o tratamento dos dados fornecidos por um cromatógrafo gasoso ultra rápido e por um cromatógrafo convencional foram perfeitamente comparáveis (Bicchi, Brunelli *et al.*, 2004).

1.7. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

Na ressonância magnética nuclear (RMN), vários núcleos podem ser estudados, mas os mais comumente disponíveis são hidrogênio e carbono. Enquanto a espectroscopia no infravermelho (IV) revela os tipos de grupos funcionais presentes em uma molécula, a RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Por exemplo, quando se estudam núcleos de hidrogênio, é possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos de átomos não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza de cada átomo (Pavia, Lampman *et al.*, 2010).

A espectroscopia de RMN de hidrogênio tem aplicações na identificação e elucidação estrutural de moléculas orgânicas, organometálicas e bioquímicas e, além disso, na determinação quantitativa de espécies absorventes (Holler, Skoog; *et al.*, 2009).

A primeira vez em que a técnica de RMN ^1H foi utilizada no monitoramento da reação da transesterificação para a produção de biodiesel foi em 1995 por Gelbard e sua equipe (Gelbard, Brès *et al.*, 1995).

1.8. Objetivos do trabalho desenvolvido nesta dissertação

Este trabalho teve como objetivo utilizar os líquidos iônicos (LI) Hidrogenossulfato de 1-hidrogênio-3-metilimidazólio ([HMim][HSO₄]), Acetato de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ([DBU][Ac]) e Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([Bmim][BF₄]), que possuem suas estruturas representadas na Figura 3, como catalisadores em reações de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, sob etanol supercrítico (EtOH_{sc}). O intuito é determinar a influência no tempo de reação, da quantidade de catalisador usada e da

água no rendimento da produção de biodiesel. A estabilidade dos líquidos iônicos, bem como sua recuperação e reutilização foram também avaliadas.

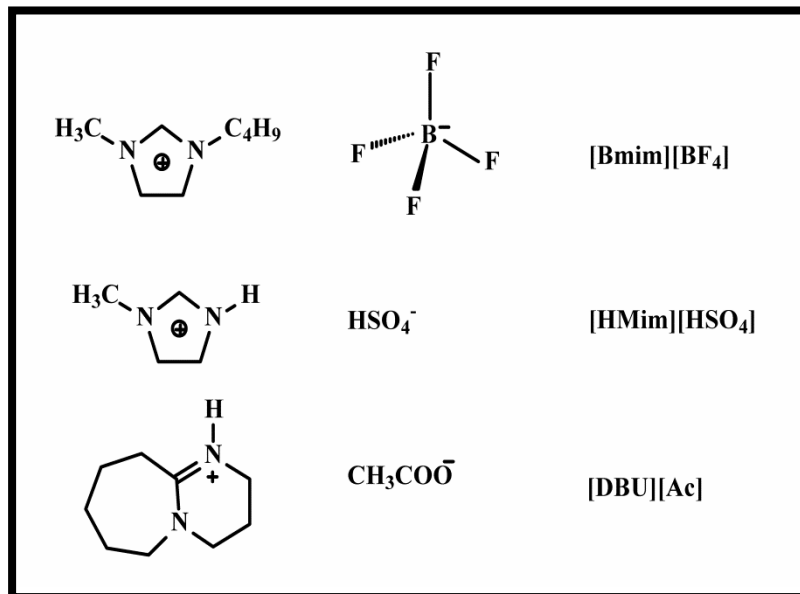


Figura 3. Estrutura dos líquidos iônicos usados neste trabalho.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

O [Bmim][BF₄] foi sintetizado de acordo com os métodos descritos por Dupont e colaboradores (Dupont, Consorti *et al.*, 2002, 2004) [Anexo 1 (a)], o [HMim][HSO₄] de acordo com Hajipour *et al.* (Hajipour, Khazdooz *et al.*, 2008) [Anexo 1 (b)], e finalmente o [DBU][Ac] de acordo com Yeom *et al.* and Ying e sua equipe (Ying, Liu *et al.*, 2009) [Anexo 1 (c)].

Em nosso grupo de pesquisa, Nunes e coparticipantes (Nunes, Vieira Da Silva *et al.*, 2014) verificaram a estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄] e [HMim][HSO₄] em EtOHsc, para aplicar como catalisadores na reciclagem de poli(tereftalato de etileno) (PET) em etanol supercrítico. Foi apurado que apesar de o [HMim][HSO₄] ter se mostrado estável quando exposto ao EtOHsc, surgiram alguns sinais adicionais no espectro de RMN ¹H devido a exposição. Assim, com o intuito de averiguar a atividade catalítica do [HMim][HSO₄] na reação de transesterificação, um estudo mais aprofundado da estabilidade do mesmo quando exposto ao EtOHsc se fez necessário.

Neste trabalho também foi avaliada a estabilidade do líquido iônico básico [DBU][Ac] que passou pelo mesmo procedimento estabelecido por Nunes *et al.* (Nunes, Vieira Da Silva *et al.*, 2014), onde foi solubilizado em etanol em condições normais de pressão e temperatura (EtOHamb) em comparação com etanol em condições supercríticas (EtOHsc), ambos durante 45 minutos. Os produtos foram secos e submetidos a análises de RMN ¹H.

Para evaporar o excesso de etanol e remover resíduos de água, foram usados, respectivamente, uma estufa a pressão reduzida (Marconi, MA 030/12, Piracicaba, SP,

Brasil), a 40 °C e a pressão de 0,2 atm e um liofilizador (Martin Christ, Alpha 1-2 LDs Plus, Alemanha), a -40 °C e a pressão reduzida de 0,02 atm. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (espectrômetro Perkin Elmer model Frontier, São Paulo, Brasil) na faixa de 4000-400 cm^{-1} , RMN ^1H (300MHz, Varian modelo Mercury Plus, Palo Alto, CA, USA) operando a 300 MHz (DMSO- d_6 , Cambridge Isotope Laboratories Inc, Andover, MA, USA) e espectrometria de massas (MS) (espectrômetro Micromass, modelo Quattro micro API, Beverly, Massachussets, USA), foram adquiridos e analisados.

Adicionalmente a estabilidade do [HMim][HSO₄] foi verificada em banho sonificador de bancada e sonda sonificadora. Para isto, foram utilizadas três alíquotas de 0,35 mL de LI e 60 mL de etanol anidro em béqueres de 100 mL. A primeira das misturas foi mantida em condições normais de temperatura e pressão durante 45 minutos e então o etanol foi evaporado em estufa a pressão reduzida, a 40° C (Marconi, MA 030/12, Piracicaba, SP, Brasil, 0,2 atm). Uma das outras duas misturas foi levada ao aparelho sonificador de bancada e a outra à sonda sonificadora, ambas durante 45 minutos e mesmas condições de T e P, após isto, o etanol também foi evaporado. Espectros de RMN ^1H (300MHz, Varian modelo Mercury Plus, Palo Alto, CA, USA) operando a 300 MHz (DMSO- d_6 , Cambridge Isotope Laboratories Inc, Andover, MA, USA) foram adquiridos e analisados.

2.2. Aquisição e obtenção do óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível.

Óleo de soja (da marca Liza, Cargill Agrícola S. A., Mairinque, SP, Brasil) foi adquirido em um supermercado da cidade de Maringá – PR, Brasil. Resíduos deste mesmo óleo de soja foram gerados após uso da matriz por seis vezes, sendo que cada utilização durou 10 minutos a 180 °C. Outros resíduos também utilizados foram

coletados do tambor de descarte em uma lanchonete situada no campus sede da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

Todos estes óleos foram utilizados como substrato em reações de transesterificação porém antes das reações foram aquecidos até 100 °C durante 20 minutos para remover a umidade e filtrados em papel de filtro em funil simples, para remover quaisquer sólidos presentes.

2.3. Transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível via Etanol supercrítico catalisada pelos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

O processo de transesterificação foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Nunes e colaboradores (Nunes, Vieira Da Silva *et al.*, 2014) para a despolimerização de PET, e usando o mesmo aparato experimental (Figura 4) que foi projetado em nosso laboratório de pesquisa e consiste em um reator de 0,1 L em aço inox 316®, equipado com válvulas de entrada e de saída, um manômetro, um termômetro, e uma camisa de aquecimento controlada por um programador de temperatura (255 °C, com precisão estimada para 5 °C, medida por um termostato) (De Castro e Muniz, 2004).

Para os experimentos, 1,5 g de óleo (virgem, usado, e rejeito), 60 mL de etanol anidro e 0,35 mL de líquido iônico ([HMim][HSO₄]) foram adicionados ao reator à temperatura ambiente e este foi aquecido (taxa de aproximadamente 8 °C min⁻¹) até a temperatura reacional de 255 °C. A pressão do reator (95 atm) foi atingida preenchendo o recipiente com a quantidade desejada de óleo, etanol e LI e mantendo o reator devidamente vedado com uma anilha de cobre envolta por Teflon®, evitando o uso de gás pressurizado para que o etanol atingisse as condições supercríticas.

Depois do tempo requerido para cada reação (Tabela 1), a camisa de aquecimento foi removida e o reator submetido a um resfriamento rápido, até chegar à temperatura ambiente, usando água e gelo.

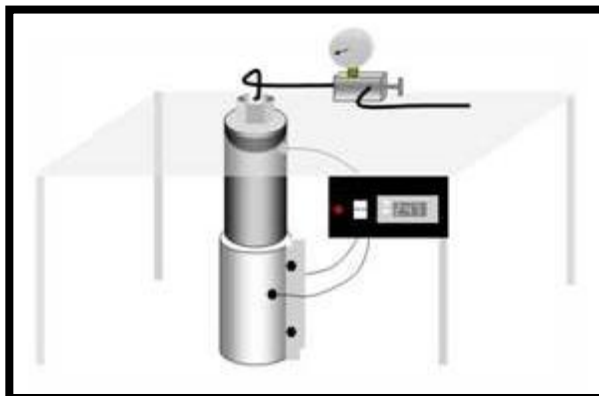


Figura 4. Reator projetado em nosso laboratório de pesquisa.

Tabela 1. Condições usadas nas diferentes reações de transesterificação usando líquido iônico [HMim][HSO₄] como catalisador.

EXPERIMENTOS	Tempo de reação (min)
1	45
2	30
3	15
4	0
5*	45

Condição experimental: pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (virgem, usado ou rejeito): 1,5 g;
(*) Catalisador recuperado após uso.

Além desses experimentos, implicando na variação do tempo de reação, outros foram realizados na intenção de testar diferentes condições, tais como, quantidade de catalisador (0,15 e 0,35 mL), percentagem de água no meio reacional (1-3 % v/v de etanol), bem como o tipo de líquido iônico como o [Bmim][BF₄] que apresenta caráter neutro e o [DBU][Ac] que exibe caráter básico.

Na **Tabela 2** são mostradas as diferentes condições utilizadas para reações com os LIs [HMim][HSO₄], [DBU][Ac] e [Bmim][BF₄].

Tabela 2. Condições diversas usadas nas reações de transesterificação utilizando os líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

EXPERIMENTOS	LÍQUIDOS IÔNICOS
6	[Bmim][BF ₄] [*]
7	[Bmim][BF ₄] ^{**}
8	[HMim][HSO ₄] ^{***}
9	[HMim][HSO ₄] ^{II***}
10	[HMim][HSO ₄] ^{III*}
11	[HMim][HSO ₄] ^{IV*}
12	[HMim][HSO ₄] ^{V*}
13	[DBU][Ac] [*]

* Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (virgem): 1,5 g;

** Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (usado): 1,5 g;

*** Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 1 atm; temperatura: 25 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (virgem): 1,5 g;

(I) A reação foi feita em banho sonicador de bancada.

(II) A reação foi feita em sonda sonicadora de ponta.

(III) A reação foi feita utilizando somente 0,15 mL de catalisador.

(IV) A reação foi feita se adicionando 1,0 % de água no volume total de etanol.

(V) A reação foi feita se adicionando 3,0 % de água no volume total de etanol.

Os experimentos 6 e 7 foram realizados com o LI [Bmim][BF₄] em óleo de soja virgem e óleo de soja usado em 6 ciclos de fritura com duração de 10 min cada a 180 °C.

No experimentos 8, realizada em banho sonicador, os reagentes foram misturados em um béquer de 100 mL, este foi coberto com papel alumínio e colocado no banho. No experimento 9, em sonda sonicadora de ponta, os reagentes também foram adicionados a um béquer de 100 mL, porém desta vez, a ponteira do aparelho foi

colocada dentro da solução. Ambas as reações tiveram duração de 45 minutos e foram realizadas sob condições normais de P e T.

O experimento de número 10, onde foi usado somente 0,15 mL de líquido iônico ácido [HMim][HSO₄], foi feita no reator que permite o etanol atingir as condições supercríticas de P e T, assim como as reações em que foram adicionados 1,0 e 3,0 % em volume de água ao volume total de etanol (60 mL) (experimentos 11 e 12).

O experimento 13 foi realizado com o líquido iônico [DBU][Ac] utilizando óleo de soja virgem em condições supercríticas de P e T para o solvente (EtOH).

Para evaporar o excesso de etanol das amostras, as mesmas foram transferidas do recipiente reacional para béqueres, que foram colocados em estufa a 40 °C e pressão reduzida (0,2 atm) (Marconi, MA 030/12, Piracicaba, SP, Brasil). O líquido iônico e o glicerol foram separados dos produtos principais (biodiesel) de cada reação, por lavagem das amostras com água destilada, esta mesma água foi removida com o auxílio de pipeta de Pasteur. Além disso, o biodiesel obtido foi filtrado com Na₂SO₄ em papel de filtro e funil simples para remover quaisquer gotículas de água remanescentes.

2.4. Recuperação dos líquidos iônicos

O líquido iônico remanescente na água de lavagem do biodiesel foi recuperado por evaporação em estufa a 40 °C e pressão reduzida de 0,2 atm. Posteriormente o produto foi liofilizado a -40 °C durante 48 h, e então analisado através FTIR, RMN ¹H e MS.

2.5. Caracterização e quantificação do biodiesel por análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)

Espectros de RMN ¹H foram obtidos usando um espectrômetro Bruker, modelo Avance III HD (500 MHz). As amostras foram dissolvidas em 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃; Cambridge Isotope Laboratories Inc, Andover, MA, USA) e

transferidas para uma sonda (diâmetro interno de 5,0 mm). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e os parâmetros utilizados foram: largura espectral de 20 ppm (10 kHz), tempo de espera para reciclagem de 1 segundo, largura de pulso de 30°, tempo de aquisição de 3,28 segundos e 64 aquisições para cada espectro.

2.6. Caracterização e quantificação do biodiesel por análise de Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

Ésteres totais foram determinados usando um cromatógrafo a gás Thermo TRACE CG Ultra, equipado com PTV (controle da temperatura de vaporização) injetor e auto-amostrador. O protocolo é baseado no trabalho de Santos *et. al.* (Santos Júnior, Montanher *et al.*, 2013). Uma coluna de sílica capilar (5 % fenil) (10,0 m × 0,32 mm ID × 0,1 µm de espessura do filme) foi conectada a uma pré-coluna não revestida com 5,0 m × 0,53 mm ID. A coluna foi mantida a 50 °C por 1 min, seguido por aquecimento a uma taxa de 15 °C min⁻¹ até 180 °C. Então, foi mais uma vez aquecida até 230 °C a uma taxa de 7 °C min⁻¹. Finalmente, depois disso a coluna foi aquecida até 370 °C a uma taxa de 30 °C min⁻¹ e mantida nesta temperatura por 8 minutos. O injetor foi mantido a 60 °C por 1 min, seguido por uma taxa de aquecimento de 14,5 °C min⁻¹ até 370 °C, a qual foi mantida por 30 min. O detector foi mantido a 370 °C. As taxas de fluxo de gás (em mL min⁻¹) de arraste (H₂), auxiliar (N₂) e chama (H₂ e ar sintético) foram 1,2, 30,0, 35,0 e 350, respectivamente.

0,1 g de cada amostra foi diluída em 10 mL de iso-octano em balão volumétrico, então alíquotas de 1,0 µL foram injetadas no cromatógrafo. As áreas relativas dos picos dos ésteres etílicos de ácidos graxos foram determinadas usando o software Chrom Quest 5,0 (Interprise). A quantificação foi feita de acordo com o método proposto por Visentainer e Franco (Visentainer e Franco, 2012), no qual a percentagem relativa do

um éster etílico foi calculada pela correlação entre a soma de todas as áreas dos picos presentes no cromatograma.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estabilidade dos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

LIs podem ser condutores, dissolver enzimas, formar sistemas bifásicos de separação, formar géis poliméricos e servir de meio para uma ampla faixa de reações orgânicas e inorgânicas. Além disso, diferentes LIs podem ser sintetizados no intuito de obter propriedades físico-químicas específicas e isto ocorre devido à variação dos cátions e ânions. As propriedades físico-químicas dos LIs dependem não só do tipo, mas do tamanho dos íons (Swapinil A., 2012). Isso justifica a avaliação da atuação catalítica, de três tipos de LIs diferentes na reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado, e rejeito de óleo comestível, como procedido nesta dissertação.

Logo após ser preparado, o [Bmim][BF₄] se apresenta como um óleo incolor e viscoso. Nunes e coautores relataram o uso de [Bmim][BF₄], como catalisador na reação de despolimerização de polietileno tereftalato a dietil tereftalato (98 % de conversão em massa) e verificaram que este LI se apresenta estável quando exposto durante 60 minutos à etanol supercrítico nas condições de 115 atm e 255 °C (Nunes, Vieira Da Silva *et al.*, 2014).

Quando preparado, o [HMim][HSO₄] é um líquido transparente e incolor, mas após ser submetido a EtOHsc se torna esverdeado. Para avaliar se a estrutura química do LI é afetada pela exposição ao EtOHsc, considerando a mudança na cor e que a estabilidade térmica em EtOHsc é um requisito essencial para utilizar este catalisador sob esta condição (Li, Zang *et al.*, 2013), foi feita a avaliação da estrutura química do [HMim][HSO₄] após exposição ao EtOHsc, por meio de análises de FTIR, ¹H RMN e MS, e os dados foram comparados aos observados para o LI exposto ao etanol em condições normais de T e P (EtOHamb).

Espectros de FTIR e ^1H RMN do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$, antes e depois da exposição a 95 atm e 255 °C por 45 min, foram obtidos e são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

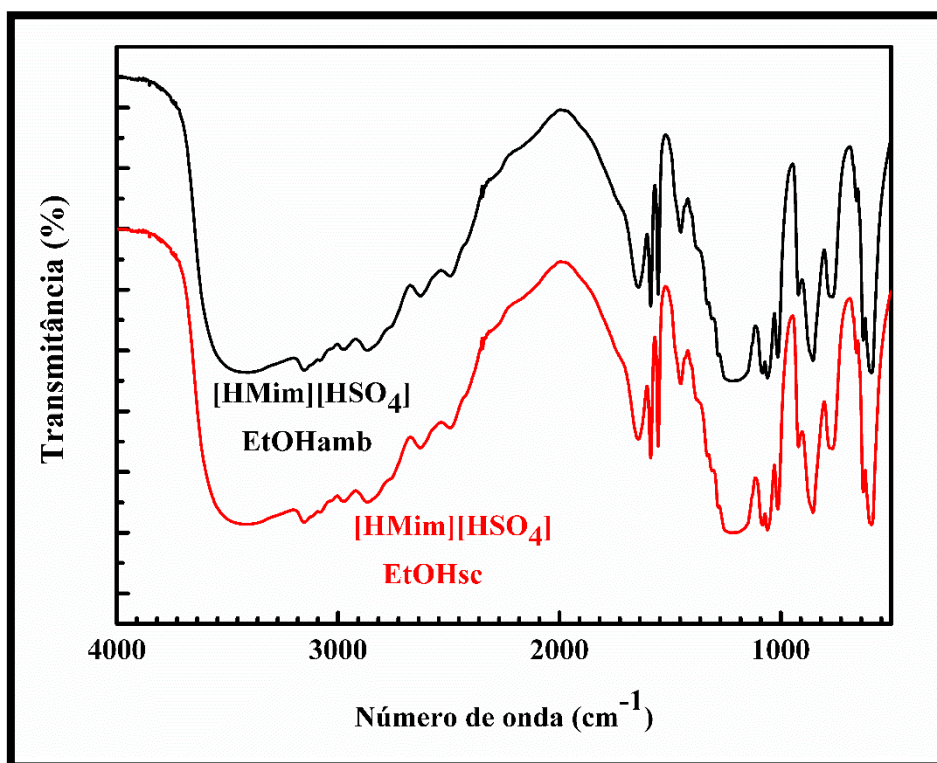


Figura 5. Espectro de FTIR do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ em EtOHamb e após 45 de exposição ao EtOHsc.

O espectro de FTIR obtido apresenta bandas entre 3500 e 3100 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento N-H, sobrepostas a bandas relativas a ligações de hidrogênio da molécula de etanol. Em 3147 cm^{-1} há uma banda referente à ligação C-H de aromáticos e bandas em 2965,2 e 2866,5 cm^{-1} devido a vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de C-H alifáticos. Em 1641,5 cm^{-1} há bandas associadas ao estiramento de grupos $-\text{CH}_2$. Bandas de intensidade forte entre 1600 e 1550 cm^{-1} são relacionadas à vibração de dobramento dos grupos N-H. A banda em 1451,4 cm^{-1} é devido à vibração de dobramento dos grupos etileno (C=C). Bandas na faixa de 1260,5 até 1161,1 cm^{-1} são pertinentes ao estiramento de ligações C-N aromáticas. A banda em 1053,6 é devido

ao estiramento do HSO₄ do LI (Zhang e Hua, 2009; Pavia, Lampman *et al.*, 2010; Dharaskar, Wasewar *et al.*, 2013).

Comparando o espectro de FTIR do [HMim][HSO₄] antes e depois da exposição ao EtOHsc, foi observado que não houve mudanças.

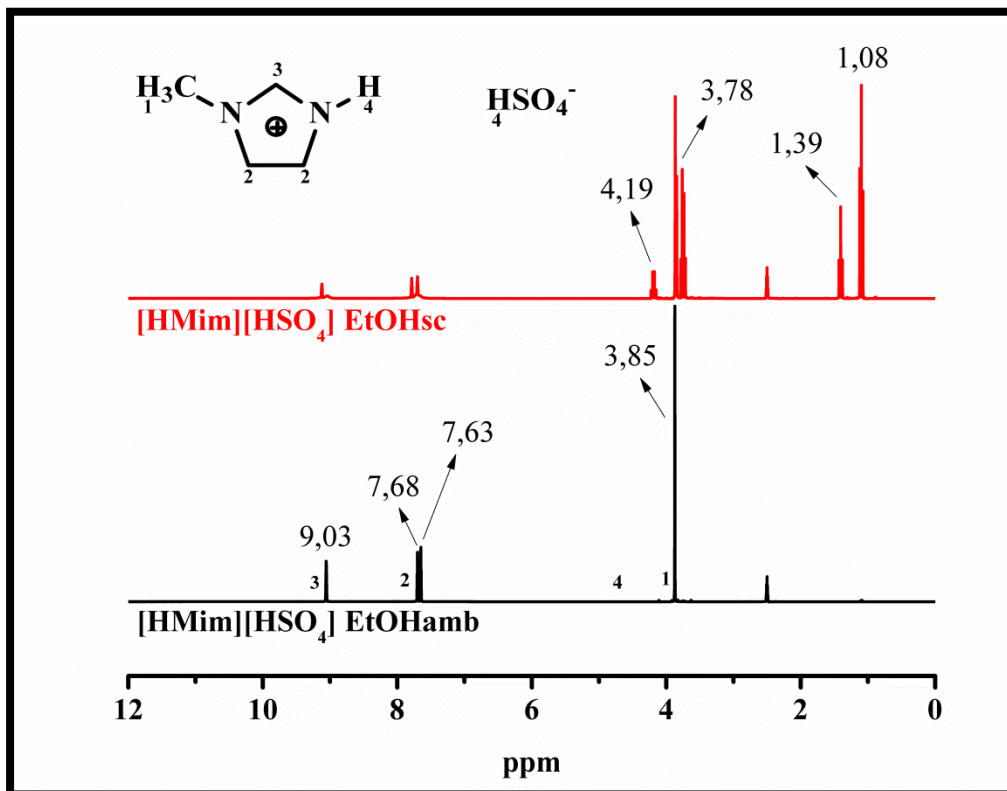


Figura 6. Espectro de RMN ¹H do [HMim][HSO₄] em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHsc. (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm).

O espectro de RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆, ppm) do [HMim][HSO₄] não exposto ao EtOHsc (Figura 5) apresenta os seguintes sinais: 3,85 ppm (s, 3H), 7,63 ppm (t, 1H), 7,68 ppm (t, 1H) e 9,03 ppm (s, 1H). O sinal em 3,85 ppm foi atribuído aos átomos de hidrogênio da metila ligada ao anel imidazólio; os sinais em 7,63 e 7,68 ppm foram atribuídos aos átomos de hidrogênio do anel imidazólio; o sinal em 9,03 foi atribuído ao hidrogênio do anel imidazólio posicionado entre os dois átomos de nitrogênio. O sinal referente aos hidrogênios enumerados como 4 (Figura 6) apresenta baixa intensidade e isto pode ser devido a interação dos mesmos com o solvente

dimetilsulfóxido. Na [Figura 7](#) é mostrada uma ampliação da região em torno de 4,50 ppm no qual este sinal pode ser melhor observado.

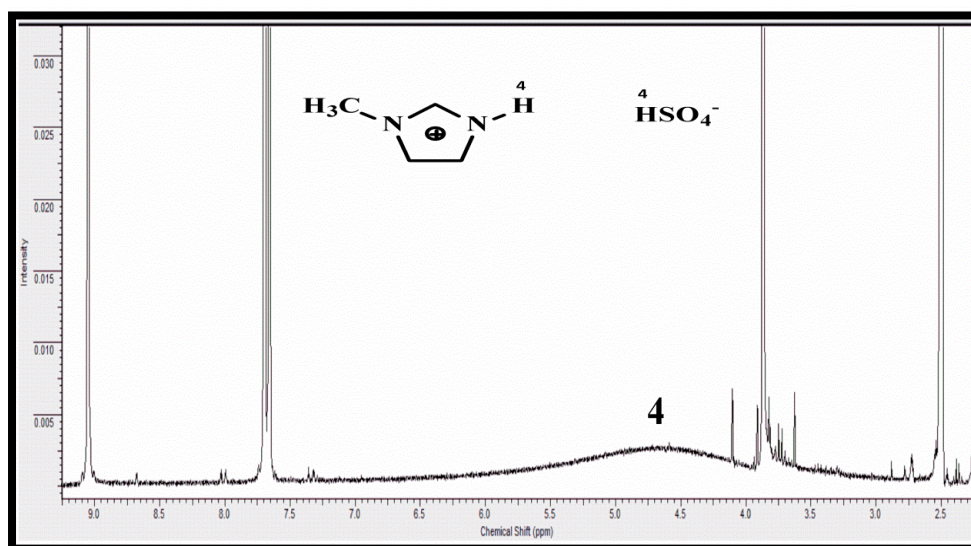


Figura 7. Ampliação da região onde se encontram os sinais referentes ao hidrogênio ligado diretamente ao nitrogênio do anel imidazólio e ao hidrogênio do ânion hidrogenossulfato.

Comparando o espectro de RMN ^1H do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ em EtOHamb, ao espectro do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ em EtOHsc ([Figura 6](#), 300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) o segundo mostrou quatro sinais adicionais em δ : 1,08, 1,39, 3,78 e 4,19 ppm além dos sinais já observados no espectro do LI não exposto ao etanol sob condições supercríticas porém com pequenas variações nos deslocamentos químicos: 7,63 para 7,75 ppm, 7,68 para 7,70 ppm e 9,03 para 9,12 ppm. O sinal em 3,85 ppm não apresentou variação em seu deslocamento.

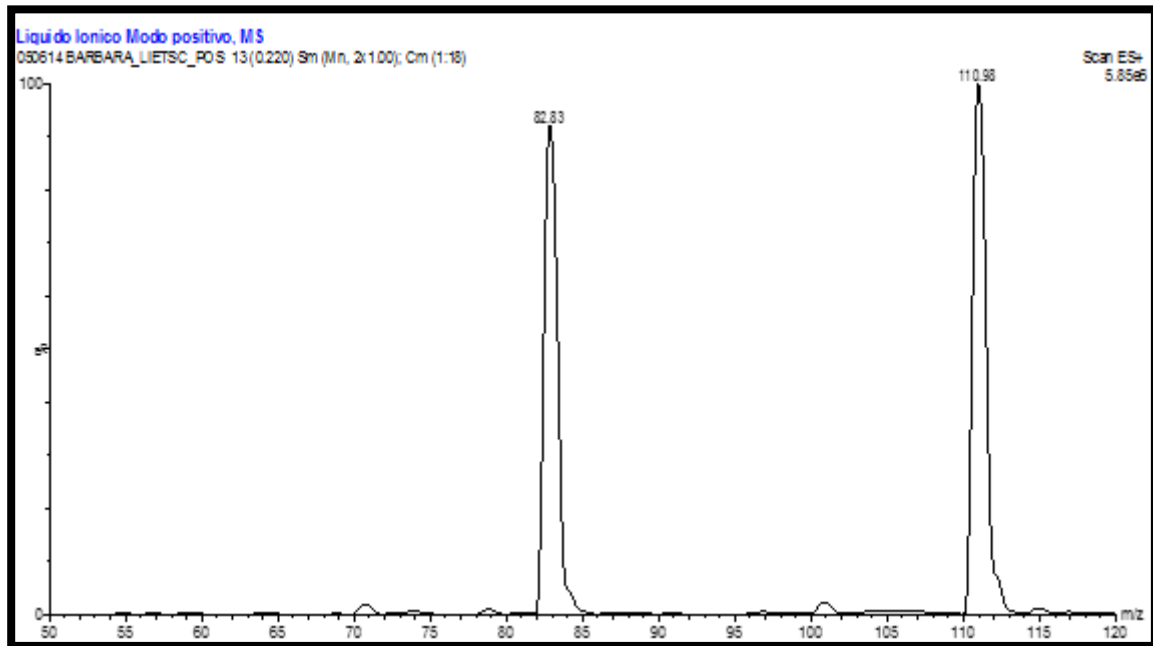
Então, os sinais observados no espectro de RMN ^1H do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ também estão presentes no espectro do LI que foi exposto ao EtOHsc. Os sinais adicionais e o deslocamento foram atribuídos à existência de interações entre o LI e o etanol. Logo, os resultados da análise dos espectros RMN ^1H indicam que a estrutura química do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ é preservada durante a exposição ao EtOHsc.

Análises por MS mostraram que não houve mudanças significativas na estrutura química do LI durante a exposição ao EtOHsc. O espectro de massas [*a) modo positivo; b) modo negativo*] podem ser visualizados na [Figura 8](#) e confirmam os resultados obtidos por RMN ¹H.

No modo positivo do espectro de MS são vistos picos na razão massa/carga (*m/z*) 83 e 111. O pico na *m/z* 83 representa o cátion do líquido iônico, o qual neste caso consiste no anel metilimidazólio. O fragmento com *m/z* 111 pode exprimir a parte positiva do líquido iônico ligada ao grupamento etil proveniente da molécula de etanol durante a exposição a condições específicas de pressão e temperatura do EtOH (95 atm e 255 °C). Por outro lado, no modo negativo do espectro de massas foram observados picos na *m/z* 62, 89, 97 e 125. O pico na *m/z* 97 concebe a parte negativamente carregada do líquido iônico, que neste caso é o ânion hidrogenossulfato. O pico na *m/z* 125 equivale ao ânion do líquido iônico que foi ligada ao grupamento etil da molécula de etanol. Estes resultados indicam que o [HMim][HSO₄] foi quimicamente estável quando exposto durante 45 minutos a condições de T e P do etanol supercrítico.

A estabilidade do [HMim][HSO₄] em EtOH e banho sonicador de bancada (EtOH_{hub}) e sonda sonicadora (EtOH_{su}) também foi confirmada, e isto pode ser visto na [Figura 9](#) que mostra os espectros de RMN ¹H do líquido iônico antes e depois de ser sonificado nas duas formas propostas.

a) *Modo Positivo*



b) *Modo Negativo*

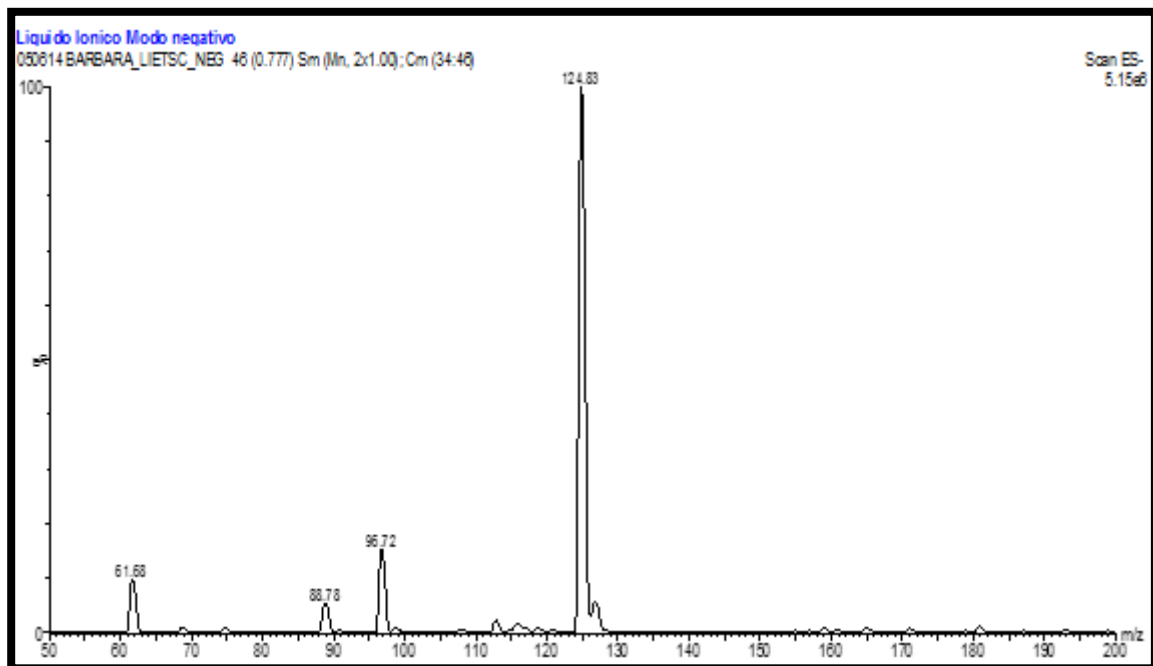


Figura 8. Espectro de massas do [HMim][HSO₄] após 45 minutos de exposição à EtOHsc no a) modo positivo; e b) modo negativo.

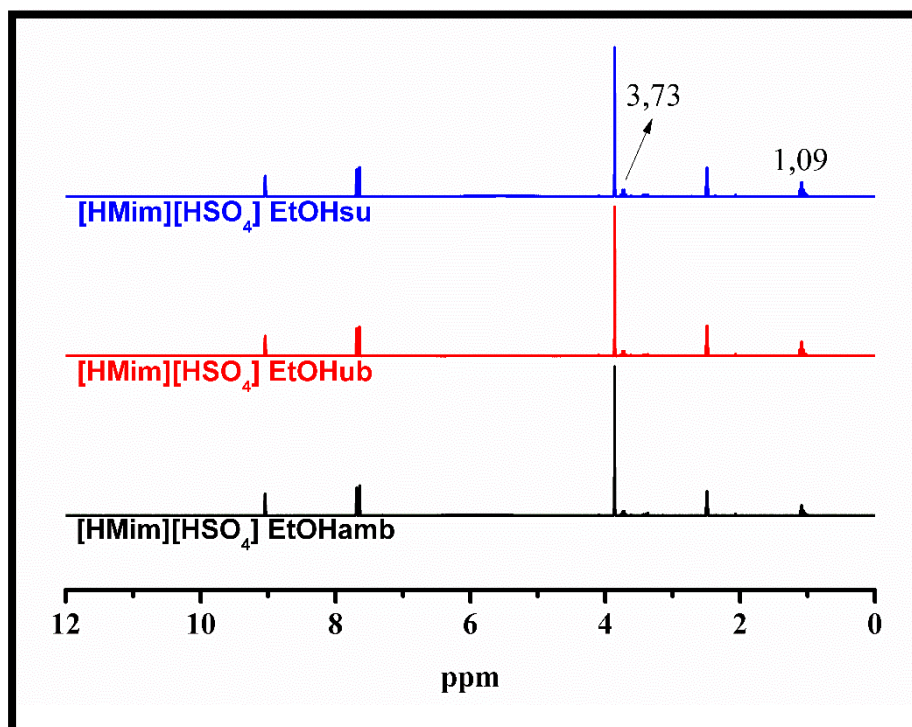


Figura 9. Espectro de RMN ^1H do $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHub e em EtOHsu. (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, ppm).

Não foram observados sinais adicionais nos espectros de RMN referentes ao líquido iônico $[\text{HMim}][\text{HSO}_4]$ quando as reações foram realizadas em aparelho sonificador, com exceção do quarteto em 3,73 ppm e do triplete em 1,09 ppm referentes aos hidrogênios de algum resíduo de etanol remanescente.

O LI $[\text{DBU}][\text{Ac}]$ possui estabilidade em etanol na pressão e temperatura ambiente (EtOHamb) e em etanol sob condições supercríticas (EtOHsc) em reações de 45 minutos. Isto pode ser visto nos espectros de RMN ^1H do líquido iônico que são mostrados na [Figura 10](#).

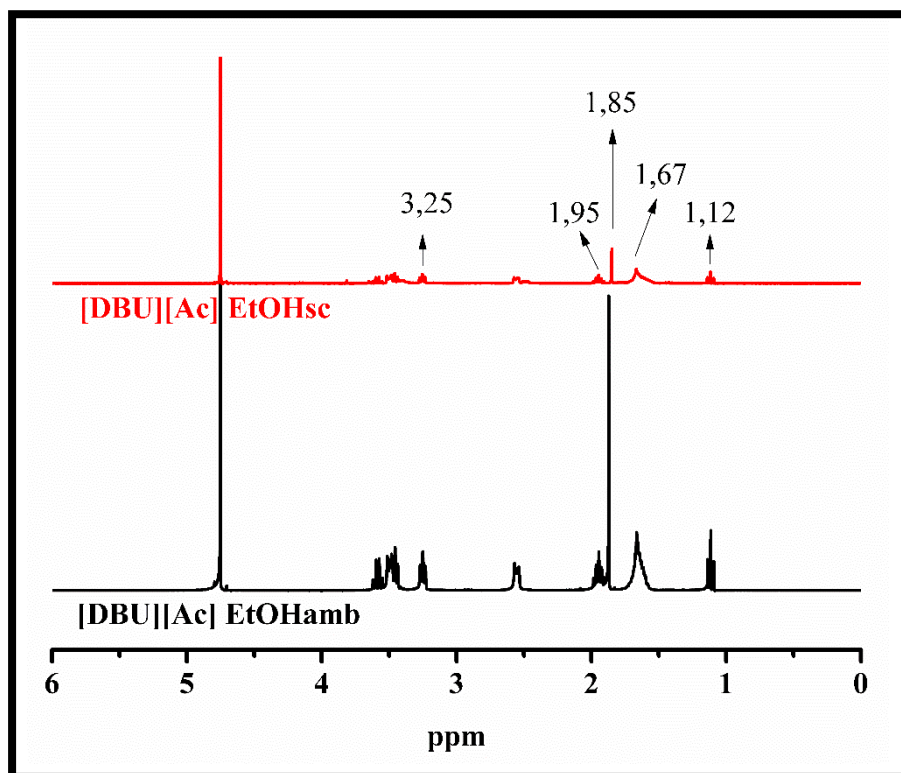


Figura 10. Espectro de RMN ^1H do [DBU][Ac] em EtOHamb e depois de 45 minutos de exposição em EtOHsc. (300 MHz, D_2O , ppm).

Não foram observados sinais adicionais nos espectros de RMN referentes ao líquido iônico [DBU][Ac] exposto a condição supercrítica durante 45 minutos e 255 °C.

3.2. Atividade dos catalisadores durante as reações de transesterificação

Hidrólise e alcoólise de ésteres são lentas, pois a carbonila do éster e o nucleófilo são pouco reativos e o grupo abandonador do éster é uma base forte. Devido a isto, estas reações são frequentemente catalisadas por ácidos ou bases (Solomons e Fryhle, 2002; Bruice, 2003).

Como catalisadores, os LI criam e/ou alteram o caminho da reação naquelas envolvendo, por exemplo, carbocátions e carbânions, que apresentam intermediários eletricamente carregados (Martins, Frizzo *et al.*, 2008). LI possibilitam a formação de complexos mais estáveis que possuem tempos de vida mais longos no meio reacional,

por meio do decréscimo na energia livre da reação elevando a taxa de reação (Duan, Gu *et al.*, 2006).

LI são mais atrativos do que a água e solventes orgânicos convencionais devido à suas propriedades como não volatilidade e estabilidade térmica. Além disso, eles podem ser reutilizados sem perda significativa na sua atividade (Freemantle, 2010).

A reação de transesterificação foi realizada sem o catalisador para verificar se os altos rendimentos em etil ésteres poderiam ser alcançados sob as condições de pressão e temperatura aplicadas neste estudo. No tempo zero de reação (momento em que o reator atinge as condições de $T = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 95\text{ atm}$), não houve conversão de triglicerídeos em ésteres etílicos e no tempo de reação de 45 minutos o rendimento foi próximo a 85 % em percentagem mássica de ésteres etílicos formados.

Duan Z. *et al.*, utilizaram [Bmim][BF₄], LI neutro como solvente, em seu trabalho no qual a esterificação de *tert*-butanol com anidrido acético foi obtida com excelente seletividade e altos rendimentos em ésteres (Duan, Gu *et al.*, 2006). Tamatakallu e Kittappa, relataram o uso de [Bmim][BF₄] como catalisador na reação de síntese de tetrahydrocarbazóis e 2,3-dimetilindóis, no qual obteve rendimentos próximos a 95 % em curtos tempos reacionais (Tamatakallu O. Shrunghesh Kumar e Mahadevan, 2013).

Apesar do [Bmim][BF₄], mostrar-se como catalisador em muitas reações, este LI não apresentou atividade catalítica nas reações desenvolvidas neste estudo (experimentos 6 e 7, Tabela 3). Isto levanta a possibilidade para mais estudos sobre como esses LI se comportam nos diferentes meios reacionais, por exemplo, estudos de polaridade da cadeia alquílica ligada ao anel imidazólio. Como os rendimentos em ésteres etílicos não foram bons, este sal líquido não foi mais utilizado neste trabalho.

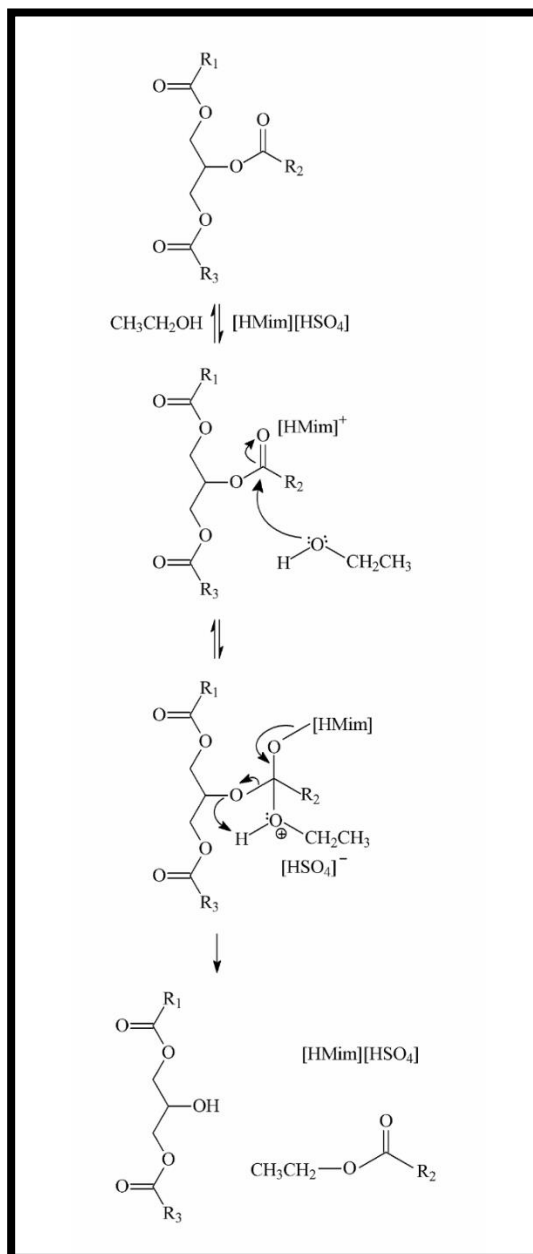
O [HMim][HSO₄], líquido iônico de caráter ácido, proporcionou um aumento na percentagem em massa de produtos obtida a partir da reação de transesterificação em comparação com a reação sem adição de catalisador. Os valores de rendimentos serão apresentados posteriormente.

Líquidos iônicos próticos, de Brønsted e/ou de Lewis, podem ser usados como catalisadores e solventes, pois possuem grande potencial para a transferência de prótons. Além disso, os LI próticos apresentam a vantagem de ser facilmente preparados porque sua elaboração se baseia na transferência direta de um próton de um ácido de Brønsted à uma base, assim não envolve a formação de resíduos (Olivier-Bourbigou, Magna *et al.*, 2010).

O mecanismo proposto para a reação de transesterificação de óleos em meio ácido investigado neste trabalho é mostrado no [Esquema 8](#), e é baseado no trabalho publicado por Nunes colabores (Nunes, Vieira Da Silva *et al.*, 2014).

No intuito de verificar a influência da quantidade de catalisador no ambiente reacional o volume de LI ácido foi diminuído para 0,15 mL ao invés de 0,35 (reação 10 [Tabela 3](#)). Foi verificado que a quantidade de líquido iônico empregado não teve efeito significativo no rendimento do biodiesel, sendo essa uma ação intrínseca do catalisador.

A adição de água na faixa de 1,0 – 3,0 % (v/v) em relação ao volume de álcool (reações 11 e 12, [Tabela 3](#)) à mistura também não influencia na eficiência do catalisador [HMim][HSO₄] na transesterificação. Sendo assim, o que fica em evidência é a possibilidade de usar etanol hidratado na produção de ésteres etílicos e também que dependendo da quantidade de água (humidade) presente na matriz (óleo), não será necessário que ela seja submetida a um processo de secagem.



Esquema 6. Mecanismo proposto para a transesterificação de triglicerídeos sob EtOHsc na presença de líquido iônico [HMim][HSO₄].

Na [Tabela 3](#) são apresentados os respectivos rendimentos das reações realizadas com os líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac].

Tabela 3. Resultado das reações realizadas em condições diversas de transesterificação utilizando os líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

EXPERIMENTOS	LÍQUIDO IÔNICO	% MASSA DE ETIL ÉSTERES
6	[Bmim][BF ₄]	48,95 *
7	[Bmim][BF ₄]	35,72 **
8	[HMim][HSO ₄]	24,13 I***
9	[HMim][HSO ₄]	25,35 II***
10	[HMim][HSO ₄]	~ 100 III*
11	[HMim][HSO ₄]	~ 100 IV*
12	[HMim][HSO ₄]	~ 100 V*
13	[DBU][Ac]	97,42 *

* Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (virgem): 1,5 g;

** Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (usado): 1,5 g;

*** Condição experimental: tempo: 45 minutos; pressão: 1 atm; temperatura: 25 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo (virgem): 1,5 g;

(I) A reação foi feita em banho sonicador de bancada.

(II) A reação foi feita em sonda sonicadora de ponta.

(III) A reação foi feita utilizando somente 0,15 mL de catalisador.

(IV) A reação foi feita se adicionando 1,0 % de água no volume total de etanol.

(V) A reação foi feita se adicionando 3,0 % de água no volume total de etanol.

Dados da literatura mostram procedimentos para a produção de biodiesel usando LI como catalisadores, no entanto, sem utilizar condições supercríticas. Por exemplo, Xuezheng e Huiquan, usaram rejeito de óleo e um líquido iônico sólido polimérico (PIL) para gerar biodiesel e o rendimento da reação foi 99% em 12 horas a 70 °C (Liang, Xiao *et al.*, 2013); Minghan *et al.* obtiveram um rendimento de 93,5 % em ésteres a 170 °C em 4 horas de reação em meio ácido (LI de Brønsted) com metanol e rejeito de óleos (Han, Yi *et al.*, 2009).

Fluídos supercríticos, especificamente metanol e etanol, tem sido usados em reações de transesterificação (Warabi, Kusdiana *et al.*, 2004; He, Wang *et al.*, 2007; Gui, Lee *et al.*, 2009; Marulanda, Anitescu *et al.*, 2010; Nan, Liu *et al.*, 2015) com intuito de melhorar os rendimentos obtidos.

Gui M. M. e seus colaboradores usando EtOHsc sem adição de líquido iônico no meio reacional da reação de transesterificação, obtiveram um rendimento de 79,2 % em massa de biodiesel após 30 min de reação a 349 °C (Gui, Lee *et al.*, 2009). Nan Y. *et al.* obtiveram rendimentos de 90,8 % e 87,8 % usando metanol e etanol durante 31 e 35 minutos de reação a 320 °C e 340 °C, e a 150 atm e 170 atm, respectivamente, na produção de biodiesel a partir de óleo de microalgas por transesterificação não catalítica (Nan, Liu *et al.*, 2015).

Meloni e contribuintes usaram sílica mesoporosa SBA-15, funcionalizada com guanidina como um catalisador básico para a transesterificação de óleo de soja com metanol e obtiveram altos rendimentos em metil ésteres (100 mol %) após 4 horas de reação (Meloni, Monaci *et al.*, 2011). Degirmenbasi *et al.* mostraram a produção de biocombustível via transesterificação usando metanol e catalisadores alcalinos em suporte de sepiolita, onde o rendimento em metil ésteres foi cerca de 98,5 % em tempos de reação de 1 a 8 horas (Degirmenbasi, Boz *et al.*, 2014).

Combinar EtOHsc e líquido iônico ácido na reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, usando condições mais brandas de P e T, comparadas com metodologias já descritas por outros autores, representa uma boa estratégia para a transesterificação com altos rendimentos e segue os princípios da química verde.

Catalisadores ácidos aceleram as reações de transesterificação e de esterificação de ácidos graxos livres e, além disso, não formam sabões ou emulsões (Meloni, Monaci

et al., 2011; Alegria, Arriba *et al.*, 2014) o que pode ocorrer em meio básico e em altas temperaturas, onde a saponificação pode ocorrer prioritariamente a alcoólise (Marjanović, Stamenković *et al.*, 2010). Por exemplo, na síntese de biodiesel, Alegria e coparticipantes usaram triglicerídeos, metanol e ácido 4-dodecilbenzenosulfônico para atingir conversões próximas a 100 % em cerca de 3 horas (Alegria, Arriba *et al.*, 2014) e Chen *et al.* usaram um catalisador sólido ácido de Ti incorporado a SBA-15 sílica mesoporosa para transesterificação e esterificação simultâneas de óleos vegetais com metanol a 200 °C por 3 horas, para alcançar 90 % em massa de ésteres (Chen, Mochizuki *et al.*, 2014).

O [DBU][Ac], um líquido iônico de caráter fracamente básico à temperatura ambiente (Ying, Liu *et al.*, 2009), também aumentou o rendimento em massa de ésteres etílicos formados na reação de transesterificação realizada nesta dissertação, em relação aos experimentos realizados sem catalisador (experimento 13, Tabela 3).

O [DBU][Ac], pode aumentar a nucleofilicidade (em termos de velocidade de reação) do nucleófilo, favorece a catálise. Em seu trabalho sobre adição Aza-Michael de aminas alifáticas ou aromáticas a compostos α,β -insaturados catalisada por líquidos iônicos derivados do DBU, Ying A-G. e coautores, relatam que a atividade catalítica do [DBU][Ac], apesar de ser menos básico, é melhor do que do DBU. Descrevem que isto é devido ao fato que as aminas apresentam maior nucleofilicidade na presença de líquidos iônicos do que dissolvidas em solventes orgânicos convencionais (Ying, Liu *et al.*, 2009).

Assim, pode ser inferido que, além da nucleofilicidade do etanol ser aumentada pela presença do [DBU][Ac], o fato de as reações serem realizadas em condições supercríticas, pode proporcionar maior reatividade em relação as reações realizadas em condições brandas.

O [DBU][Ac] não foi estudado a fundo neste trabalho, devido à previsão de que a formação de sabões possa ocorrer mais facilmente, dificultando assim as etapas de lavagem, separação e purificação do produto final. Uma característica que pode comprovar que isto ocorreu, foi a aparência turva da água de lavagem do produto principal (biodiesel) no final do processo.

A combinação de EtOHsc e líquido iônico ácido, como realizada neste trabalho, proporcionou tempos curtos (menos do que uma hora) para a transesterificação quase completa de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível. O líquido iônico se apresenta como um catalisador limpo e renovável e isto permite que o processo estudado preencha requisitos ambientais e econômicos. Os valores para os rendimentos dessas reações serão descritos posteriormente na [Tabela 4](#), item 3.5.

3.3. Produtos obtidos pela transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível via EtOHsc catalisada pelos líquidos iônicos [Bmim][BF₄], [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac]

Os produtos esperados na reação de transesterificação de óleos são etil ésteres e glicerol, monoglicerídeos (MAG), diglicerídeos (DAG) e triglicerídeos (TAG). Se a reação é completa, cada molécula de triglicerídeo forma três moléculas de alquil ésteres, uma molécula de glicerol e não restam mono, nem di e triglicerídeos. Estes intermediários estão representados na [Figura 11](#). Se etanol é usado, como no caso deste trabalho, etil ésteres são obtidos como produtos.

A presença destes produtos e subprodutos, foi avaliada em todas as amostras após a reação de transesterificação sob EtOHsc na presença dos LIs. Dados de cromatografia gasosa e RMN ¹H comprovaram que os etil ésteres foram formados em grande quantidade, portanto como produtos principais, principalmente com o uso do LI [HMim][HSO₄].

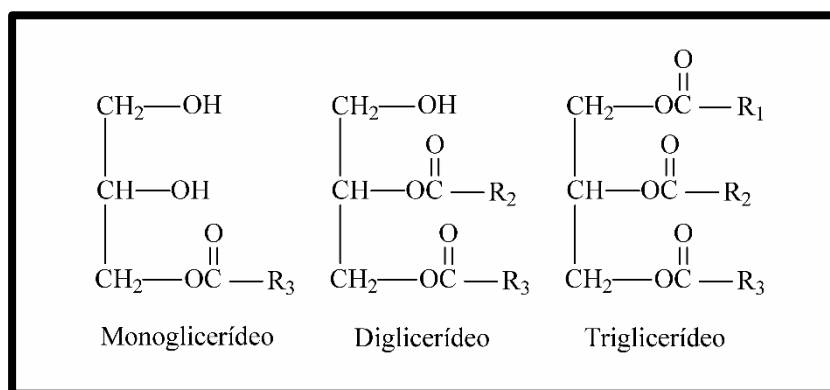


Figura 11. Intermediários de reação de transesterificação.

Neste experimento, a reação de transesterificação foi conduzida à temperatura de 255 °C. Em geral, o aumento na temperatura acelera a reação, entre moléculas de óleo e de álcool, pois estas se movem rapidamente, aumentando sua probabilidade de colisão. (Kotadia e Soni, 2013). O resultado disso foram os altos rendimentos obtidos em algumas condições (Tabela 3 e Tabela 4).

3.4. Caracterização e quantificação dos produtos principais por meio de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)

Na Figura 12, podem ser observados os espectros de RMN ¹H dos triglicerídeos e do biodiesel formados a partir de óleo de soja virgem na reação de transesterificação (experimento 1, Tabela 1), na Figura 13 são propostas as respectivas estruturas moleculares.

O espectro de RMN ¹H dos óleos não transesterificados apresentou sinais na região de 4,21 ppm que foram atribuídos aos dois átomos de hidrogênio dos dois grupos α -metilênicos dos triglicerídeos (TAG; **duplo dubleto de dubletos a e a'**) (Costa Neto, Balparda Caro *et al.*, 2004; Rosset, Tavares *et al.*, 2011), enquanto que entorno da mesma região dos espectros RMN ¹H dos etil ésteres formados (biodiesel), é observado um sinal associado com os hidrogênios dos grupos α -metilênicos destes mesmos ésteres

(quarteto a'') (Knothe, 2006; Rosset, Tavares *et al.*, 2011). Um duplo dubleto de dubletos ocorre neste caso devido aos grupos R₁ e R₃ serem diferentes em sua estrutura.

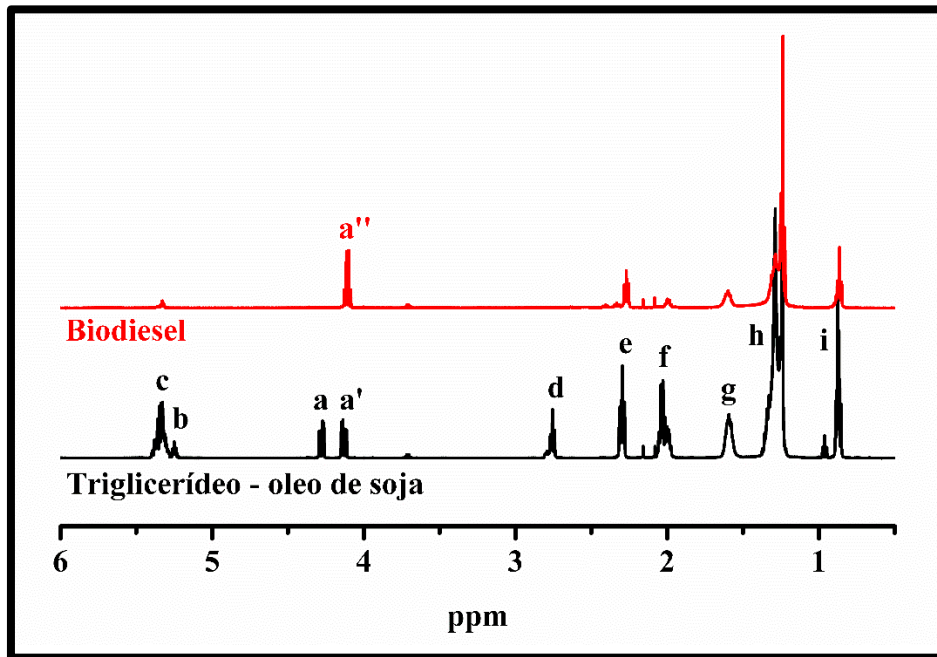


Figura 12. Espectro de RMN óleo de soja virgem (triglicerídeo) e do biodiesel formado a partir da reação de transesterificação de 1,5 g do mesmo óleo, em 60 mL de EtOHsc e 0,35 mL de LI [HMim][HSO₄], a 95 atm, 255°C.

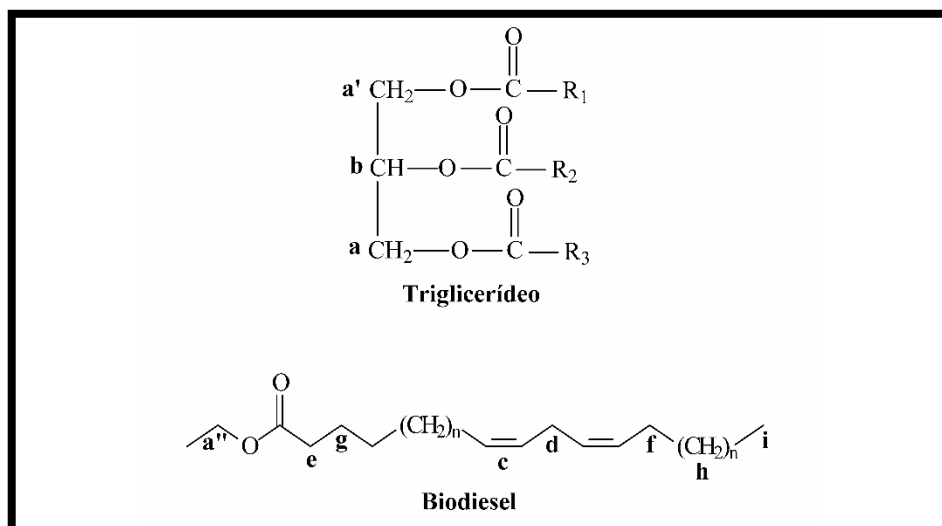


Figura 13. Estruturas base das moléculas do óleo de soja (triglicerídeos) e dos ésteres etílicos (biodiesel).

O espectro de RMN ^1H do óleo de soja e o espectro dos ésteres etílicos (biodiesel) possuem ambos, sinais associados aos hidrogênios α -metilênicos localizados praticamente na mesma posição (próximos de 4,21 ppm). No caso da conversão do óleo de soja à etil ésteres não ser completa ocorrerá uma sobreposição destes sinais. Tal sobreposição dificulta a quantificação exata do produto principal (etil ésteres, neste caso) porque a obtenção do valor real da integração dos sinais de interesse torna-se impossível.

Analisando a [Figura 14](#), que mostra um recorte do espectro de RMN ^1H da matriz de óleo de soja usado e dos produtos das reações 1 a 5 ([Tabela 1](#)), é possível verificar que houve uma conversão de praticamente 100 % de óleo usado a etil ésteres ao utilizar a metodologia proposta para a reação de transesterificação.

Se um componente está presente em concentração muito baixa, o erro no cálculo da medida pode ser muito grande ([Braun, Kalinowski *et al.*, 1996](#)). Como os picos referentes aos triglicerídeos do óleo são muito pequenos e sobrepostos na linha de base, pode ser inferido que a quantidade de triglicerídeos remanescentes na amostra de biodiesel é quase nula. Com isto, fica em evidência que os ésteres etílicos formados a partir dos óleos de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, tiveram bons rendimentos em massa (~ 100 %).

Na [Figura 14](#), também pode ser verificado, porém de maneira mais generalizada que a reação de transesterificação tanto para o óleo de soja virgem como para o rejeito de óleo comestível coletado em uma lanchonete da Universidade Estadual de Maringá (UEM), realizadas de acordo com a [Tabela 1](#) ocorreram tão bem quanto para o caso observado na figura anterior. Os sinais entre 4,00 e 4,40 ppm, atribuídos aos átomos de hidrogênio dos grupos α -metilênicos dos triglicerídeos podem ser considerados praticamente inexistentes, isso devido a sua proximidade com a linha de base.

Outro sinal que também pode ser usado para verificar se a conversão de triglicerídeos a ésteres etílicos ocorreu está próximo a 5,25 ppm e se associa aos átomos de hidrogênio metínicos do triglicerídeo (**multiplete b**) (Reda; e Carneiro, 2006), este sinal também não aparece no espectro dos ésteres etílicos formados (Figura 14 e Figura 15).

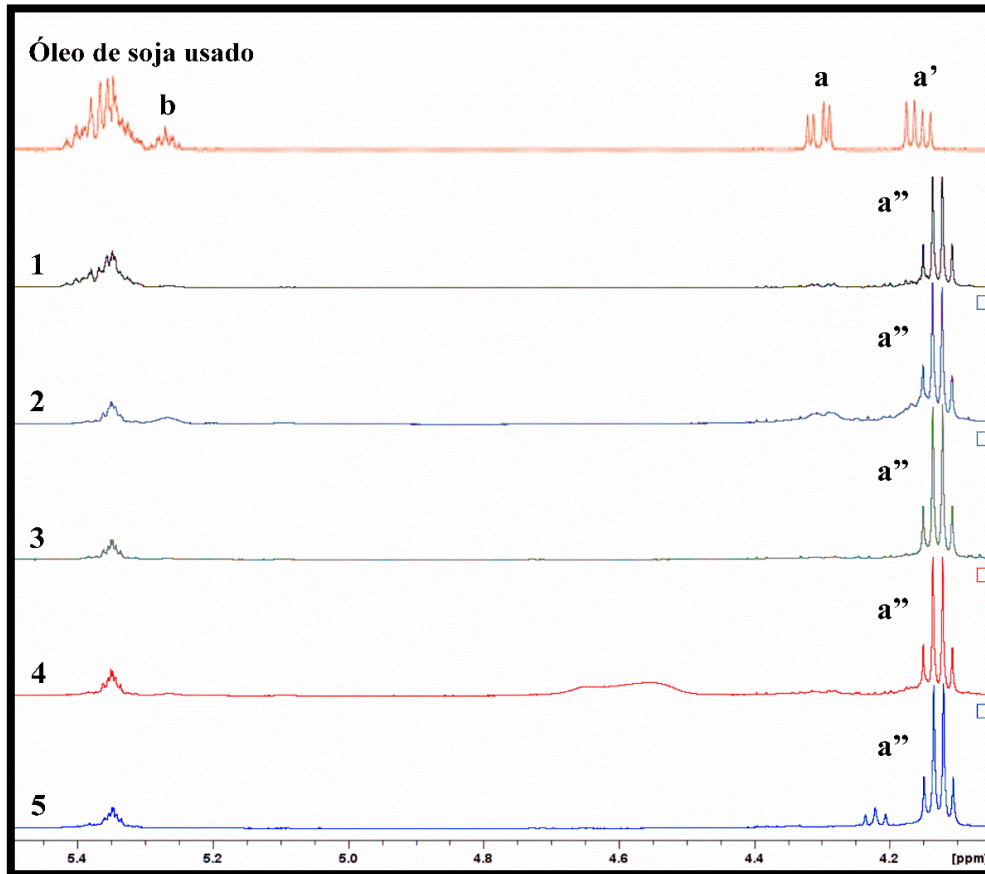


Figura 14. Recorte do RMN ^1H do óleo de soja usado e dos etil ésteres formados a partir dele, após as reações de transesterificação.

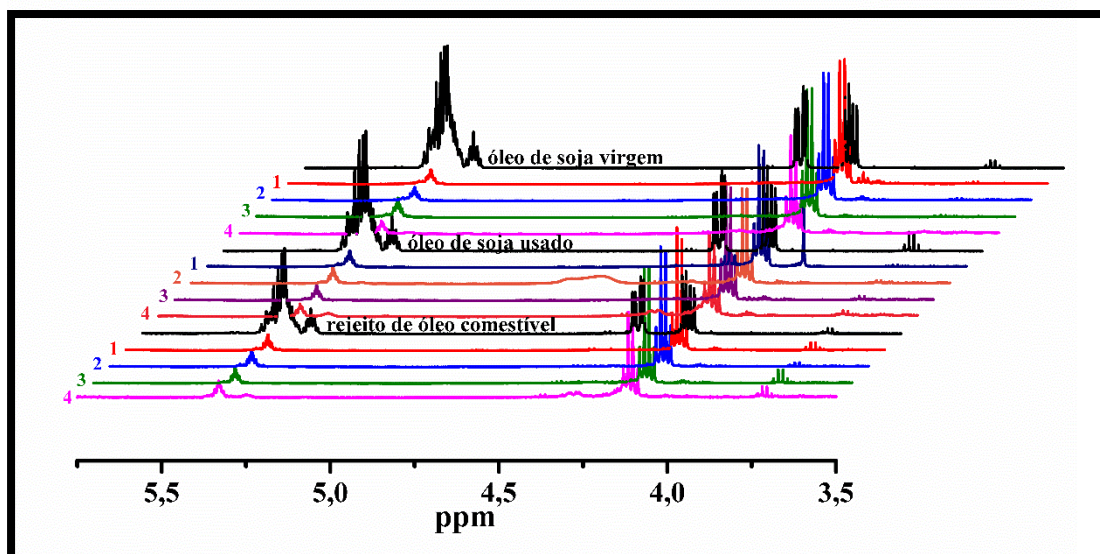


Figura 15. RMN ^1H de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível e seus respectivos ésteres etílicos, formados em diferentes tempos de reação segundo a [Tabela 1](#):

1: 45 min; 2: 30 min; 3: 15 min; 4: 0 min.

3.5. Caracterização e quantificação dos produtos principais por meio de Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

Os cromatogramas dos produtos das reações de transesterificação ([Tabela 1](#) e [Tabela 2](#)) mostraram picos característicos que após integração forneceram a quantidade relativa (em porcentagem) de ésteres etílicos, mono-, di- e triglicerídeos nas amostras.

O pico atribuído ao glicerol não foi observado nos cromatogramas indicando que a etapa de lavagem foi efetiva pois removeu completamente este produto.

Os cromatogramas dos produtos da transesterificação de óleo de soja usado (experimentos de 1 a 5 da [Tabela 1](#)), utilizando o LI [HMim][HSO₄] como catalisador, estão mostrados na [Figura 16](#) na qual os picos atribuídos aos etil ésteres aparecem na faixa de tempo de eluição de 8 a 13 minutos. Picos de menor intensidade aparecem na faixa entre 13 e 15 minutos, 16 e 20 minutos e 20 a 23 minutos os quais representam os mono-, di- e triglicerídeos, respectivamente ([Vieitez, Da Silva, Borges et al., 2008](#); [Rosset, Tavares et al., 2011](#)).

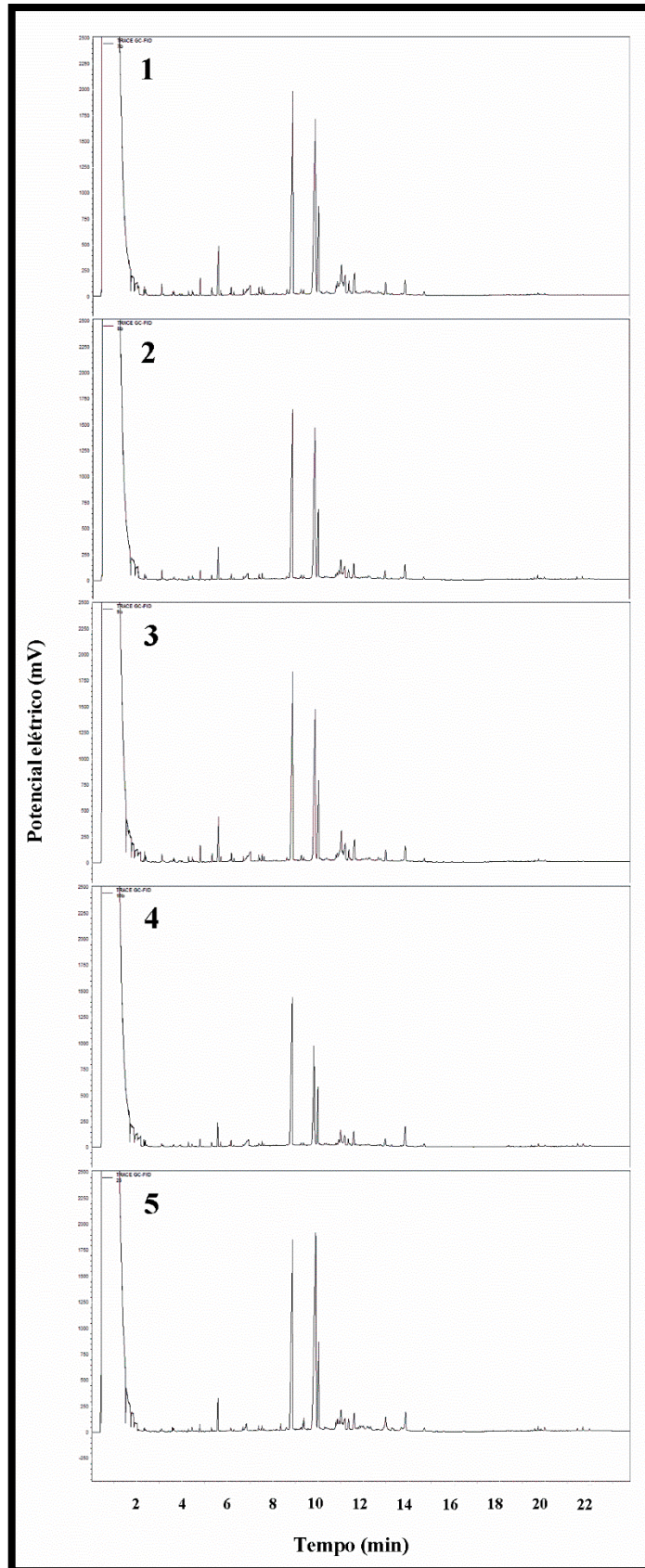


Figura 16. Cromatogramas realizados usando produtos das reações de 1 a 5 (Tabela 1) usando como matriz o óleo de soja usado e LI [HMim][HSO₄] como catalisador.

O perfil de cada um dos cromatogramas dos produtos da transesterificação do óleo de soja virgem e do rejeito de óleo comestível foi muito semelhante ao perfil dos cromatogramas dos produtos obtidos a partir do óleo de soja usado.

Na [Tabela 4](#) são mostradas as quantidades (em percentagem mássica) de etil ésteres obtidos nas reações de transesterificação realizadas de acordo com a [Tabela 1](#), para óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, utilizando como catalisador o LI ácido [HMim][HSO₄]. Os valores foram calculados de acordo com a metodologia previamente proposta por Visentainer e Franco ([Visentainer e Franco, 2012](#)).

Todos os experimentos produziram altas quantidades de etil ésteres. Para o óleo de soja virgem, o ensaio que apresentou a menor percentagem de massa de triglicerídeos convertida a ésteres etílicos, com exceção da condição 5 onde foi utilizado o líquido iônico ácido recuperado, foi o 4 com 96,25 %, onde o tempo reacional foi o menor, t=0 ou seja, o reator foi desligado no momento em que atingiu as condições de pressão e temperatura exigidas. O valor encontrado no experimento 5 é muito próximo do maior rendimento encontrado para todas as reações de transesterificação realizada com o óleo virgem (experimento 2, 97,63 %).

Para o óleo de soja usado, o experimento 4 gerou a menor percentagem de biodiesel (93,58 %), apesar disso, o decréscimo é menor do que 5 %, quando comparado com o experimento 1 (97,59 %), onde a maior percentagem de ésteres foi encontrada e o tempo de reação é mais longo.

Os rendimentos (em percentagem mássica) obtidos para o rejeito de óleo comestível também tiveram valores comparáveis aos dos óleos citados anteriormente, sendo que o experimento que originou menor percentagem de ésteres foi o 4 (85,98 %) e o de maior foi o 1 (97,79 %).

Tabela 4. Percentagem de etil ésteres formados na reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível usando como catalisador ácido o LI [HMim][HSO₄].

ÓLEO DE SOJA VIRGEM		
EXPERIMENTOS	TEMPO REACIONAL (min)	% MASSA DE ETIL ÉSTERES
1	45	96,52
2	30	97,63
3	15	97,49
4	0	96,25
5*	45	94,68
ÓLEO DE SOJA USADO		
EXPERIMENTOS		% MASSA DE ETIL ÉSTERES
1	45	97,59
2	30	96,24
3	15	97,16
4	0	93,58
5*	45	95,12
REJEITO DE ÓLEO COMESTÍVEL		
EXPERIMENTO		% MASSA DE ETIL ÉSTERES
1	45	97,79
2	30	97,41
3	15	97,18
4	0	85,98
5*	45	94,94

Condições experimentais: pressão: 95 atm; temperatura: 255 °C; volume de catalisador: 0,35 mL; volume de etanol: 60 mL; massa de óleo: 1,5 g;

* Catalisador recuperado.

É importante ressaltar que para todos os tipos de óleo, a condição 5 (óleo de soja virgem: 94,68 %, óleo de soja usado: 95,12 %, rejeito de óleo comestível: 94,94 %) também forneceu bons resultados, visto que o catalisador [HMim][HSO₄], recuperado, já havia sido utilizado uma vez.

3.6. Influência do tempo de reação na transesterificação em EtOHsc

A influência do tempo de reação na transesterificação do óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível em EtOHsc catalisado por [HMim][HSO₄] foi investigada em reações que ocorreram em quatro tempos diferentes

(45, 30, 15 e 0 minutos após atingir as condições supercríticas de T e P) (experimentos de 1 a 4, [Tabela 4](#)).

Usando análises de RMN ^1H e GC, foi possível observar que o rendimento em percentagem de massa de biodiesel produzida foi quase o mesmo em todos os tempos de reação investigados, 45, 30, 15 e 0 minutos.

É importante ressaltar que no tempo 0 minuto o cronômetro que marca o tempo de reação foi ligado, e este tempo representa o momento em que o sistema atingiu as condições supercríticas (95 atm e 255 °C). Isto significa que no experimento 4, até o tempo de reação = 0 minuto o sistema estava em condições de etanol subcríticas. Mesmo assim, os etil ésteres foram formados em grande quantidade (96,25 %, 93,58 % e 85,98 %) para os três tipos de óleo analisados.

A [Figura 17](#) ilustra a dependência do rendimento (em percentagem mássica de etil ésteres) com o tempo de reação. A análise da mesma mostrou que a condição supercrítica é preferível para a formação do biodiesel pois há um suave acréscimo na percentagem na massa de ésteres obtida após esta condição ser atingida (tempos de reação maiores do que 0 minuto).

Nos tempos de reação acima de 0 minuto a percentagem em massa de ésteres obtida ([Tabela 4](#)) permanece praticamente constante. Então pode ser inferido que em EtOHsc (tempos de 15, 30 e 45 minutos de reação) há um equilíbrio na reação de transesterificação. Logo, com exceção do tempo zero, o menor tempo reacional é o mais vantajoso, pois pode ser formada uma quantidade de biodiesel significativa num tempo de 15 minutos. Esta quantidade é quase a mesma que foi gerada em 45 minutos de reação; isto representa uma economia tanto em termos energéticos como de tempo.

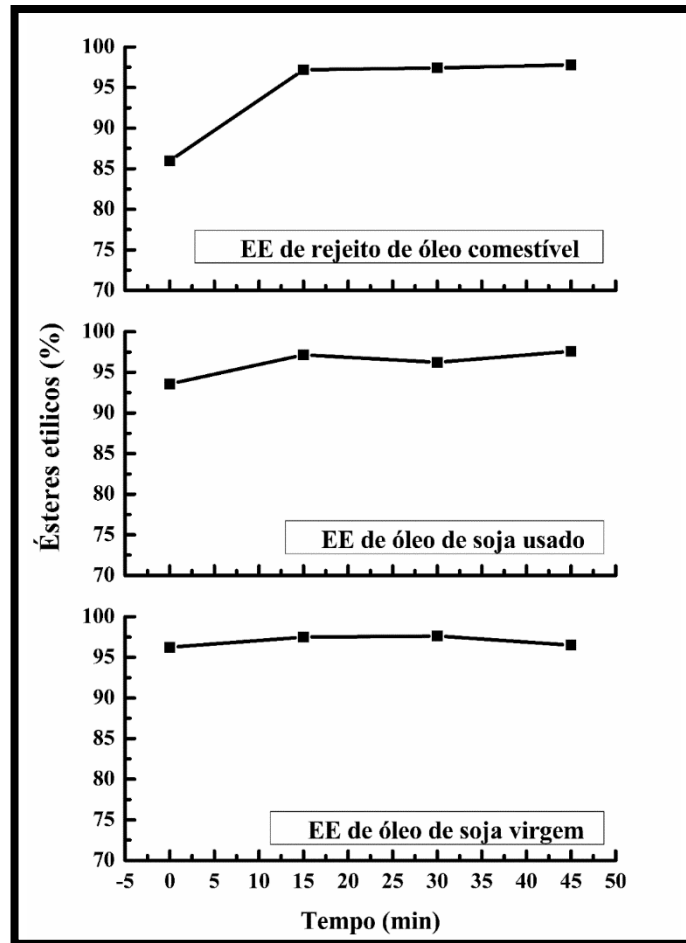


Figura 17. Efeito do tempo de reação no rendimento da reação de transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível, em percentagem de etil ésteres (EE) formados (P: 95 atm; T: 255 °C).

Tempos muito longos não provocam aumento significativo da percentagem em massa de ésteres etílicos obtida por esta reação. Dados da literatura mostram algumas reações que necessitam maiores tempos. Por exemplo, Brusamarelo e colaboradores, estudando a cinética da síntese de etil ésteres de ácidos graxos do óleo de soja catalisada por lipase em propano pressurizado e Lee *et al.* convertendo gorduras (coletadas em restaurantes) a ésteres por metanólise catalisada por base, verificaram a necessidade de tempos de reação de 8 e 24 horas, respectivamente (Lee, Foglia *et al.*, 2002; Brusamarelo, Rosset *et al.*, 2010). Mediante o exposto, pode ser inferido que a condição

subcrítica utilizada neste experimento parece ser auspiciosa no que diz respeito ao seu aspecto econômico.

Alguns autores apresentaram as reações de transesterificação em condições supercríticas, realizadas em condições severas (pressão e temperatura). Warabi e sua equipe, em reações para produção de biodiesel usaram temperatura de 300 °C. He *et al.* no sistema para transesterificação contínua de óleo vegetal usando metanol supercrítico, usaram pressão e temperaturas de 350 atm e 310 °C e aquecimento gradual de 100 °C a 340 °C. Ong e colaboradores na transesterificação de resíduos de curtumes para formar biodiesel, realizaram os experimentos em sistema de batelada em várias temperaturas de 250 °C até 325 °C e pressão de 120 atm (Warabi, Kusdiana *et al.*, 2004; He, Wang *et al.*, 2007; Ong, Kurniawan *et al.*, 2013).

I. Vieitez e coparticipantes, estudando a estabilidade de etil éteres obtidos a partir da exposição de óleo de soja a diferentes temperaturas de 250 °C até 375 °C em EtOHsc, e J.Quesada-Medina, P. Olivares Carrillo estudando produtos da degradação por decomposição térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos durante a síntese do biodiesel em metanol supercrítico, mostraram que a decomposição térmica das cadeias dos ácidos graxos ocorre acima de 300 °C (Quesada-Medina e Olivares-Carrillo, 2011; Vieitez, Da Silva *et al.*, 2011).

Na prática, as reações descritas pela literatura não são facilmente operáveis devido às condições reacionais severas, sendo este um dos motivos pelos quais várias metodologias já relatadas não se concretizaram em termos de aplicação em escala industrial. Em comparação, o estudo realizado neste trabalho usa condições mais amenas, o que torna a etanolise nas condições estudadas com maior potencial de aplicação industrial.

O processo descrito neste trabalho combina LI e etanol supercrítico para transesterificação de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível. Além disso, é uma alternativa para o reuso, principalmente do óleo de soja descartado, e óleos usados originários de quaisquer outras fontes.

4. CONCLUSÃO

A metodologia que combina o uso de etanol supercrítico com líquido iônico ácido [HMim][HSO₄], mostrou ser promissora para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja virgem, óleo de soja usado e rejeito de óleo comestível.

O líquido iônico básico [DBU][Ac] também proporcionou bons rendimentos nas condições de reação estudadas (T = 255 °C e P = 95 atm), apesar da maior dificuldade na etapa de purificação do biodiesel.

Somente o líquido iônico neutro [Bmim][BF₄] não foi um catalisador eficiente na transesterificação dos triglicerídeos.

O etanol é renovável e os catalisadores LIs [HMim][HSO₄] e [DBU][Ac] podem ser recuperados e reutilizados.

As reações de transesterificação geraram ésteres etílicos como produtos principais em todos os tempos de reação avaliados. Estes mesmo produtos foram quantificados por CG e RMN ¹H. Foi possível obter rendimentos próximos a 100 %.

A catálise ácida promovida pelo [HMim][HSO₄] é vantajosa pois promoveu um rendimento tão alto quanto a básica promovida pelo [DBU][Ac] que gerou sabão e que, com frequência, torna o processo inviável ou traz perdas econômicas devido a adição de etapas subsequentes para a purificação do produto final.

Os resultados mostraram que a reação com o catalisador ácido [HMim][HSO₄], é um processo interessante e viável com potencial para substituir catalisadores comuns, tanto na reação de transesterificação estudada nesta dissertação, como em reações de transesterificação de outros materiais.

Mediante o exposto, a proposta da tecnologia de fluido supercrítico em combinação com líquidos iônicos apresenta ser uma metodologia promissora para produzir ésteres etílicos usando óleo de soja virgem e principalmente óleo de soja usado

e rejeito de óleo comestível como matéria prima. Esta técnica corrobora com os princípios da química verde e apresenta potencial para aplicação industrial porém, mais estudos são necessários para otimizar o processo a grande escala.

5. REFERÊNCIAS

ALEGRÍA, A. et al. Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160–161, n. 0, p. 743-756, 11// 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003725> >.

ALEXANDRE PEREZ UMPIERRE; MACHADO, F. Valorização do Glicerol. 2010. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/revista/020/direto-do-laboratorio-20.htm> >. Acesso em: 10 março.

ANIKEEV, V. I.; YAKOVLEVA, E. Y. Biodiesel synthesis from vegetable oils with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 77, n. 0, p. 100-102, 5// 2013. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684461300079X> >.

ANVAR, S. et al. New Pyridinium-Based Ionic Liquid as an Excellent Solvent–Catalyst System for the One-Pot Three-Component Synthesis of 2,3-Disubstituted Quinolines. **ACS Combinatorial Science**, v. 16, n. 3, p. 93-100, 2014/03/10 2014. ISSN 2156-8952. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/co400144b> >. Acesso em: 2014/05/06.

BARRETO, R. C.; CANUTO, S. **Fluídos Supercríticos. Introdução e Questionamento Geral**. Universidade de São Paulo, p.44. 2007

BICCHI, C. et al. Direct resistively heated column gas chromatography (Ultrafast module-GC) for high-speed analysis of essential oils of differing complexities. **Journal of Chromatography A**, v. 1024, n. 1–2, p. 195-207, 1/23/ 2004. ISSN 0021-9673. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967303018673> >.

BOSMANN, A. et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2494-2495, 2001. ISSN 1359-7345. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B108411A> >.

BRAUN, S.; KALINOWSKI, H.-O.; BERGER, S. **100 and More Basic NMR Experiments - A Practical Course**. Weinheim (Federal Republic of Germany): VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. 418 ISBN 3-527-29091-5.

BRUCE, P. Y. **Organic Chemistry**. 4. Prentice Hall, 2003. ISBN ISBN-10: 0131407481 ISBN-13: 978-0131407480.

BRUSAMARELO, C. Z. et al. Kinetics of lipase-catalyzed synthesis of soybean fatty acid ethyl esters in pressurized propane. **Journal of Biotechnology**, v. 147, n. 2, p. 108-115, 5/17/ 2010. ISSN 0168-1656. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165610001598> >.

CHAVANNE, C. G. **Procédé de transformation d'huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants**. Belgica 1937.

CHEN, S.-Y. et al. Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, n. 0, p. 344-356, 4/27/ 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313006942> >.

CHO, H.-J. et al. Synthesis of glycerol carbonate from ethylene carbonate and glycerol using immobilized ionic liquid catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 679-683, 9/25/ 2010. ISSN 1226-086X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X10002133> >.

CHOUDHURY, H. A.; SRIVASTAVA, P.; MOHOLKAR, V. S. Single-step ultrasonic synthesis of biodiesel from crude *Jatropha curcas* oil. **AIChE Journal**, p. n/a-n/a, 2014. ISSN 1547-5905. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.14371> >.

CHUNG, C. W. Y.; TOY, P. H. **Tetrahedron: Asymmetry**, v. 15, p. 387, 2004.

COSTA NETO, P. R. et al. Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 12, p. 1111-1114, 2004/12/01 2004. ISSN 0003-021X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-004-1026-0> >.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, p. 776-792, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300021&nrm=iso >.

DE CASTRO, R. E. N.; MUNIZ, E. C. **Reciclagem Química de Poli (tereftalato de etileno), PET, Pós-Consumo Utilizando Etanol em Condições Supercríticas**. 2004. 63 (Mestrado). Química, Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

DEGIRMENBASI, N.; BOZ, N.; KALYON, D. M. Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150–151, n. 0, p. 147-156, 5/5/ 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313007583> >.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923-927, 4// 2009. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890408004950> >.

DEMIRBAŞ, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 17, p. 2349-2356, 11// 2002. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890401001704> >.

_____. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 13, p. 2093-2109, 8// 2003. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890402002340> >.

DHARASKAR, S. A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Arabian Journal of Chemistry**, n. 0, 2013. ISSN 1878-5352. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213003328> >.

DOS SANTOS, W. L. et al. **Produção não Catalítica de Biodiesel Etilico em Meio Supercrítico Contínuo Com e Sem Cossolvente**. 2009. 73 (Mestrado). Engenharia de Processos, Tiradentes

DUAN, Z.; GU, Y.; DENG, Y. Neutral ionic liquid [BMIm]BF₄ promoted highly selective esterification of tertiary alcohols by acetic anhydride. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1-2, p. 70-75, 3/1/ 2006. ISSN 1381-1169. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116905007326> >.

DUPONT, J. et al. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. **Organic Syntheses**, v. 10;

79;, p. 184;

236;, 2002, 2004. ISSN 2333-3553 (online);

0078-6209 (print);. Disponível em: < <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=V79P0236> >.

DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667-3691, Oct 2002. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000178548800016 >.

E FRANCISCO, W. D. C. Metanol. 2009. Disponível em: < <http://www.brasilecola.com/geografia/metanol.htm> >. Acesso em: september 02.

FACCIO, C. et al. **Estudo da Produção de Ésteres Etilicos a Partir da Alcoólise de Óleos Vegetais**. 2004. 86, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

FELTES, M. M. C. et al. **An Overview of Enzyme-Catalyzed Reactions and Alternative Feedstock for Biodiesel Production**. 2011. Disponível em: < <https://www.intechopen.com/books/export/citation/EndNote/alternative-fuel/an-overview-of-enzyme-catalyzed-reactions-and-alternative-feedstock-for-biodiesel-production> >.

FERREIRA, S. L. et al. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, p. 539-545, 2008. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000300015&nrm=iso >.

FISCHER, T. et al. Diels-Alder Reactions in Room Temperature Ionic Liquids. **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 4, p. 793-796, 1998. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02415-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02415-0) >.

FRADE, R. F.; AFONSO, C. A. Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview. **Human & Experimental Toxicology**, v. 29, n. 12, p. 1038-1054, December 1, 2010 2010. Disponível em: < <http://het.sagepub.com/content/29/12/1038.abstract> >.

FRANCISCO, W. D. C. E. Proálcool. p. O Proálcool foi criado como uma iniciativa do governo do Brasil para enfrentar a crise mundial do Petróleo e incentivar a produção de álcool combustível., 2011. Disponível em: < <http://www.brasilecola.com/brasil/proalcool.htm> >. Acesso em: 24 Feb.

FRANCO, P. F. Glicerina como matéria-prima para microorganismos. 2011. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-materia-prima-microorganismos-061211.htm> >. Acesso em: 10 março.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 34, p. 1042-1050, 2011. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000600022&nrm=iso >.

FREEMANTLE, M. **An Introduction to Ionic Liquids**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. 281 ISBN 978-1-84755-161-0.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, // 2001. ISSN 1389-1723. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389172301802887> >.

GADE, S. M. et al. Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a catalyst. **Catalysis Communications**, v. 27, n. 0, p. 184-188, 10/5/ 2012. ISSN 1566-7367. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736712002713> >.

GALINSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STEPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p. 5567-5580, 2006. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016> >.

GELBARD, G. et al. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995/10/01 1995. ISSN 0003-021X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF02540998> >.

GHOREISHI, S. M.; MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 76, n. 0, p. 24-31, 4// 2013. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844613000375> >.

GORDON, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, n. 1–2, p. 101-117, 12/20/ 2001. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X01008341> >.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 49, n. 2, p. 286-292, 6// 2009. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844609000059> >.

GUNSTONE, F. D. **The Chemistry of Oils and Fats - Sources, Composition, Properties and Uses**. CRC Press LLC, 2004. 288 ISBN 0-8493-2373-8.

HAGIWARA, H. et al. Immobilization of Pd(OAc)₂ in Ionic Liquid on Silica: Application to Sustainable Mizoroki–Heck Reaction. **Organic Letters**, v. 6, n. 14, p. 2325-2328, 2004/07/01 2004. ISSN 1523-7060. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ol049343i> >. Acesso em: 2014/04/09.

HAIPOUR, A. R.; KHAZDOOZ, L.; RUOHO, A. E. Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free conditions. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 89-96, 1// 2008. ISSN 1566-7367. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707001860> >.

HAIPOUR, A. R.; RAFIEE, F. Brønsted acidic ionic liquid ([Hmim][HSO₄]) as a green, efficient and reusable catalyst for the tetrahydropyranlation of alcohols. **Iranian Journal of Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 23-26, 03/01 2012. ISSN 2252-0236. Disponível em: < http://ijc.iaush.ac.ir/article_4896_788.html >.

HAN, M. et al. Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 7, p. 2308-2310, 4// 2009. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852408008900> >.

HANNAY, J. B.; HOGARTH, J. On the Solubility of Solids in Gases. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 29, p. 324-326, 1879. ISSN 03701662. Disponível em: < <http://www.jstor.org/stable/113777> >.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v. 86, n. 3, p. 442-447, 2// 2007. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236106002985> >.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a. Brasil: Bookman, 2009. 1055 ISBN 978-85-7780-460-3.

IRFAN, M.; NADEEM, M.; SYED, Q. Ethanol production from agricultural wastes using *Saccharomyces cerevisiae*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 45, p. 457-465, 2014. ISSN 1517-8382. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-83822014000200012&nrm=iso >.

- J. EARLE, M. et al. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2097-2098, 1998. ISSN 1359-7345. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/A805599H> >.
- JI, L.; QIAN, C.; CHEN, X.-Z. Lewis basic ionic liquid as an efficient and facile catalyst for acetylation of alcohols, phenols, and amines under solvent-free conditions. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 3, p. 369-374, 2013/03/01 2013. ISSN 0026-9247. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-012-0820-7> >.
- KAMIMURA, A. et al. Direct conversion of polyamides to [small omega]-hydroxyalkanoic acid derivatives by using supercritical MeOH. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2055-2061, 2011. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C1GC15172J> >.
- KESKIN, S. et al. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 1, p. 150-180, 11// 2007. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844607002033> >.
- KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: standards and other methods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006/10/01 2006. ISSN 0003-021X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-006-5033-y> >.
- KONINGSVELD, R.; STOCKMAYER, W. H.; NIES, E. **Polymer Phase Diagrams: a textbook**. United States: Oxford University Press, 2001. ISBN 0198556357 (Hardback) 0198556349 (Paperback).
- KOTADIA, D.; SONI, S. Sulfonic acid functionalized solid acid: an alternative eco-friendly approach for transesterification of non-edible oils with high free fatty acids. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 144, n. 11, p. 1735-1741, 2013/11/01 2013. ISSN 0026-9247. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-013-1041-4> >.
- KOTARSKA, K.; ŚWIERCZYŃSKA, A.; DZIEMIANOWICZ, W. Study on the decomposition of lignocellulosic biomass and subjecting it to alcoholic fermentation: Study on the decomposition of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 75, n. 0, p. 389-394, 3// 2015. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114006454> >.
- KRUKONIS, V. **Supercritical Fluids: Their Proliferation in the Pharma Industry**. European Pharmaceutical Contractor (EPC), 1998. Disponível em: < <http://www.phasex4scf.com/supercritical-fluids-applications/> >.
- LABSYNTH. Ficha de Informações de Segurança De Produtos Químicos - Álcool Metílico. 2009. Disponível em: < <http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPOs/FISPO-%20Alcool%20Metilico.pdf> >. Acesso em: 04 março.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p. 500-518, 7// 2010. ISSN 0734-9750.

Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000388> >.
Acesso em: 2010/8//.

LEE, K.-T.; FOGLIA, T.; CHANG, K.-S. Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 191-195, 2002/02/01 2002. ISSN 0003-021X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-002-0457-y> >.

LI, D. et al. 1-Methylimidazolium hydrogen sulfate catalyzed convenient synthesis of 2,5-dimethyl-N-substituted pyrroles under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1144-1148, 9// 2013. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713000461> >.

LI, J. et al. Ethanol production from xylan-removed sugarcane bagasse using low loading of commercial cellulase. **Bioresource Technology**, v. 163, n. 0, p. 390-394, 7// 2014. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414006531> >.

LI, P.-H. et al. Ionic liquid supported on magnetic nanoparticles as highly efficient and recyclable catalyst for the synthesis of β -keto enol ethers. **Catalysis Communications**, v. 46, n. 0, p. 118-122, 2/10/ 2014. ISSN 1566-7367. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736713004548> >.

LI, Y. et al. Ring-opening of N-Tosyl Aziridines with Hydroxyl Compounds Catalyzed by Acidic Ionic Liquid. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 27, n. 8, p. 1558-1562, 2009. ISSN 1614-7065. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.200990263> >.

LIANG, X. Novel acidic ionic liquid polymer for biodiesel synthesis from waste oils. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, n. 0, p. 206-210, 3/30/ 2013. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X13000732> >.

LIANG, X.; XIAO, H.; QI, C. Efficient procedure for biodiesel synthesis from waste oils using novel solid acidic ionic liquid polymer as catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 110, n. 0, p. 109-113, 6// 2013. ISSN 0378-3820. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382012004493> >.

LIU, Y. et al. Biodiesel synthesis and conformation of lipase from Burkholderia cepacia in room temperature ionic liquids and organic solvents. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10414-10418, 11// 2011. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241101162X> >.

MADRAS, G.; KOLLURU, C.; KUMAR, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**, v. 83, n. 14-15, p. 2029-2033, 10// 2004. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236104001115> >.

MARJANOVIĆ, A. V. et al. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 665-671, 3// 2010. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109004384> >.

MARKOČIČ, E. et al. In Vitro Degradation of Poly(d,l-lactide-co-glycolide) Foams Processed with Supercritical Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 7, p. 2114-2119, 2015/02/25 2015. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie504579y> >.

MARTINS, M. A. P. et al. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2015-2050, 2008/06/01 2008. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr078399y> >. Acesso em: 2015/01/05.

MARULANDA, V. F.; ANITESCU, G.; TAVLARIDES, L. L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 53-60, 7// 2010. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610001439> >.

MATSUMOTO, H. et al. Highly Conductive Room Temperature Molten Salts Based on Small Trimethylalkylammonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 8, p. 922-923, 2000.

MAUL, A. A. Fluidos Supercríticos - Situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, 2015. Disponível em: < <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio11/fluidos.pdf> >. Acesso em: 06 março.

MELONI, D. et al. Transesterification of soybean oil on guanidine base-functionalized SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3-4, p. 505-514, 2/22/ 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310005709> >.

MILINSK, M. C. et al. Influência do Método de Esterificação na Quantificação de Ácidos Graxos em Óleo de Oliva. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32, p. 139-150, 2011. Disponível em: < <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/8349> >.

MILLER, K.; PHILLIPS, T. **Cientista Espera Obter Água das Rochas de Marte a Partir de CO₂** 2013.

MUPPANENI, T. et al. Optimization of biodiesel production from palm oil under supercritical ethanol conditions using hexane as co-solvent: A response surface methodology approach. **Fuel**, v. 107, n. 0, p. 633-640, 5// 2013. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112009441> >.

NAN, Y. et al. Production of biodiesel from microalgae oil (*Chlorella protothecoides*) by non-catalytic transesterification in supercritical methanol and ethanol: Process optimization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 97, n. 0, p. 174-182, 2// 2015. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684461400268X> >.

NUNES, C. S. et al. PET depolymerisation in supercritical ethanol catalysed by [Bmim][BF₄]. **RSC Advances**, v. 4, n. 39, p. 20308-20316, 2014. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA00262H> >.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182–183, n. 0, p. 419-437, 5/31/ 2002. ISSN 1381-1169. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116901004654> >.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 373, n. 1–2, p. 1-56, 1/31/ 2010. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09007030> >.

OLKIEWICZ, M. et al. Biodiesel production from sewage sludge lipids catalysed by Brønsted acidic ionic liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 738-746, 2016/02/01/ 2016. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315301132> >.

ONG, L. K. et al. Transesterification of leather tanning waste to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 75, n. 0, p. 11-20, 3// 2013. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844612003890> >.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia - Tradução da 4ª Edição Norte-Americana**. 4ª. Brasil: Cengage Learning, 2010. 700 ISBN 13:978-0-495-11478-9.

PETROBRAS. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico 2014. Disponível em: < <http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/3b33fe8043a79941b531bfec2d0136c/fispq-auto-alcool-alcool-etilico-hidratado-combustivel.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=3b33fe8043a79941b531bfec2d0136c> >. Acesso em: 24 Feb.

PIKKARAINEN, A. L. Systematic approach to the profiling analysis of illicit amphetamine. **Forensic Science International**, v. 82, n. 2, p. 141-152, 9/30/ 1996. ISSN 0379-0738. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0379073896019962> >.

QIU, T. et al. The synthesis of biodiesel from coconut oil using novel Brønsted acidic ionic liquid as green catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 71-78, 2016/07/15/ 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716303497> >.

QUESADA-MEDINA, J.; OLIVARES-CARRILLO, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 1, p. 56-63, 2// 2011. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610004547> >.

RAMOS, L. P. et al. **Técnicas de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual de Química. PubliSBQ. 3: 385-405 p. 2011.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Parâmetros Físico-Químicos do Óleo de Milho in natura e Sob Aquecimento Calculado Pelo Programa Proteus RMN H1. **Publicatio UEPG - Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias** v. 12, n. 02, p. 31-36, 2006. Disponível em: < <http://www.revistas2.uepg.br/index.php/exatas/article/viewFile/867/750> >. Acesso em: 26 fev 2015.

ROSSET, I. G. et al. Catalytic ethanolysis of soybean oil with immobilized lipase from *Candida antarctica* and ¹H NMR and GC quantification of the ethyl esters (biodiesel) produced. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 136-142, 1/29/ 2011. ISSN 0926-860X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X10007532> >.

SADEGHINEZHAD, E. et al. **Sustainability and environmental impact of ethanol as a biofuel**. *Reviews in Chemical Engineering*. 30: 51 p. 2014.

SAKA, S. C. S. G. Application of supercritical fluids to post-petrochemistry. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 42, n. 1, p. 13, 1// 2001. ISSN 0140-6701. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140670101801764> >.

SALERNO, A.; PASCUAL, C. D. Bio-based polymers, supercritical fluids and tissue engineering. **Process Biochemistry**, n. 0, ISSN 1359-5113. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511315000999> >.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2-13, 11/15/ 2012. ISSN 0920-5861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586112003446> >.

SANTOS JR, O. O. et al. A novel response surface methodology optimization of base-catalyzed soybean oil methanolysis. **Fuel**, v. 113, n. 0, p. 580-585, 11// 2013. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236113005383> >.

SANTOS JÚNIOR, O. O. et al. Efficiencies of acid and base-catalyzed methylation of vegetable oils by ambient mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 1764-1771, 2013. ISSN 0103-5053. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532013001100008&nrm=iso >.

SARCA, V. D.; LAALI, K. K. Triflic acid-promoted transacylation and deacylation reactions in ionic liquid solvents. **Green Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 245-248, 2004. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B400113C> >.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998. ISSN 0103-5053. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50531998000300002&nrm=iso >.

SCIASCERA, L. et al. Expanding the potential of chiral chromatography for high-throughput screening of large compound libraries by means of sub-2µm Whelk-O 1 stationary phase in supercritical fluid conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 1383, n. 0, p. 160-

168, 2/27/ 2015. ISSN 0021-9673. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967315001053> >.

SHATERIAN, H. R.; AZIZI, K. Acidic ionic liquids catalyzed one-pot, pseudo five-component, and diastereoselective synthesis of highly functionalized piperidine derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 180, n. 0, p. 187-191, 4// 2013. ISSN 0167-7322. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732213000317> >.

SHIBATA, M. et al. Depolymerization of poly(butylene terephthalate) using high-temperature and high-pressure methanol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 14, p. 3228-3233, 2000. ISSN 1097-4628. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20000929\)77:14<3228::AID-APP260>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20000929)77:14<3228::AID-APP260>3.0.CO;2-G) >.

SHIMIZU, T. et al. Preparation of mesoporous silica supported cobalt catalysts using supercritical fluids for Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, n. 0, p. 64-68, 3// 2015. ISSN 0263-8762. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876215000131> >.

SILVA, G. P. D. et al. 1,3-propanodiol: produção, aplicações e potencial biotecnológico. **Química Nova**, v. 37, p. 527-534, 2014. ISSN 0100-4042. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000300023&nrm=iso >.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, G. B. **Química Orgânica**. sétima. Rio de Janeiro: 2002. 474

SUSTENTÁVEL, C. D. N. U. S. D. Desenvolvimento Sustentável. 2012. Disponível em: <
http://www.rio20.gov.br/sobre_a_rio_mais_20/desenvolvimento-sustentavel.html >. Acesso em: fevereiro 27.

SWAPINIL A., D. Ionic Liquids (A Review): The Green Solvents for Petroleum and Hydrocarbon Industries. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 2, n. 8, p. 80-85, August, 2012. ISSN 2231-606X. Disponível em: < www.isca.in >.

TAMATAKALLU O. SHRUNGESH KUMAR; MAHADEVAN, K. M. Green synthesis of 2,3,4,9-tetrahydro-1H-carbazoles/

2,3-dimethylindoles catalyzed by [bmim (BF₄)] ionic

liquid in methanol. **Organic Communications**, v. 6, n. 1, p. 31-40, 2013. ISSN 1307-6175. Disponível em: < <http://www.acgpubs.org/OC/2013/Volume%206/Issue%201/4-OC-1206-264.pdf> >.

TAN, K. T. et al. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 53, n. 1-3, p. 82-87, 6// 2010. ISSN 0896-8446. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610000367> >.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 5, p. 2452-2456, 6// 2011. ISSN 1364-0321. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111000542> >.

VASCONCELOS, Y. Glicerina, resíduo bem-vindo do biodiesel e as pesquisas em destaque. 2012. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm> >. Acesso em: 10 março.

VELEZ, A. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. **Fuel**, v. 97, n. 0, p. 703-709, 7// 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001470> >.

VIEITEZ, I. et al. Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 558-563, 2009/01/22 2008. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ef800640t> >. Acesso em: 2014/04/07.

_____. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. **Renewable Energy**, v. 35, n. 9, p. 1976-1981, 9// 2010. ISSN 0960-1481. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148110000443> >.

VIEITEZ, I. et al. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 265-270, 4// 2011. ISSN 0896-8446. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610003967> >.

VIEITEZ, I. et al. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol–Water Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2805-2809, 2008/07/01 2008. ISSN 0887-0624. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ef800175e> >. Acesso em: 2014/08/29.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras - Identificação e Quantificação**. 2ª. Maringá: 2012. 122 ISBN 978-85-7628-405-5.

VISENTAINER, J. V.; JÚNIOR, O. D. O. S. **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras**. 1ª. Editora da Universidade Estadual de Maringá, 2013. 94 ISBN 978-857-628-521-2.

WANG, R. Development of biodiesel fuel. **Taiyangneng Xuebao**, v. 9, n. 4, p. 434-436, 1988. ISSN 0254-0096.

WANG, Y.; ZHI, H.; LUO, J. A facile and efficient protocol for esterification and acetalization in a PEG1000-D(A)IL/toluene thermoregulated catalyst–media combined systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, n. 0, p. 46-52, 11/15/ 2013. ISSN 1381-1169. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116913002756> >.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 283-287, 2//

2004. ISSN 0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403002025>>.

WEN, C. et al. Upgrading of Bio-oil in Supercritical Ethanol: Using Furfural and Acetic Acid as Model Compounds. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 3934-3952, 2013. ISSN 19302126. Disponível em: <
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=89393517&lang=pt-br&site=ehost-live>>.

YING, A.-G. et al. Aza-Michael addition of aliphatic or aromatic amines to α,β -unsaturated compounds catalyzed by a DBU-derived ionic liquid under solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 14, p. 1653-1657, 4/8/ 2009. ISSN 0040-4039. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004040390900183X>>.

ZANG, H. et al. Ionic liquid under ultrasonic irradiation towards a facile synthesis of pyrazolone derivatives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 68-72, 1// 2011. ISSN 1350-4177. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417710001422>>.

ZHANG, C. et al. Determination of Solid Products From the De-Polymerization of Poly(trimethylene terephthalate) in Supercritical Methanol. **Journal of Chromatography A**, v. 1055, 2004. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967304015390#>>.

ZHANG, Q.; HUA, Y. Effects of [HMIM]HSO₄ and [OMIM]HSO₄ on the electrodeposition of zinc from sulfate electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1185-1192, 2009/08/01 2009. ISSN 0021-891X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-009-9783-8>>.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresour Technol**, v. 89, n. 1, p. 1-16, 8// 2003. ISSN 0960-8524. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852403000403>>.

ZHAO, J. et al. Development of a Highly Active Electrocatalyst via Ultrafine Pd Nanoparticles Dispersed on Pristine Graphene. **Langmuir**, v. 31, n. 8, p. 2576-2583, 2015/03/03 2015. ISSN 0743-7463. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1021/la5049425>>

ANEXOS

1. Síntese dos líquidos iônicos utilizados nas reações de transesterificação via fluido supercrítico

a) Síntese de Tetrafluorborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio, [Bmim][BF₄]

Antes de sintetizar o [Bmim][BF₄] foi necessário preparar o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e para isso foram utilizados um balão de 100 mL de três bocas de fundo redondo, equipado com um banho de óleo para aquecimento, um adaptador de entrada de gás N₂, um termômetro interno, um agitador interno e um condensador de refluxo. O frasco foi purgado com gás N₂ e carregado com 5 g (0,06 mol) de N-metilimidazol destilado, 5 mL de acetonitrilo (CH₃CN) e 7,22 g (0,78 mol) de 1-clorobutano, a uma temperatura interna de 75-80 °C, aquecido sob refluxo durante 48 h e arrefecido até a temperatura ambiente. O material volátil foi removido da solução amarela resultante sob pressão reduzida. O óleo amarelo claro remanescente foi redissolvido em acetonitrilo seco (8,1 mL) e adicionado gota a gota (por meio de uma cânula de 30 mL) em uma solução bem agitada de acetato de etila seco e cristal de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio colocada em um frasco de 100 mL, de três bocas de fundo redondo, equipado com um adaptador para entrada de N₂ e um agitador mecânico suspenso. O sal de imidazólio começou a cristalizar, exotermicamente, quase imediatamente. Após ter sido completada a adição da solução de acetonitrilo, o balão foi arrefecido a -30 °C durante 2 h. A solução sobrenadante foi removida por meio de filtração com auxílio de uma cânula de filtro e o sólido branco resultante foi seco sob pressão reduzida (0,1 bar) a 30 °C durante 6 h para obter 9,33 g (89 %) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [Bmim][Cl] com um ponto de fusão (pf) de 66-67 °C.

Para sintetizar o [Bmim][BF₄], um frasco de 100 mL, de fundo redondo foi carregado com 5 g (0,028 mol) de pó fino de [Bmim][Cl] e 3,6 g (0,028 mol) de tetrafluorborato de potássio e 10 mL de água destilada. O sistema foi agitado à temperatura ambiente durante 2 h obtendo-se uma mistura heterogênea sendo que a água foi removida sob pressão reduzida (0,1 bar) a 80 °C até peso constante. Na sequência, 6 mL de diclorometano e 1,88 g de sulfato de magnésio anidro foram adicionados à suspensão remanescente. Após 1 h, a suspensão foi filtrada e o material volátil foi removido sob pressão reduzida (0,1 bar) a -30 °C durante 2 h para produzir 5,65 g (0,025 mol, 91%) de tetrafluorborato de 1-buti-3-metilimidazólio, na forma de um óleo incolor, de alta viscosidade e com pf de -74 °C (Dupont, Consorti *et al.*, 2002, 2004).

b) Síntese de Hidrogenossulfato de metilimidazólio, [HMim][HSO₄]

Para sintetizar o [HMim][HSO₄] foi preparada uma solução de 1-metilimidazol (1,59 mL, 20 mmol) em acetonitrilo (5 mL) e mantida a temperatura de 0 °C, sob agitação. Sobre esta foi adicionado, gota a gota, ácido sulfúrico concentrado (1,03 mL, 20 mmol). A reação foi mantida sob agitação, por 1 h a temperatura de 0°C, e por mais 2 h a temperatura ambiente. Ao término do tempo reacional, o líquido iônico obtido foi lavado repetidamente com éter etílico (3 x 5 mL), para remover os resíduos não iônicos e, em seguida, mantido sob pressão reduzida (4 mbar) a temperatura ambiente por 24 h. O hidrogenossulfato de metilimidazólio foi obtido na forma de um óleo incolor, de alta viscosidade com alto grau de pureza, não sendo necessárias purificações posteriores (Hajipour, Khazdooz *et al.*, 2008).

c) Síntese de Acetato de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, [DBU][Ac]

Em um frasco de três bocas de 50 mL foi adicionado 6 mmol de DBU. Então foram adicionados; 6mmol de ácido acético, gota a gota em temperatura menor ou igual a 5 °C

em banho de gelo. Depois da adição por gotejamento, o banho foi removido e a mistura reacional foi agitada durante 24 h em temperatura ambiente. o resíduo oleoso foi seco em pressão reduzida a 60 °C por 24 h para obter o [DBU][Ac] como um líquido viscoso amarelado (Ying, Liu *et al.*, 2009).