



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

JAMILE SANTOS SERRA

OBTENÇÃO DE ACETINAS A PARTIR DA GLICERINA  
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS  
COMO CATALISADORES

**PEI**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

**SALVADOR**  
**2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**JAMILE SANTOS SERRA**

**OBTENÇÃO DE ACETINAS A PARTIR DA GLICERINA  
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COMO  
CATALISADORES**

Salvador  
2017

**JAMILE SANTOS SERRA**

**OBTENÇÃO DE ACETINAS A PARTIR DA GLICERINA  
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS COMO  
CATALISADORES**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Industrial da UFBA – Escola Politécnica, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientador: Miguel Iglesias  
Co - Orientadora: Iuliana Cota

Salvador  
2017

Modelo de ficha catalográfica fornecido pelo Sistema Universitário de Bibliotecas da UFBA  
para ser confeccionada pelo autor

SERRA, JAMILE SANTOS

Obtenção de acetinas a partir da glicerina utilizando líquidos iônicos  
próticos como catalisadores / JAMILE SANTOS SERRA. -

- Salvador, 2017.

98 f. : il

Orientador: Miguel Iglesias.

Coorientador: Iuliana Cota.

Dissertação (Mestrado - Engenharia Industrial) -- Universidade  
Federal da Bahia, PEI, 2017.

1. Líquidos iônicos próticos. 2. Glicerina. Biodiesel. 3. Acetinas.  
4. Catálise. I. Universidade Federal da Bahia.  
II. Iglesias, Miguel. III. Título.

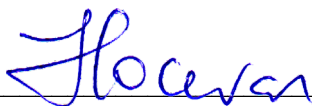
**JAMILE SANTOS SERRA**

**OBTENÇÃO DE ACETINAS A PARTIR DA GLICERINA  
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS PRÁTICOS COM O  
CATALISADORES**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós - graduação em Engenharia Industrial da UFBA – Escola Politécnica, com requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

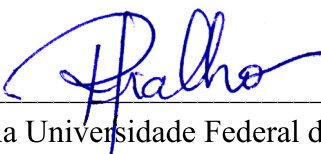
Aprovada em:

Luciano Sergio Hocevar \_\_\_\_\_



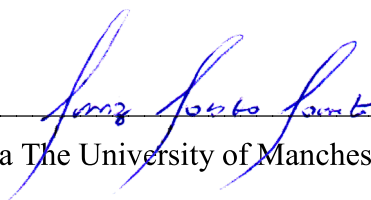
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia  
Salvador, Bahia  
Faculdade Integrada da Bahia

Rosana Lopes Lima Fialho \_\_\_\_\_



Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Salvador, Bahia  
Universidade Federal da Bahia

Luiz Carlos Lobato dos Santos \_\_\_\_\_



Doutor em Engenharia Química pela The University of Manchester, UOM, Inglaterra  
Salvador, Bahia  
Universidade Federal da Bahia

## **DEDICATÓRIA**

Especialmente ao meu amado irmão Tiago Serra, que hoje já não se encontra entre nós. Eu posso ouvir daqui os seus aplausos!

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, minha base inabalável, que verdadeiramente acreditaram e torceram por mim: Delzuita Serra e José Marcos Serra.

Aos companheiros de laboratório do Grupo LIP, em especial a equipe Triacetina, pela síntese dos LIPs e total dedicação durante as atividades.

A amiga de mestrado, Flávia Passos, que compartilhou comigo todos os momentos de angústia e também de felicidades nessa jornada.

Ao amigo motivador, Antonio Lyrio, que me apoio nas dificuldades com boa vontade e discernimento.

Ao Professor Miguel Iglesias e a pesquisadora Iuliana Cota, pela orientação, comprometimento e pela confiança em mim depositada.

Ao Programa de Pós – Graduação em Engenharia Industrial da UFBA, pelo aprimoramento profissional.

Ao Laboratório de Energia (LEN) por ter cedido o aparato experimental necessários para a realização do trabalho.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFG, pelo apoio na realização das ressonâncias magnéticas para a comprovação LIPs estudados.

A CAPES pela bolsa concedida durante a realização do mestrado.

Obrigada a todos pela oportunidade de crescimento, aprimoramento pessoal e profissional.

SERRA, J. S. **Obtenção de acetinas a partir da glicerina utilizando líquidos iônicos próticos como catalisadores**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

## RESUMO

Com o desenvolvimento da indústria de biodiesel, existe a possibilidade de utilizar a glicerina, o subproduto de sua produção, evitando os altos custos de armazenamento. As acetinas são os derivados importantes da glicerina que tem muitas aplicações industriais. As técnicas convencionais para a produção desses compostos utilizam como catalisadores, ácidos minerais que prejudicam os equipamentos do processo, provocando corrosão. A metodologia utilizada neste trabalho consistiu em aplicar os Líquidos Iônicos Próticos (LIPs) agrupados por acidez/basicidade como catalisadores na reação de esterificação da glicerina, na temperatura de 80 °C, e os reagentes na estequiometria glicerina/ ácido acético (1:8). Em seguida, na verificação da influência da temperatura na atividade catalítica, com sua variação em  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ . Os LIP's utilizados como catalisadores foram: 2- HEACi, 2- HDEACi, 2- HEABu, 2- HEAF, 2- HEAFt e 2- HEAPr. Os resultados mostraram uma tendência no aumento do desempenho catalítico quando se aumenta o pH para a categoria dos LIPs básicos e que o LIP ácido que apresentou acidez moderada pH = 5,34 teve uma conversão satisfatória ( 81,8%) quando comparada ao catalisador convencional  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( 92,4%). Variando – se a temperatura verificou-se que seu aumento promove o aumento do desempenho catalítico. Foi comprovada a síntese de acetinas através da espectroscopia de ( $^1\text{H}$ ) RMN. Concluiu-se que o uso dos líquidos iônicos próticos como catalisadores aumentam o desempenho da produção de acetinas e apresentam uma alternativa para destino da glicerina.

**Palavras-chave:** Líquidos iônicos próticos. Glicerina. Biodiesel. Acetinas. Catálise.



SERRA, J. S. **Obtenção de acetinas a partir da glicerina utilizando líquidos iônicos próticos como catalisadores**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

### ABSTRACT

With the rapid development of the biodiesel industry, there is the possibility of using glycerin, the byproduct of its production, avoiding the high storage costs. Acetines are the important derivatives of glycerin that has many industrial applications. Conventional techniques for the production of these compounds use as mineral acid catalysts that hinder process equipment, causing corrosion. The methodology used in this work initially consisted in applying the Protic ionic liquids (LIPs) grouped by acidity / basicity as catalysts in the esterification reaction of the glycerin, at temperature of 80 °C, and the reagents in glycerin / acetic acid stoichiometry (1: 8). Then, in the verification of the influence of temperature on the catalytic activity of the best performing LIPs, varying the temperature by  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ . The 7 LIPs tested as catalysts were: 2-HEACi, 2-HDEACi, 2-HDEABu, 2-HEABu, 2-HEAF, 2-HEAFt and 2-HEAPr. The results showed a tendency in the increase of the catalytic performance when the pH for the basic LIPs category was increased, and that the acidic LIP that presented moderate acidity (pH = 5.34) had a satisfactory conversion (81.8%) when compared to the conventional  $\text{H}_2\text{SO}_4$  catalyst (92.4%). By varying the temperature it was verified that its increase promotes the increase of the catalytic performance. Synthesis of acetines was demonstrated by ( $^1\text{H}$ ) NMR spectroscopy. It was concluded that the use of protic ionic liquids as catalysts increase the performance of acetin production and present an alternative for glycerin fate.

**Keywords:** Protic ionic liquids. Glycerol. Biodiesel. Acetines. Catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Reação de produção de Glicerina	19
<b>Figura 2</b>	Etapas da reação de esterificação da glicerina com ácido acético produzindo acetinas e sua reação global	23
<b>Figura 3</b>	Acetinas produzidas via transesterificação do EtOAc com glicerina na presença de catalisadores ácidos	29
<b>Figura 4</b>	Fórmula estrutural dos LIAs utilizados na reação	33
<b>Figura 5</b>	LIPs sintetizados	36
<b>Figura 6</b>	Montagem do aparato experimental para a reação de produção de acetinas	39
<b>Figura 7</b>	Planejamento experimental para a avaliação qualitativa e quantitativa	42
<b>Figura 8</b>	Estrutura tridimensional da triacetina	58

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b>	Cinética de reação nas variando a temperatura e alimentação em 4 vezes a estequiometria de ácido acético	28
<b>Gráfico 2</b>	Rendimento de acetinas produzidas através de transesterificação de EtOAc	30
<b>Gráfico 3</b>	Cinética da produção de acetinas através da transesterificação de EtOAc com glicerina (10:1), catalisada por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 90°C	31
<b>Gráfico 4</b>	Curva de calibração para a titulação do ácido acético do meio reacional	46
<b>Gráfico 5</b>	Reta tangente acima do ponto de inflexão da curva de calibração	47
<b>Gráfico 6</b>	Reta tangente abaixo do ponto de inflexão da curva de calibração	47
<b>Gráfico 7</b>	Curva de inflexão	48
<b>Gráfico 8</b>	Gráfico do ponto de interseção entre as retas tangentes e a reta A	49
<b>Gráfico 9</b>	Espectro de RMN( <sup>1</sup> H) para a triacetina	57
<b>Gráfico 10</b>	Espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para a reação com o catalisador 2-HEACi a 80°C e 4 h	57
<b>Gráfico 11</b>	Espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para a monoacetina e diacetina	59
<b>Gráfico 12</b>	Determinação do tempo de equilíbrio de reação	60
<b>Gráfico 13</b>	Gráficos superpostos para a determinação do tempo de equilíbrio de reação	61
<b>Gráfico 14</b>	Avaliação qualitativa do desempenho dos LIPs	63
<b>Gráfico 15</b>	Desempenho quantitativo do catalisadores: 2- HEABu versus H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66
<b>Gráfico 16</b>	Desempenho quantitativo do LIPs básicos	69
<b>Gráfico 17</b>	Desempenho quantitativo do 2- HDEACi e 2 HEACi e seus respectivos erros	70
<b>Gráfico 18</b>	Desempenho quantitativo do 2- HDEACi e 2 HEAFt e seus respectivos erros	71
<b>Gráfico 19</b>	Desempenho quantitativo do 2- HEACi e 2 HEAFt e seus respectivos erros	72
<b>Gráfico 20</b>	Desempenho catalítico da reação Branco variando a temperatura de reação	74

<b>Gráfico 21</b>	Desempenho catalítico da reação 2- HEACi variando a temperatura de reação	75
<b>Gráfico 22</b>	Gráficos superpostos para reações a 60, 80, 100 °C do 2- HEACi e 100 °C para o Branco	76
<b>Gráfico 23</b>	Gráficos superpostos para reações a 60, 80, 100 °C do 2- HDEACi e 100 °C para o Branco	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas no Brasil	19
<b>Tabela 2</b>	Informações dos produtos químicos utilizados nos experimentos	35
<b>Tabela 3</b>	Determinação do tempo de equilíbrio em 6 h a 80 °C	40
<b>Tabela 4</b>	Catalisadores usados para avaliação de desempenho qualitativo	43
<b>Tabela 5</b>	LIPs agrupados por acidez/basicidade para a avaliação do desempenho a 80 °C e 4h	44
<b>Tabela 6</b>	Desempenho do 2- HEACi com a variação de temperatura	44
<b>Tabela 7</b>	Desempenho do 2- HDEACi com a variação de temperatura	45
<b>Tabela 8</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HEAF	51
<b>Tabela 9</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HEAPr	52
<b>Tabela 10</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HEACi	53
<b>Tabela 11</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HDEACi	53
<b>Tabela 12</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HDEABu	54
<b>Tabela 13</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o 2-HEABu	55
<b>Tabela 14</b>	Dados do espectro de RMN ( <sup>1</sup> H) para o LIP 2-HEAFt	55
<b>Tabela 15</b>	Reações direcionadas para a análise de RMN ( <sup>1</sup> H)	56
<b>Tabela 16</b>	Dados experimentais para a determinação do tempo de equilíbrio para 4 e 6 h	61
<b>Tabela 17</b>	Dados experimentais para a avaliação qualitativa dos LIPs	62
<b>Tabela 18</b>	Avaliação quantitativa dos LIPs por categoria a T= 80 °C e 4h	64
<b>Tabela 19</b>	Dados experimentais da avaliação quantitativa LIP ácido versus H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65
<b>Tabela 20</b>	Propriedades dos LIPs básicos e suas conversões	68
<b>Tabela 21</b>	Dados experimentais da avaliação quantitativa dos LIPs básicos	69
<b>Tabela 22</b>	pHs, sitio ativos e conversões dos catalisadores básicos	72

<b>Tabela 23</b>	Dados experimentais para as reações sem catalisador variando a temperatura	73
<b>Tabela 24</b>	Dados experimentais para o 2- HEACi variando a temperatura	75
<b>Tabela 25</b>	Dados experimentais para o 2- HDEACi variando a temperatura	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>2-HDEABu</b>	2-Hidróxi Dietanlamina Butirato
<b>2-HDEACi</b>	2-Hidróxi Dietanolamina Citrato
<b>2-HEABu</b>	2-Hidróxi Etanolamina Butirato
<b>2-HEACi</b>	2-Hidróxi Etanolamina Citrato
<b>2-HEAF</b>	2-Hidróxi Etanolamina Formiato
<b>2-HEAFt</b>	2-Hidróxi Etanolamina Ftalato
<b>2-HEAPr</b>	2-Hidróxi Etanolamina Propionato
<b>EtOAc</b>	Acetato de Etila
<b>GTA</b>	Triacetato de Glicerol
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>LIA</b>	Líquido Iônico Aprótico
<b>LIP</b>	Líquido Iônico Prótico
<b>PPTS</b>	Piridinium p - Toluenossulfonato
<b>PPTS</b>	Piridinium p – Toluenossulfonato
<b>PPC</b>	Sulfobetaína Propil Piridínio
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>TsOH</b>	Ácido p - Toluenossulfônico
<b>TPA</b>	Ácido Tungstofosfórico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	17
1.2	OBJETIVOS	22
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	22
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	22
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO 2: REFERENCIAL TEÓRICO</b>	23
2.1	A PRODUÇÃO DE ACETINAS	23
2.2	OS LÍQUIDOS IÔNICOS	25
2.3	CATALISADORES CONVENCIONAIS PARA A PRODUÇÃO DE ACETINAS	26
2.4	LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES	32
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS</b>	35
3.1	MATERIAS PARA A SÍNTESE DOS LIP'S E PRODUÇÃO DE ACETINAS	35
3.2	MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS LIPS	35
<b>3.2.1</b>	<b>Síntese dos LIPs</b>	35
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização dos LIPs através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</b>	39
3.3	METODOLOGIA DA REAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE ACETINAS	39
<b>3.3.1</b>	<b>Determinação do tempo de equilíbrio da reação</b>	40
<b>3.3.2</b>	<b>Planejamento experimental</b>	41
3.3.2.1	Avaliação qualitativa do desempenho catalítico dos LIPs	43
3.3.2.2	Avaliação quantitativa dos LIPs agrupados por acidez/basicidade	43
3.3.2.3	Influência da temperatura	44



3.3.2.4	Metodologia da quantificação dos produtos da reação	45
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>51</b>
4.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	51
<b>4.1.1</b>	<b>RMN (<sup>1</sup>H) dos LIPs</b>	<b>51</b>
<b>4.1.2</b>	<b>RMN (<sup>1</sup>H) dos produtos resultantes da reação</b>	<b>56</b>
4.2	DESEMPENHO CATALÍTICO DOS LIPs	60
<b>4.2.1</b>	<b>Determinação do tempo de equilíbrio da reação</b>	<b>60</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Avaliação qualitativa do desempenho catalítico dos LIPs</b>	<b>62</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Avaliação Quantitativa do desempenho dos LIPs agrupados por acidez/basicidade</b>	<b>64</b>
4.2.3.1	LIP ácido versus ácido sulfúrico	65
4.2.3.2	LIPs com pH básico	67
4.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	73
<b>5</b>	<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES</b>	<b>78</b>
5.1	TRABALHOS FUTUROS	79
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>80</b>
	<b>APÊNDICE A – Produção Científica</b>	<b>86</b>
	<b>APÊNDICE B – Espectroscopias</b>	<b>91</b>

Neste capítulo será abordada a introdução sobre o tema do trabalho e os objetivos gerais e específicos que o norteia.

## 1 INTRODUÇÃO

O século XX pode ser entendido, no que diz respeito à matriz energética, como o século do petróleo. A sociedade moderna habituou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima de origem fóssil, na forma de combustíveis.

A combustão proveniente deste tipo de combustível gera uma quantidade significativa de gases de efeito estufa, sendo os mais importantes o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ). Desde meados do século passado, a concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  vem se elevando e atingindo níveis assustadores (PETTERSSON; HARVEY, 2010), devido em parte à utilização crescente deste tipo de combustível. Acredita-se que seja este um dos fatores que contribuem às mudanças climáticas que o planeta vem sofrendo, e que têm manifestado fortes precedentes como alteração na intensidade e distribuição das chuvas, elevação do nível dos oceanos, e um crescente aumento na frequência e intensidade de fenômenos climáticos extremos (ESCOBAR et al., 2009). Além disso, os combustíveis fósseis enfrentam atualmente uma forte crise devida ao contínuo aumento na demanda e o preço do petróleo (ESCOBAR et al., 2009). Estes fatores alinhados têm impulsionado a busca pela substituição do uso desse tipo de combustíveis.

Neste cenário, surgem os biocombustíveis como uma das alternativas renováveis e limpas, para resolver a problemática do uso dos combustíveis de origem não renovável. Os biocombustíveis são gerados a partir dos mais variados tipos de matéria-prima, como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa de florestas, e outras fontes de matéria orgânica (NASS; PEREIRA; ELLIS, 2007). Eles podem ser utilizados tanto isolados quanto adicionados a combustíveis convencionais. Como exemplos têm-se o biodiesel que é comumente obtido a partir de sementes de plantas oleaginosas como soja, canola, algodão, girassol e mamona (DEMIRBAS, 2009).

Algumas das vantagens do uso do biodiesel vêm de fatores como possível mitigação das emissões de gases ou partículas que estes não apresentam em sua composição (enxofre e nitrogênio), portanto sua queima não emite óxidos de enxofre e de nitrogênio ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida (URQUIAGA; ALVES; BOODEY 2005). Além

disso, por terem origem vegetal estes contribuem para o ciclo do carbono na atmosfera. O plantio da biomassa utiliza o CO<sub>2</sub> que foi lançado pela queima do combustível pelas plantas, através do processo de fotossíntese, gerando em contrapartida o oxigênio. Ou seja, o CO<sub>2</sub> lançado na combustão é recapturado na fotossíntese pela biomassa completando o ciclo do carbono.

A grande vantagem do biodiesel em relação aos demais combustíveis advém da sua semelhança com o diesel em termos de viscosidade e poder calorífico, o que faz dele uma ótima alternativa a ser utilizado em motores sem nenhuma modificação no seu funcionamento (CASTELLANELLI et al., 2008).

O Brasil sem encontra entre os principais países produtores mundiais de biodiesel (Malásia, Indonésia, Argentina, Estados Unidos e Brasil) sendo eles os responsáveis por cerca de 80% desta produção (SOUZA et al, 2016). Além disto, apresenta condições reais para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de biomassa.

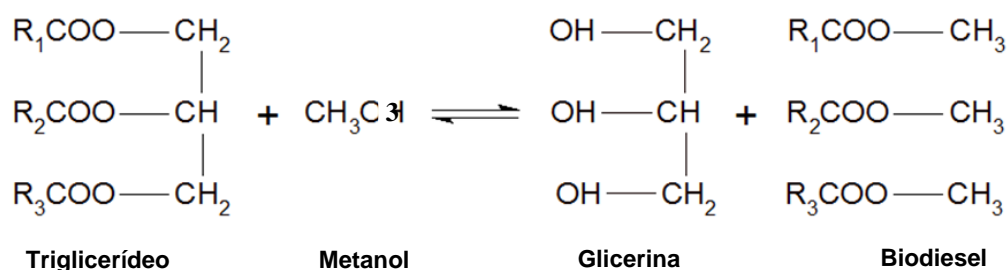
A grande produção de biodiesel traz como consequência o aumento do subproduto gerado, a glicerina, e para que o processo de produção de biodiesel possa ser considerado economicamente viável, deve ser dado um destino adequado à glicerina gerada, caso contrário este subproduto pode comprometer a viabilidade econômica de seu processo de produção. Para cada tonelada de biodiesel, são produzidos aproximadamente 100 kg de glicerina bruta (OLIVEIRA et al., 2013). O valor da produção de glicerina no Brasil tende a aumentar a partir da nova lei (nº 13.263) sancionada pela ex-presidente Dilma Rousseff. Desde 2004, medidas governamentais contribuíram ainda mais para a produção do grande excedente de glicerina gerada no país. Essas medidas fomentam a utilização do uso do biodiesel na matriz energética do Brasil, dentre elas destacam-se:

- a) Em 2004 o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que prevê a adição progressiva deste combustível ao diesel fóssil;
- b) Em 2008, o diesel consumido em todo o território nacional passou a conter obrigatoriamente 3% de biodiesel (B3);
- c) Em 2013 este percentual alcançou o patamar de 5% (B5);
- d) Atualmente esse percentual já se encontra em 7% e segundo nova lei (nº 13.263) sancionada pela ex-presidente Dilma Rousseff, este percentual passará para 8% até 2017; 9% até 2018; e 10% até 2019.

Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina gerado, além de superar o baixo custo da produção dos derivados do petróleo (POMPELLI et al., 2011).

O biodiesel é produzido por uma reação química de transesterificação do óleo com um álcool na presença de um catalisador básico homogêneo (KOH ou NaOH) (Figura 1). O processo de transesterificação produz ésteres e glicerina de baixa qualidade que precisa ser tratado e purificado antes de encaminhado para aplicações cosméticas, alimentares, farmacêuticas, etc.

**Figura 1** – Reação de produção de Glicerina



**Fonte:** elaborada pela autora.

O nome glicerina é normalmente utilizado para designar o subproduto direto da produção do biodiesel. Alguns autores definem glicerina como o subproduto da reação de esterificação de um triglicerídeo (Figura 1) e o glicerol é o composto químico principal que está contido na glicerina (OLIVEIRA et al., 2013). A Tabela 1 demonstra o resultado médio da composição química de 40 amostras de glicerina analisadas em território brasileiro.

**Tabela 1**– Principais componentes da glicerina produzida em 16 usinas no Brasil

Parâmetro	Média <sup>1</sup>	Mínimo	Máximo
Glicerol (%)	74,40	30,4	90,1
Umidade (%)	9,70	0,8	26,6
Lipídios Totais (%)	7,80	0	37,7
Cinzas (%)	5,30	2,3	12,1
Sódio (g.Kg <sup>-1</sup> )	20,8	6,1	28,2
Fósforo (mgKg <sup>-1</sup> )	54,1	17	2.111
Cálcio (mg.Kg <sup>-1</sup> )	36,2	0	153

1N= 41

**Fonte:** Adaptado de Oliveira e colaboradores (2013).

Outros autores afirmam que a glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3 - propanotriol (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Para efeito de padronização o presente trabalho utilizará o nome glicerina para se referir as reações de esterificação, pois o reagente utilizado no laboratório para as reações não possui 100 % de pureza para o glicerol.

A glicerina de formação do biodiesel é um grande incentivo para diminuir o estoque deste excedente e viabilizar sua produção. Portanto, é necessário direcionar estudos para a utilização deste subproduto.

Visando a utilização da glicerina, como matéria-prima para a produção de insumos na cadeia petroquímica (plásticos), as transformações químicas possíveis para a glicerina são:

- a) Oxidação da glicerina: A oxidação da glicerina pode produzir diversos compostos, a exemplo da 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA), utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros (CIRIMINNA et al., 2006);
- b) Acetais de glicerina: têm aplicações diversas, destacando-se o uso como aditivo para combustíveis (DELFORT et al., 2008; DUBOIS; DUQUENNE; HOLDERICH, 2006) surfactantes (PIASECKI et al., 1997), flavorizantes (CLIMENT; VELTY; CORMA, 2002) e solventes para uso em medicina (SARI; RAZZAK; TUCKER, 2004). Os acetais de glicerina têm potencial para mistura com combustíveis. Os derivados produzidos nas reações com formaldeído e acetona podem ser misturados à gasolina, melhorando as propriedades de queima (WESSENDORF, 1995). O acetal produzido na reação de glicerina com acetona foi também testado em misturas com biodiesel. Segundo Garcia e colaboradores (2008) os acetais melhoram parâmetros como ponto de fulgor e oxidação, satisfazendo os requisitos estabelecidos pelos combustíveis diesel e biodiesel pelas normas europeias e americanas :14214 e ASTM D6751;
- c) Éteres de glicerina: a eterificação da glicerina produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres de glicerina tenham inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes. A oligomerização da glicerina leva a éteres com potencial aplicação como surfactantes não iônicos de ampla aplicação em cosmética e na indústria alimentícia (BARRAULT; JEROME; POUILLOUX, 2005);

- d) Produtos de desidratação da glicerina: Segundo Mota e Pestana (2011) a desidratação da glicerina pode levar a formação da acroleína. Um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que por sua vez é utilizado na produção de polímeros super absorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, entre outros. A acroleína é também usada na produção da metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia;
- e) Polímeros da glicerina: Autores como Medeiros e Lago (2011) sugerem a polimerização da glicerina através de uma reação simples, que não necessita de reagente ou equipamento especial onde, em função das condições da reação, podem-se obter desde líquidos oligômeros até polímeros rígidos e reticulados;
- f) Ésteres de glicerina: As acetinas são mono, di e triacetatos de glicerol (denominação IUPAC). A monoacetina é um líquido higroscópico denso, vendido para uso em fabricação de explosivos, como agente gelatinizante e como solvente para tinturas. A diacetina é vendida em grau técnico para uso como lubrificante, agente amaciante e solvente. A triacetina é usada como plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros; seu segundo maior uso é como componente ligante para combustíveis sólidos de foguetes. Elas ainda são usadas como fixador de perfumes, na fabricação de cosméticos e fungicidas, além de estarem sendo testadas como aditivo a combustíveis, sobretudo o biodiesel, melhorando a sua viscosidade e a fluidez (DELGADO PUCHE, 2004; GARCIA et al., 2008). Entre as acetinas, a triacetina se destaca pela vasta aplicação industrial, podendo também ser utilizada como: plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009); componente principal na fabricação de biofilmes em substituição parcial de materiais plásticos não biodegradáveis (DAVANÇO; TANADA-PALMU; GROSSO, 2007; SOARES et al., 2014); aditivo de gasolina promovendo o aumento do seu grau de octanagem, onde recentemente foi comprovada a sua aplicação para melhorar as propriedades de frio e da viscosidade do biodiesel (DELGADO PUCHE, 2004; GARCIA et al., 2008).

Dentre as alternativas citadas acima, as acetinas possuem uma vasta aplicação no mercado, contribuindo para o direcionamento do subproduto da reação de biodiesel. A expectativa é que teremos um grande volume de glicerina oriunda da produção de biodiesel, tanto no Brasil, como no mundo e será uma fonte abundante para a síntese de acetinas.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial do uso de líquidos iônicos próticos (LIPs) como catalisadores da reação de esterificação da glicerina, para a formação de acetinas, um produto com valor agregado e aplicabilidade.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Análise do caráter catalítico dos LIPs na produção de acetinas através da reação de esterificação da glicerina com ácido acético.
- Verificação do efeito do pH dos LIPs na atividade catalítica.
- Verificação do efeito da temperatura na esterificação da glicerina catalisada pelos LIPs estudados.

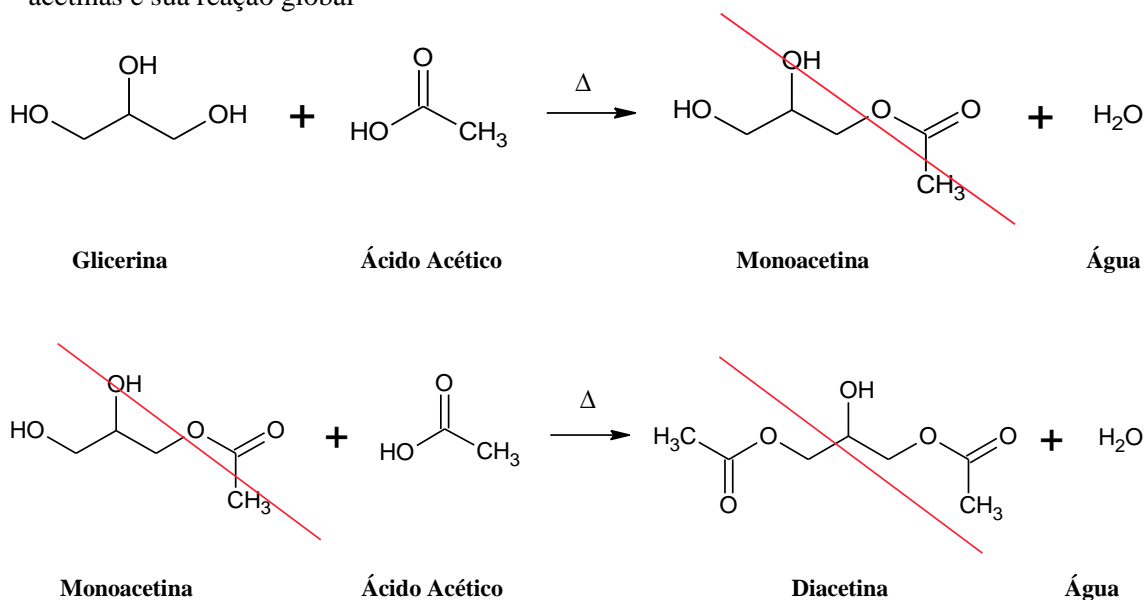
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica da reação de esterificação da glicerina com ácido acético e os diferentes tipos de catalisadores utilizados.

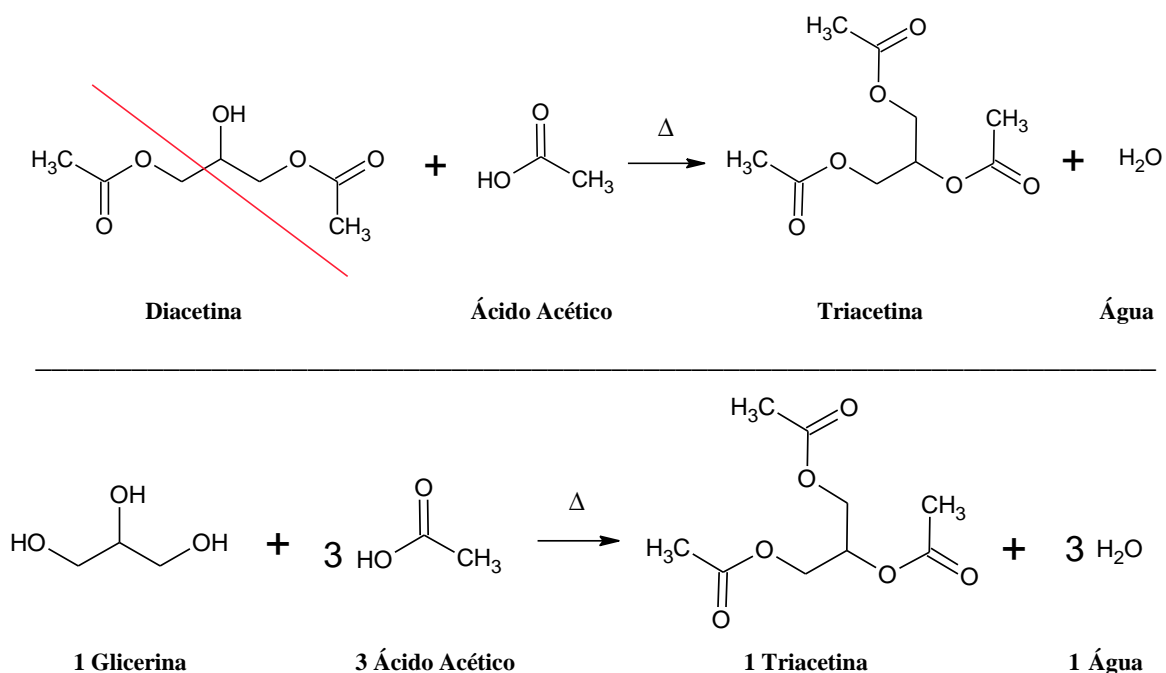
### 2.1 A PRODUÇÃO DE ACETINAS

As acetinas são os produtos gerados a partir das etapas da reação de esterificação da glicerina com o ácido acético (Figura 2) em presença de um catalisador, normalmente ácido. Também conhecidas como: mono, di e triacetatos de glicerol. A reação requer uma série de três passos de esterificação, cada um produzindo uma molécula de água como subproduto, estando a monoacetina e a diacetina como intermediários. A triacetina é o produto final da reação de formação das acetinas e tem sua produção dificultada em função das três reações em série que são particularmente desfavoráveis a sua formação.

Figura 2 – Etapas da reação de esterificação da glicerina com ácido acético produzindo acetinas e sua reação global







**Fonte:** elaborada pela autora.

As principais desvantagens do processo de obtenção de acetinas por esterificação da glicerina é o baixo rendimento e o uso de catalisadores ácidos. A utilização de catalisadores ácidos fortes como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tem como consequência a corrosão nos equipamentos, o que aumenta o custo do processo produtivo e impede a viabilidade econômica deste processo. Além disso, a recuperação destes catalisadores no final do processo é difícil. Estes fatos são analisados em seguida.

- **Baixo Rendimento**

As etapas da reação da glicerina com o ácido acético para obter as acetinas estão mostradas na Figura 2.

A reação quando ocorre na ausência de catalisadores forma uma proporção maior dos produtos intermediários em relação à triacetina. Além disso, existe um maior rendimento dos produtos obtidos, com a utilização de catalisador em relação à reação sem catalisador (LIAO et al., 2009).

- **Corrosão**

Normalmente, na síntese de acetinas é usado um catalisador homogêneo de natureza ácida forte. O uso de catalisadores cuja acidez é elevada promove o ataque químico nas superfícies metálicas dos equipamentos usados no processo de produção, diminuindo sua vida útil.

- **Dificuldades de separação do catalisador**

Normalmente, a reação de produção de acetinas é feita através de uma catálise homogênea, onde os produtos e reagentes encontram-se na mesma fase. O principal problema da catálise homogênea é a recuperação do catalisador. Os processos industriais dependem da capacidade de desenvolver catalisadores que permitam serem reutilizados sem que isto implique em uma diminuição da reatividade e da seletividade.

Uma possível solução seria a escolha de catalisadores que aumentassem o rendimento da reação de esterificação (MOTA; PESTANA, 2011). Autores como Li e colaboradores (2009) afirmam que a utilização de líquidos iônicos como catalisadores apresentam diversas vantagens, tais como: aumento do rendimento de produtos acetinas, produção mais seletiva à triacetina e a reutilização dos catalisadores com pouca perda de eficiência. Além disso, estudos apontam que os líquidos iônicos têm propriedades que atenuam a corrosão devido a uma acidez/basicidade moderada (SANTOS, 2014).

## 2.2 OS LÍQUIDOS IÔNICOS

Tendo em vista a busca por alternativas de uso para o excesso da glicerina e a solução para os problemas apresentados na produção de acetinas, inserem-se nesse contexto os líquidos iônicos próticos (LIPs) para atuarem como catalisadores, oferecendo vantagens que os catalisadores tradicionais não possuem. Muito do que tem sido feito no campo da catálise homogênea está voltado para o desenvolvimento de novos catalisadores, seu modo de separação dos produtos formados e a capacidade de reciclá-lo (GAMA; GIL; LACHTER, 2010; RIBEIRO; SOUZA, VHA et al 2016; ROMERO, 2008).

Os líquidos iônicos são sais orgânicos não voláteis (o que impede a dispersão por evaporação) e apresentam propriedades muito atrativas tais como: alta estabilidade térmica,

baixa pressão de vapor e muitos deles possuem baixo impacto ambiental (IGLESIAS et al., 2010).

Além disso, existe a possibilidade de mudança nas suas propriedades através da modificação de seus cátions e ânions. Estudos mostram muitas aplicações como agentes seletivos de separação (SHAMSI; DANIELSON, 2007); agentes de catálise (LIU; JONSSON; JIANG, 2005); aplicações farmacêuticas (HOUGH et al., 2007); Química Fina (CIENIECKA et al., 2007), removedores de vernizes de pinturas (Pacheco, 2010), componentes nos sensores eletroquímicos (FRANZOI et al., 2011) e aplicações em membranas eletrolíticas (SANTOS et al., 2015).

Os líquidos iônicos podem ser classificados em duas categorias principais: líquidos iônicos próticos (LIPs) (CHIAPPE et al., 2016; DU; TIAN, 2006; GREAVES et al., 2006; IGLESIAS et al., 2010; MARKUSSON et al., 2007; MARTINELLI et al., 2007; NODA et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2010; OLIVARES et al., 2012; SIMONS et al., 2016; TIGELAAR et al., 2006; WU et al., 2007; ZHAO; LIAO; ZHANG., 2007); e os líquidos iônicos apróticos (LIAs) (ÁLVAREZ et al., 2010; RANTWIJK; SHELDON; LAU, 2007; REBELO et al., 2005). A diferença entre essas duas categorias é o seu método de síntese e a sua estrutura química.

Os LIPs têm demonstrado um menor impacto ambiental e uma toxicidade insignificante (PERIC et al., 2011; ZHAO; LIAO; ZHANG, 2007). Devido a essas vantagens, o presente trabalho baseia-se na sua potencial aplicação como catalisadores para a síntese de acetinas. Este processo pode ser uma alternativa para a utilização da glicerina resultante da formação do biodiesel para obter um produto de valor agregado e aplicabilidade, diminuindo desvantagens econômicas e impactos ambientais.

## 2.3 CATALISADORES CONVENCIONAIS PARA A PRODUÇÃO DE ACETINAS

Autores como Atkins e Jones (2001) definem os catalisadores como substâncias que aceleram a velocidade das reações alterando o seu mecanismo sem sofrerem alteração permanente, isto é, durante a reação eles não são consumidos. Os catalisadores permitem que a reação tome um caminho alternativo, que exige menor energia de ativação, fazendo com que a reação se processe mais rapidamente.

Autores como Galan e colaboradores (2009) consideram o excesso de um dos reagentes uma espécie de catalisador e tem seu fundamento baseado no princípio de Le

Chatelier onde uma maior quantidade de um dos reagentes desloca o equilíbrio da reação para a formação de produtos.

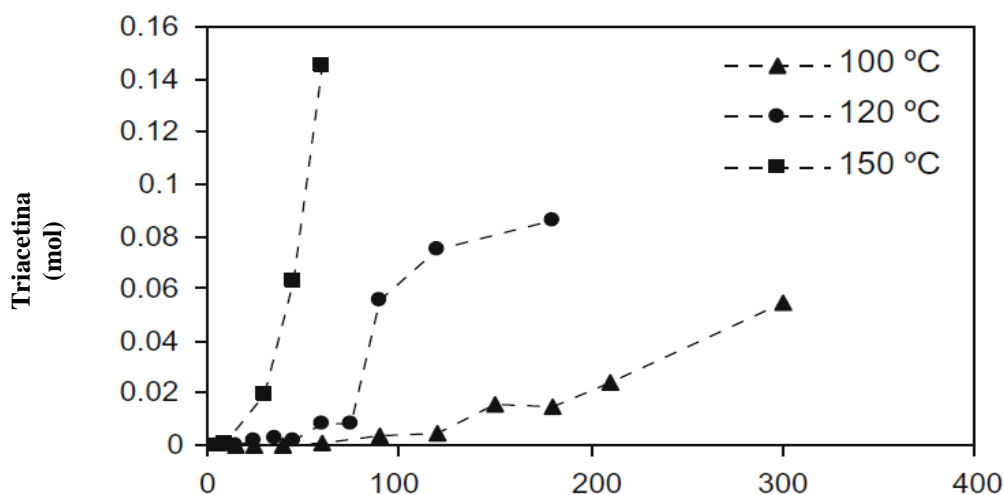
Embora uma vertente da literatura defina excesso de reagentes uma espécie de catalisador, o presente trabalho fundamenta-se na definição dos autores Atkins e Jones (2001), que especifica o catalisador aquele que não participa da reação levando em consideração a influência do excesso de um dos reagentes. A seguir uma revisão da literatura sobre catalisadores e a utilização do excesso do reagente ácido acético, usados para melhorar o desempenho das reações para produção de acetinas.

Em seu trabalho, Galan e colaboradores (2009) consideram a influência do excesso do ácido acético na reação de esterificação da glicerina avaliada a 120 °C e 4 h. Na mistura estequiométrica (1:3), um grande número de produtos secundários foi obtido, no entanto quando a quantidade de ácido acético aumentou, os produtos secundários diminuíram. Aumentado a estequiometria do ácido acético em até 4 e em seguida 6 vezes o seu valor requerido (1:12; 1:18), os resultados são semelhantes em relação ao desaparecimento de produtos secundários. Os autores concluíram que a estequiometria ótima para o excesso de ácido acético é de até 4 vezes o seu valor requerido, pois a partir disso não há melhoria notada na conversão.

Ainda em seu trabalho, Galan e colaboradores (2009) verificaram a influência da temperatura no rendimento da reação com excesso de ácido acético. Os testes preliminares demonstraram a inexequibilidade da reação quando a temperatura é mantida a 35 °C durante 4 h, ou seja, nenhum avanço considerável foi observado.

Em seguida, as temperaturas 100, 120 e 150 °C foram avaliadas (Gráfico 1) utilizando o excesso de 4 vezes a estequiometria do ácido acético.

Gráfico 1 – Cinética de reação nas variando a temperatura e alimentação em 4 vezes a estequiometria de ácido acético



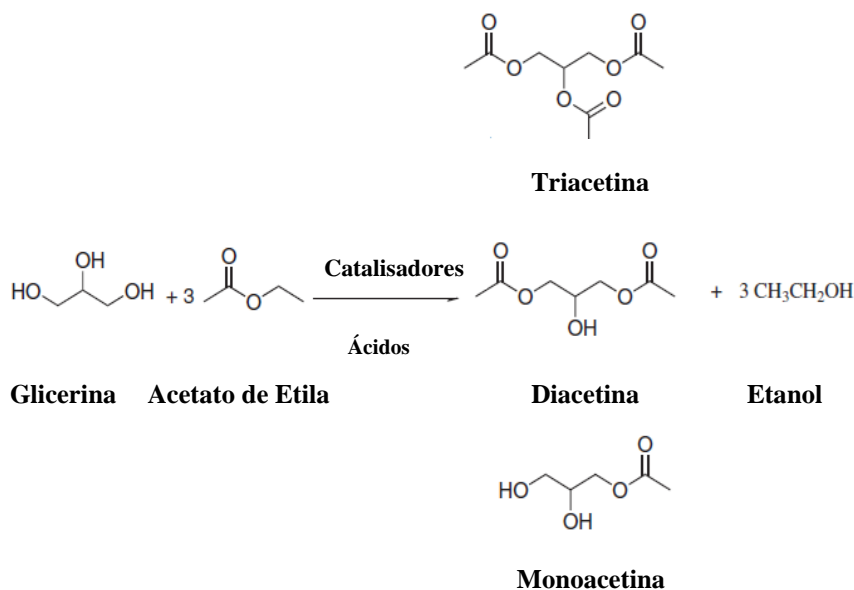
Fonte: Galan e colaboradores (2009).

Foi observada uma grande influência da temperatura na cinética da reação e na conversão. Como podemos observar no Gráfico 1, o aumento da temperatura causa um aumento na conversão de glicerina no produto da terceira etapa da reação triacetina.

Mufrodi, Sutijan e Budiman (2012) concluíram com a síntese de acetinas, a partir da glicerina e o ácido acético, catalisado pelo ácido sulfúrico obtêm-se bons resultados nas seguintes condições: proporção molar de catalisador entre 1,5 – 3,0% de glicerina, intervalo de temperatura de 100 – 120 °C e tempo de reação 90 min. O rendimento alcançado foi de 89%. Constataram também que a o rendimento aumenta com o aumento da temperatura e o equilíbrio da reação nestas condições: 100°C, catalisador 1,5% de glicerina é alcançado após 60 min de reação.

Meirelles e Pereira (2013) chamam atenção para a importância da descoberta de novos catalisadores para a produção de acetinas, uma vez que os catalisadores convencionais, apesar de serem amplamente utilizados no processo de esterificação, apresentam desvantagens ambientais e econômicas. Seu trabalho descreve a produção de acetinas através da transesterificação de acetato de etila (EtOAc) com glicerina utilizando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido p-toluenossulfônico (TsOH) ou piridinium p - toluenossulfonato (PPTS) como catalisadores homogêneos, segundo esquema representado na Figura 3.

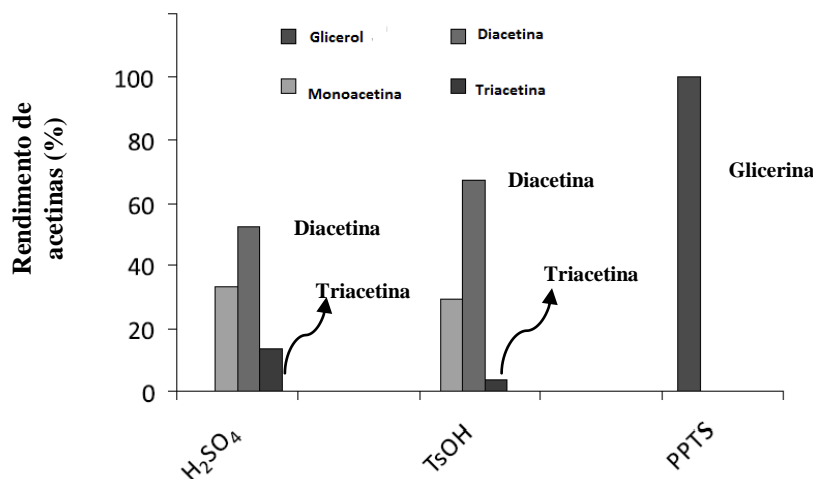
Figura 3 – Acetinas produzidas via transesterificação do EtOAc com glicerina na presença de catalisadores ácidos



**Fonte:** Adaptada de Meirelles e Pereira (2013).

Os resultados mostraram que a proporção molar de 1:10 glicerina / EtOAc, sob forte agitação magnética, usando 0,1mol equivalente de catalisador homogêneo na temperatura entre 20 à 22 °C, permitiu uma fluidez adequada no meio reacional, com uma fase de produtos a ser observado após 3 h de reação. Por outro lado, a utilização de uma estequiometria de 1:3 glicerina / EtOAc produziu um meio extremamente viscoso de uma quantidade considerável de glicerina que não reagiu, resultando numa conversão de 20%. A partir dos resultados do estudo, a formação de acetinas foi investigada usando uma proporção de (1:10) glicerina / EtOAc, à temperatura ambiente, durante 2 à 4 h, usando 0,1mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TsOH, PPTS (Meirelles e Pereira (2013)) conforme Gráfico 2 .

Gráfico 2 – Rendimento de acetinas produzidas através de transesterificação de EtOAc

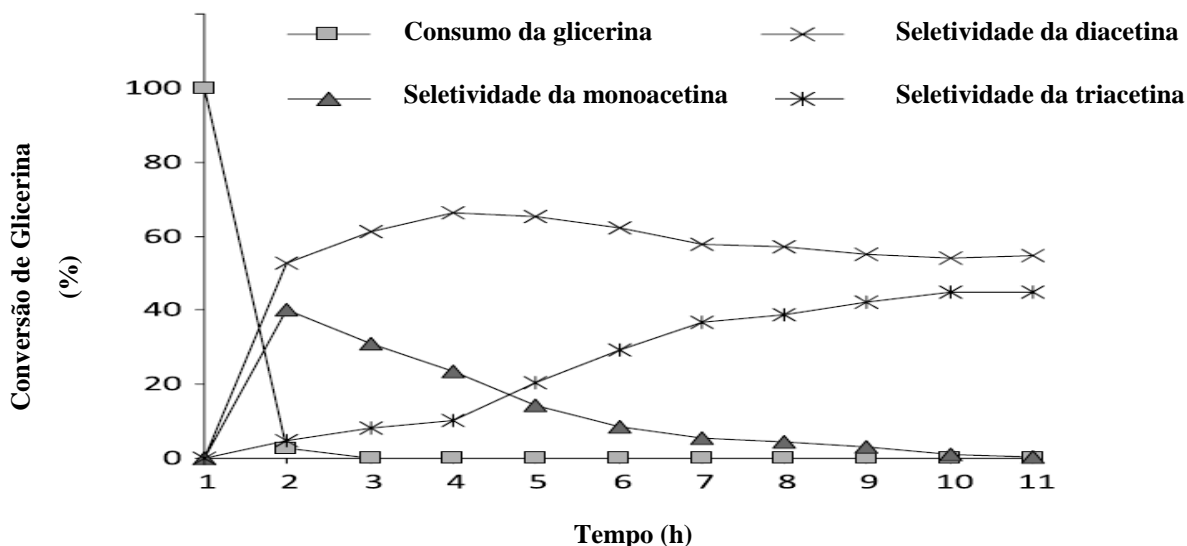


**Fonte:** Adaptada de Meirelles e Pereira (2013).

Nestas condições a utilização de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e TsOH levou a uma conversão total do glicerina e a formação de uma mistura de acetinas. O catalisador PPTS não foi ativo. É sabido que a influência da força do ácido é um fator determinante da velocidade da reação. Assim, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pKa = -2) produziu uma maior concentração de triacetina em comparação com o TsOH (pKa = 2) e o PPTS (pKa = 5,5) que é um ácido orgânico muito fraco não reativo. Logo a utilização de ácidos fortes conduz a uma maior concentração de íons H<sup>+</sup> que por sua vez favorece a reação, aumentando o rendimento da reação, a taxa global em equilíbrio e consequentemente, a formação de acetinas.

Meirelles e Pereira (2013) também demonstraram a cinética de transformação da glicerina e distribuição do produto para a reação de transesterificação catalisada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gráfico 3).

Gráfico 3 – Cinética da produção de acetinas através da transesterificação de EtOAc com glicerina (10:1), catalisada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 90°C



Fonte: Meirelles e Pereira (2013).

O Gráfico 3 demonstra que o consumo total de glicerina ocorreu dentro de 2 h e o equilíbrio diacetina-triacetina foi alcançado em 9 h de reação com uma conversão de 55% e 45% respectivamente.

Ainda segundo Meirelles e Pereira (2013) em geral as reações de transesterificação catalisadas por ácido são mais lentas do que as reações de esterificação e talvez por esta razão, acetinas foram produzidas quase exclusivamente por meio de esterificação de glicerina com ácido acético e/ou anidrido acético usando catalisadores (GONÇALVES et al., 2008; MORALES et al., 2011; SILVA; GONÇALVES; MOTA 2010).

Autores como Huang e colaboradores (2014) testaram uma série de catalisadores homogêneos como o sulfobetaina propil piridínio (PPC), ácido tungstofosfórico (TPA), e ácido acético (HOAc). Estes foram sintetizados e usados para a acetilação catalítica da glicerina. Tiveram suas propriedades ácidas caracterizadas por RMN e seus efeitos tais como a temperatura da reação investigados. Uma alta conversão da glicerina em acetinas foi obtida, com uma seletividade de triacetina entre 86-99%.

No trabalho de Lacerda e colaboradores (2015) as acetinas foram sintetizada utilizando glicerina e ácido acético como reagentes e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador. Os resultados mostraram que para as condições da reação: 120 °C, 120 min e a proporção glicerina/ ácido



acético de (1:6) foram alcançadas uma alta conversão de acetinas e uma seletividade de triacetina de 66,4%.

## 2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES

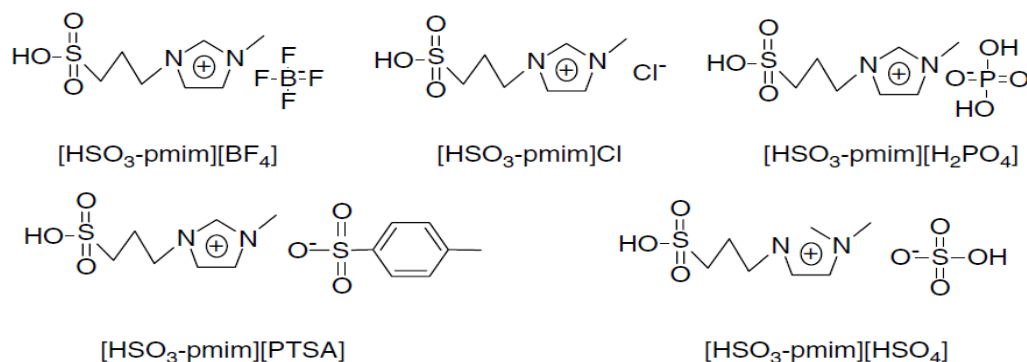
A aplicação de LIs em processos catalíticos está sendo estudada por muitos grupos de pesquisa (ADAMS et al., 1998; LI et al., 2009; LIU, 2013; QUIN, 2012; WILKE, 2002; WELTON, 2004; ZHAO et al., 2002;) devido a suas vantagens, como excelente estabilidade térmica e química, pressão de vapor desprezível e muitos deles possuem baixo impacto ambiental (PERIC et al., 2011).

A substituição de catalisadores tradicionais por LI significa uma importante tentativa de reduzir as desvantagens apresentadas neste capítulo. Nos últimos anos, LIs tem sido objeto de considerável interesse no contexto da síntese verde devido a sua ampla aceitação como meios alternativos de reação.

Alguns autores realizaram a reação de esterificação de Fisher com a categoria dos líquidos iônicos apróticos para reações de síntese de acetinas, a partir da glicerina e ácido acético. Embora não existam na literatura testes realizados pela outra categoria de LI, os LIPs, bons resultados foram obtidos através dos LIAs. Uma breve revisão é mostrada abaixo apenas com LIAs, pois ainda não existe na literatura a aplicação da categoria dos LIPs como catalisadores dessa reação.

Li e colaboradores (2009) utilizaram LIAs para a reação de esterificação de glicerina. As condições ótimas determinadas neste trabalho foram: glicerina / ácido acético (1:8), a quantidade de catalisador 10,5 % do total de peso do reagente (glicerina), tempo de reação 6 h e a temperatura reacional 80-90 °C. As estruturas dos LIAs utilizadas na reação estão mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Fórmula estrutural dos LIAs utilizados na reação



Fonte: Li e colaboradores (2009).

Quando  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$  foi usado como catalisador, o rendimento de GTA (triacetato de glicerina) foi de 96,3%, superior ao do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  onde o rendimento foi de 95%. Isto provavelmente ocorre porque o triacetato de glicerina não se dissolve em  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$  uma vez produzido, portanto o progresso da reação é facilitado. Os líquidos  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{PTSA}]$  e  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{BF}_4]$  obtiveram rendimentos maiores quando comparada a reação sem catalisador adicional. O autor deduz também que os cátions têm uma influência importante na atividade catalítica, seu desempenho foi claramente diferente nas reações. O líquido que apresentou melhor resultado foi o  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4]$ , isto ocorre provavelmente devido à intensidade da força ácida do LIA, pois já é conhecido que a atividade catalítica de um ácido fraco é mais pobre do que a de um ácido forte.

A fim de comparar os desempenhos catalíticos das LIAs a reação foi realizada a uma temperatura de 120° C. Os resultados demonstram que o aumento de temperatura favoreceu a atividade catalítica de outros catalisadores diferentes do primeiro experimento. O melhor resultado foi obtido com o catalisador  $[\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{PTSA}]$ , que forneceu uma conversão de 97,5 %, o que demonstra que a temperatura tem influência na atividade dos catalisadores.

Alguns trabalhos relacionados à LIAs foram patenteados, ressaltando a relevância do tema em estudo.

Quin (2012) sintetizou as acetinas por esterificação da glicerina com ácido acético, na presença de solvente e o LI imidazole como catalisador na proporção de massa (1: 3), temperatura variando entre 100-150 °C e tempo de reação de 3-4 h. Em um reator foi realizada a reação de esterificação e o produto dessa reação foi acrescentando a uma nova reação de alcilação no vácuo de 20-50 KPa. Em seguida, foi feita destilação para separar o

ácido acético e o excesso de solvente da mistura do LI e glicerina. O catalisador foi separado e reciclado. A vantagem da reação que utiliza o LIA imidazole como catalisador é que ele não corrói os dispositivos e tubulações, eliminando os efeitos colaterais causados pelo catalisador ácido forte, tais como a oxidação, carbonização e polimerização, além de alcançar um rendimento em torno de 99%.

Liu (2013) patenteou a produção de acetinas através da utilização do LI sal de alquil amônio quaternário como catalisador. A glicerina foi colocada para reagir com ácido acético na proporção (1:3), durante 4 h no intervalo de temperatura 50 -140 °C. O autor concluiu que o catalisador tem um bom efeito catalítico e pode ser reciclado.

Os trabalhos relacionados aos LIs citados anteriormente se referem à categoria dos LIA como catalisadores. Alguns deles embora tenham resultados semelhantes e / ou superiores a catalisadores convencionais como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentam desvantagens, tais como: disponibilidade comercial limitada, baixa biodegradabilidade, difícil síntese e preços elevados.

Os LIPs seriam uma alternativa para a substituição desses catalisadores, pois eles apresentam vantagens como síntese fácil, baixos custos de fabricação e alta biodegradabilidade, característica esta que promove a diminuição do impacto ambiental.

O presente trabalho baseia-se na utilização dos catalisadores LIPs na reação de esterificação da glicerina com ácido acético. A via de obtenção de acetinas utilizando LIPs como catalisadores é um desafio, pois não existe na literatura trabalhos com essa categoria. A possibilidade de desenhar os LIPs, escolhendo a estrutura do cátion ou do ânion para que cumpram os requisitos de uma determinada aplicação catalítica também representa uma boa razão para trabalhar nessa promissora linha de química verde voltada para a o campo da catálise.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, apresentam-se os materiais e métodos que foram utilizados nas sínteses dos Líquidos Iônicos Próticos (LIPs), reação de esterificação da glicerina e as titulações das amostras para a obtenção dos resultados que serão discutidos.

### 3.1 MATERIAS PARA A SÍNTESE DOS LIPs E PRODUÇÃO DE ACETINAS

As informações dos produtos químicos utilizados na síntese dos LIPs, produção e titulação de acetinas, estão indicadas na Tabela 2. Os reagentes foram usados sem purificação prévia, sendo conservados em ambiente seco e temperatura controlada.

Tabela 2 – Informações dos produtos químicos utilizados nos experimentos

Componente	Pureza (% peso seco)	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	CAS
Ácido Propiônico	95,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	74,08	65-85-0
Ácido Ftálico	93,2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	166,14	88-99-3
Ácido Cítrico	99,5	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COOH) <sub>3</sub>	192,13	77-92-9
Ácido Adípico	99,8	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (COOH) <sub>2</sub>	146,14	124-04-9
Ácido Butírico	99,8	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	88,11	107-92-6
Ácido Fórmico	98,5	HCOOH	46,02	64-18-6
Ácido Acético	100	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	64-19-7
Hidróxido de Sódio	98	Na(OH)	40,00	1310-73-2
Monoetanolamina	99	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH)NH <sub>2</sub>	61,08	141-43-5
Glicerol P.A	99,5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,09	56-81-5
Dietanolamina	98	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	105,14	111-42-2

**Fonte:** elaborada pela autora.

### 3.2 MÉTODOS UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS LIPs

A seguir, serão apresentadas as metodologias dos experimentos realizados: síntese dos LIPs baseado pelo trabalho apresentada por Alvarez et al., (2010), e a reação de esterificação da glicerina com o ácido acético baseado em Li et al., (2009). A titulação das amostras para quantificação dos produtos da reação foi feita baseada no método da gravimetria.

#### 3.2.1 Síntese dos LIPs

A sínteses dos LIPs foram feitas através do grupo de pesquisa LIP, com o apoio do LEN (Laboratório de Energia) da Universidade Federal da Bahia. A preparação dos LIPs é

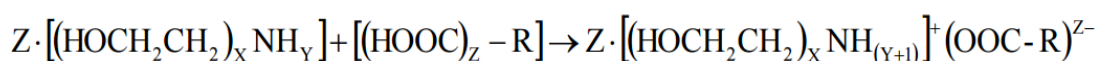
uma reação de neutralização das bases com ácidos de Brönsted, produzindo os sais de Brönsted. A Figura 5 representa as fotos dos LIPs: 2- HDEACi , 2- HEACi, 2- HEAF, 2- HEAPr, 2- HEABu, 2- HDEABu e 2- HEAFt LIPs prontos após serem sintetizados e purificados.

Figura 5 – LIPs sintetizados



**Fonte:** elaborada pela autora.

A reação geral para a formação do LIP está representada abaixo:



Onde:

X = Número de substituições de grupo etanol no composto amina.

Y = Número de prótons no composto amina, donde X+Y = 3.

Z = Número de grupos carboxilas no ácido.

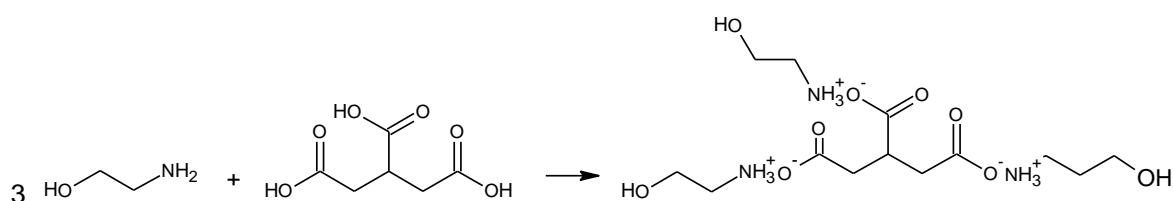
R = Estrutura residual do ácido orgânico.

Essas reações representam um ácido de Brönsted reagindo com uma base dando como produto final um sal de Brönsted, que é o líquido iônico prótico. Os LIPs sintetizados estão representados nas reações balanceadas abaixo. As suas estruturas demonstram o número de sítios ativos (cada par de cargas: elétrons e prótons), que cada líquido iônico possui. O sítio ativo é local onde as reações químicas ocorrem, e sua função está relacionada ao desempenho catalítico de cada LIP.

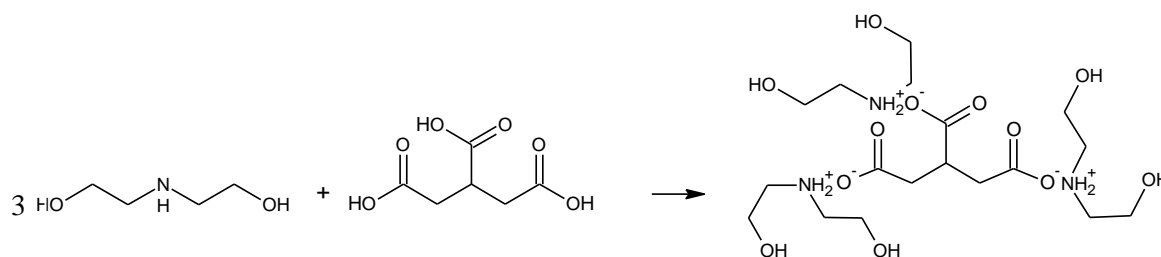
# CAPÍTULO 3

A temperatura da reação foi controlada em torno de 50 - 60 °C com o auxílio de um termômetro, sob agitação magnética média (800 rpm) e imerso num banho Maria de uma mistura água e glicerina, de forma a ajudar no controle de temperatura. Após reagir todo o ácido com a base o LIP foi mantido sob agitação média durante mais 48 h para garantir que todo reagente fosse consumido. Para os ácidos em que se encontram no estado sólido foi necessário a sua solubilização num solvente, antes de gotejá-lo na amina (base). Abaixo a reação de formação de cada LIP e sua estrutura final.

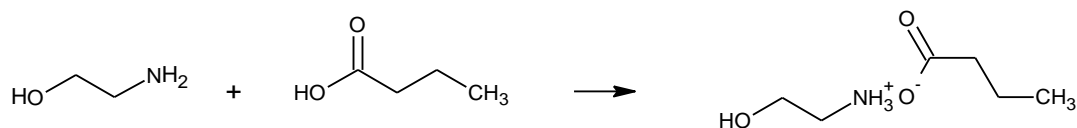
- 2-Hidroxi Etanolamina Citrato (2-HEACi)



- 2-Hidroxi Dietanolamina Citrato (2-HDEACi)

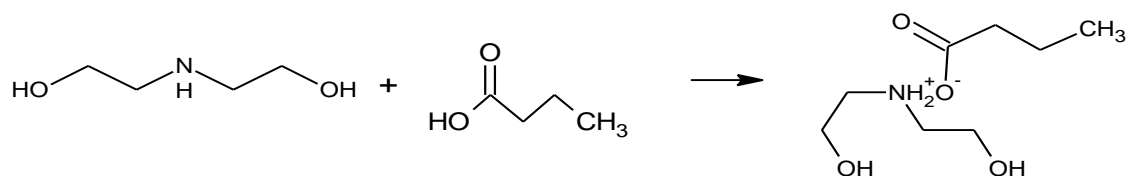


- 2-Hidroxi Etanolamina Butirato (2-HEABu)

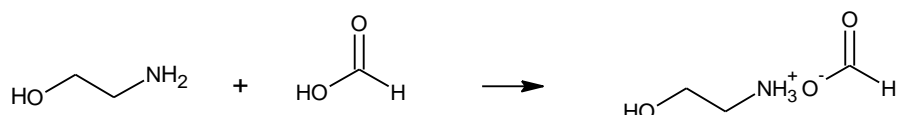


- 2-Hidroxi Dietanolamina Butirato (2-HDEABu)

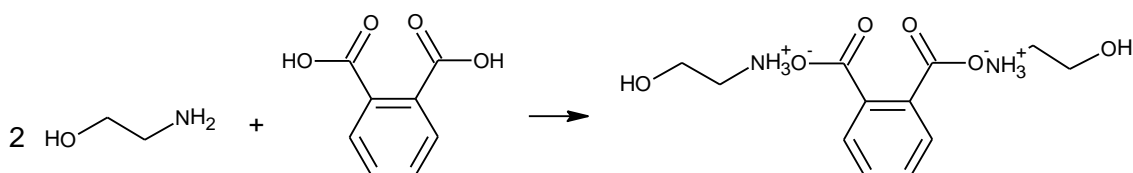
# CAPÍTULO 3



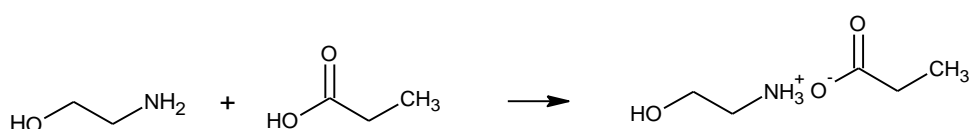
- 2-Hidroxi Etanolamina Formiato (2-HEAF)



- 2-Hidroxi etanolamina ftalato (2-HEAFt)



- 2-Hidroxi Etanolamina Propionato (2-HEAPr)



Para o presente trabalho foram selecionados os LIPs com variados tamanhos de cátions e ânions, para assim comparar a influência de sua natureza na atividade catalítica.

Após serem sintetizados, os líquidos foram enviados para análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com o objetivo de serem identificadas suas estruturas.

## 3.2.2 Caracterização dos LIP'S através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN é uma técnica de análise instrumental utilizada para determinar a estrutura química de uma substância baseada na medida de absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Na presença de um campo magnético, núcleos ativos à RMN (tais como  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) absorvem radiação eletromagnética a uma frequência característica do isótopo. Os espectros RMN dos LIP's foram obtidos com o espectrômetro de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  Bruker Ascend Ultrashield TM Plus-EDS 600 MHz, utilizando água deuterada como solvente. Os espectros foram processados com o software Mestre-C (Mestrelab Research Inc.). Os LIPs sintetizados pelo grupo LIP foram direcionados para o Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFG.

## 3.3 METODOLOGIA DA REAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE ACETINAS

Inicialmente, foi necessária a montagem do aparato experimental para o desenvolvimento da reação que consistiu de um balão volumétrico de 500 ml, um banho de água e glicerina, agitador, termômetro e um condensador para recuperar o ácido acético volatizado. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante para garantir a homogeneidade da reação (Figura 6).

Figura 6 – Montagem do aparato experimental para a reação de produção de acetinas



**Fonte:** elaborada pela autora.



Com o aparato pronto, colocou-se o balão volumétrico de 3 bocas imerso no banho maria da mistura água/glicerina para aquecer até atingir a temperatura constante desejada para cada reação (60 °C, 80 °C ou 100 °C).

As quantidades dos reagentes usadas obedeceram à estequiometria abaixo para a reação de produção de acetinas, com o ácido acético em excesso conforme recomenda Galan e colaboradores (2009). Foram acrescentados para todas as reações:

- ✓ Ácido acético: 48 g → 0,8 mol
- ✓ Glicerina: 9,5 g → 0,11 mol

À medida que a reação ia avançando alíquotas eram retiradas e resfriadas para garantir que a reação cessasse e em seguida serem tituladas. Amostras da mistura reacional de algumas reações foram mantidas à temperatura de 10°C e posteriormente direcionadas para análises de RMN para comprovar os produtos formados.

### 3.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio da reação

A Tabela 3 mostra as condições que foram feitas as reações para a determinação do tempo de equilíbrio para a reação com o LIP como catalisador, tomando como base o intervalo de 6 h a 80 °C conforme orienta Li e colaboradores (2009) no seu trabalho com LIAs. Inicialmente foi feita a reação branco (sem catalisador), em seguida com o 2-HEABu com o intuito de modificar o meio reacional. Este LIP foi escolhido dentre os 7 testados, por apresentar pH ácido aproximando – se das características dos LIAs da literatura.

Tabela 3 – Determinação do tempo de equilíbrio em 6 h a 80 °C

Catalisador	Massa (g)	Massa Molar (g/mol)
2- HEABu	1	149,19
Branco	NA	NA

\*NA: Não se aplica

Fonte: elaborada pela autora.

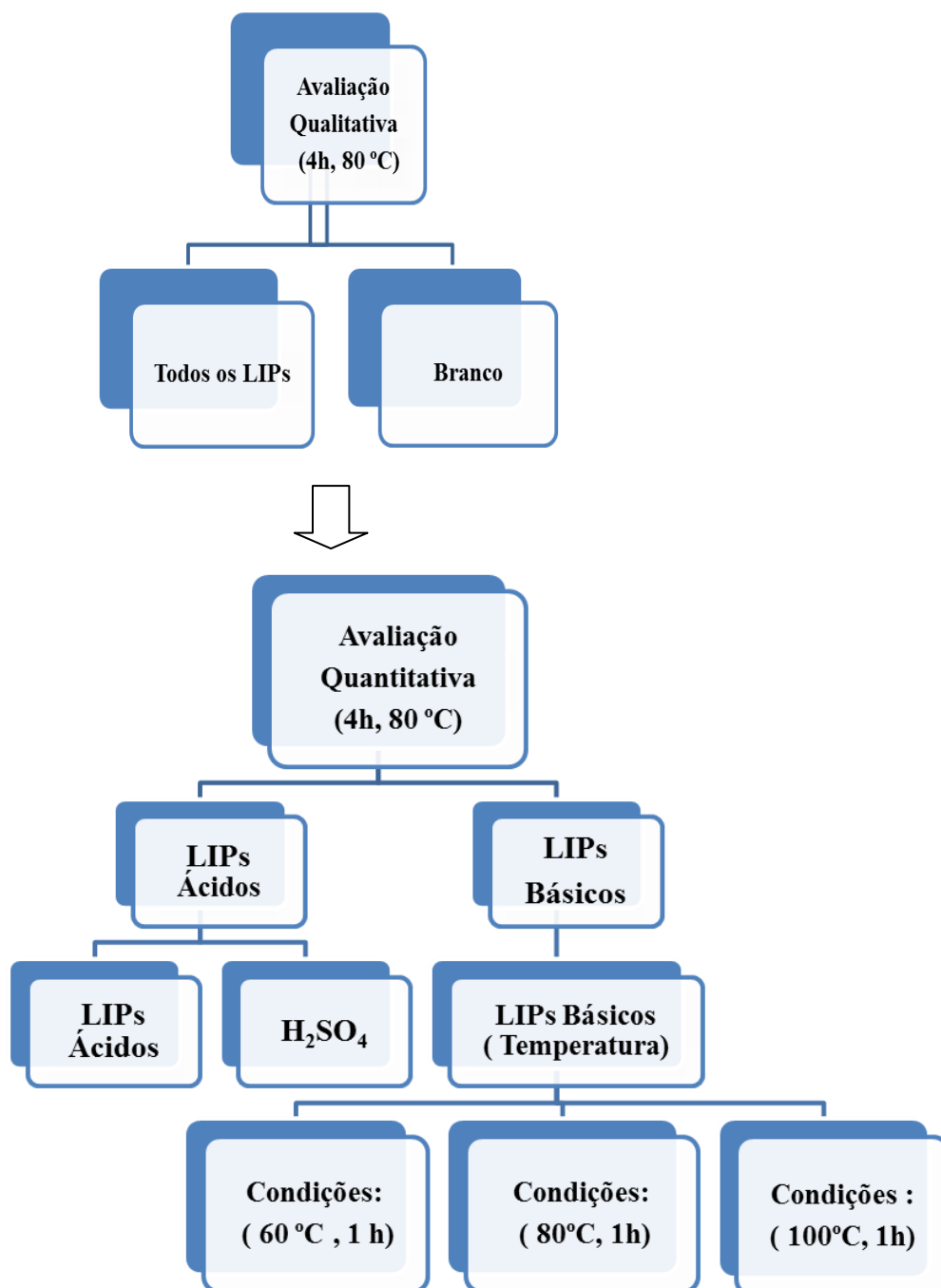
Nas duas primeiras reações (Tabela 3) verificou – se que em torno de 4 horas o equilíbrio se estabelecia, ou seja, não houve aumento significativo no número de moles de

acetinas após 4 horas. As demais reações foram feitas obedecendo a esse tempo, a medida que ocorria o avanço da reação alíquotas eram retiradas em intervalos constantes, seguidos do resfriamento das amostras para garantir o seu cessamento.

### 3.3.2 Planejamento experimental

Após determinado o tempo de equilíbrio para a reação, foi dado início aos testes com os catalisadores LIPs. A realização dos ensaios foi feita baseada num planejamento experimental que foi dividido em duas partes: avaliação qualitativa do desempenho catalítico dos LIPs e em seguida uma avaliação quantitativa. Na avaliação qualitativa as reações foram comparadas com a reação sem catalisador (Branco). Já na avaliação quantitativa os LIPs foram agrupados de acordo sua acidez/basicidade e comparado o desempenho por categoria daquele LIP que apresentou melhor resultado. Os LIPs ácidos que obtiveram desempenho na primeira avaliação foram comparados com o catalisador convencional mais utilizado  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Os LIPs básicos tiveram seus desempenhos comparados entre si. Em seguida, foi avaliada a influência temperatura entre os LIPs básicos que tiveram melhor desempenho. O esquema do planejamento experimental segue na Figura 7:

Figura 7 – Planejamento experimental para a avaliação qualitativa e quantitativa



Fonte: elaborada pela autora.

## 3.3.2.1 Avaliação qualitativa do desempenho catalítico dos LIPs

As primeiras reações com os LIPs foram de caráter qualitativo, ou seja, para determinar se estes catalisam ou não a reação quando comparadas com a reação sem catalisador denominada “Branco”, sem o intuito de estabelecer uma comparação do desempenho entre os LIPs estudados. Então, aproximadamente 1 g de cada LIP foi utilizado nas reações a 80 °C (LI et al., 2009). As amostras eram retiradas num intervalo constante (15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h) e resfriadas posteriormente. Os LIPs testados estão indicados na Tabela 4, e foram escolhidos de acordo a sua natureza (ácida ou básica), tamanho de cátions e ânions e diferentes sítios ativos.

Tabela 4 – Catalisadores usados para avaliação de desempenho qualitativo

LIP	pH	Número de sítios ativos
2-HEAPr	8,10	1
2- HEAF	8,36	1
2-HEAFt	7,35	2
2-HDEACi	8,38	3
2-HEACi	9,3	3
2- HEABu	5,34	1
2- HDEABu	5,65	1

**Fonte:** elaborada pela autora.

## 3.3.2.2 Avaliação quantitativa dos LIP’s agrupados por acidez/basicidade

A fim de fazer uma comparação quantitativa entre os LIP’s que possui o melhor desempenho catalítico, foi feito um agrupamento por categoria do LIP de acordo a sua acidez/basicidade. Foram agrupados 5 LIPs de natureza básica e 2 LIPs de natureza ácida (Tabela 5), posto a reagir no tempo de 4 h, mesmo número de moles por categoria e feito um comparativo daquele que apresentou um melhor desempenho. As alíquotas também foram retiradas obedecendo aos seguintes intervalos: (15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h).

Tabela 5 – LIPs agrupados por acidez/basicidade para a avaliação do desempenho a 80 °C e 4h

	LIP	pH	Número de sítios ativos
Básicos	2-HEAPr	8,10	1
	2- HEAF	8,36	1
	2-HEAFt	7,35	2
	2-HDEACi	8,38	3
	2-HEACi	9,3	3
Ácidos	2- HEABu	5,34	1
	2- HDEABu	5,65	1

**Fonte:** elaborada pela autora.

Para efeito de comparação foi realizada nas condições anteriores uma reação com o catalisador convencional ácido sulfúrico com a categoria dos LIPs ácidos.

### 3.3.2.3 Influência da temperatura

Para os LIPs básicos que apresentaram um dos melhores desempenhos na reação a 80 °C foi repetido o procedimento a 100 °C e 60 °C (Tabela 6), com intuito de avaliar o efeito da temperatura na reação de catálise. Como o objetivo foi avaliar a sensibilidade da temperatura o tempo foi reduzido para 1 h de forma a simplificar os experimentos e as alíquotas foram retiradas obedecendo aos seguintes intervalos: (10, 20, 30, 40, 50, 60) min. Inicialmente a reação foi feita com o 2-HEACi.

Tabela 6 – Desempenho do 2- HEACi com a variação de temperatura

LIP	Massa Molar (g/mol)	mmol	Tempo (h)	Temperatura (°C)
2-HEACi	375,36	2,5	1	60
				80
				100

**Fonte:** elaborada pela autora.

Em seguida, o 2-HDEACi, foi avaliado com a variação de temperatura, no intuito de comprovar a influência do tamanho do cátion com a variação de temperatura (Tabela 7).

Tabela 7 – Desempenho do 2- HDEACi com a variação de temperatura

LIP	Massa Molar (g/mol)	mmol	Tempo (h)	Temperatura (°C)
				60
2-HDEACi	507,54	2,5	1	80
				100

**Fonte:** elaborado pela autora.

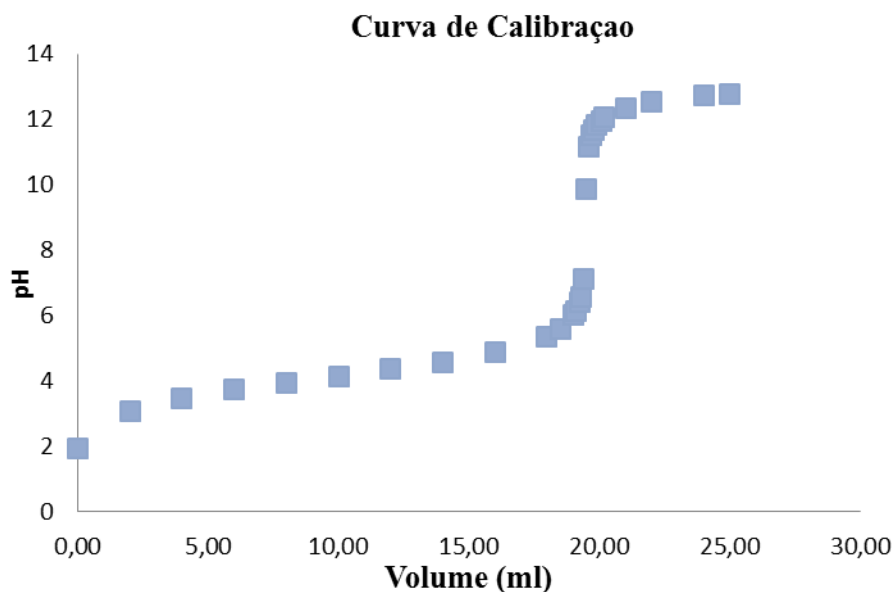
### 3.3.2.4 Metodologia da quantificação dos produtos da reação

Após a reação e a retirada das alíquotas nos determinados intervalo estabelecido foi necessário quantificar a triacetina em cada alíquota. Através da titulação gravimétrica de neutralização foi quantificado o ácido acético na mistura de cada amostra retirada, a quantidade de ácido reagido, dado sua massa inicial e, por estequiometria, a quantidade de produtos acetinas em cada amostra.

A titulação de neutralização é um método baseado essencialmente na combinação de íons hidroxônio e hidroxila. Assim, a concentração de um ácido numa solução pode ser determinada através de titulação por uma solução de referência de uma base. A solução básica é colocada numa bureta de onde é adicionada à solução do ácido contida num béquer, sendo o ponto final do procedimento evidenciado por um aumento abrupto do pH observado através da mudança de coloração do indicador ácido base e através da leitura do pHmetro. A solução padrão utilizada, foi o hidróxido de sódio 1 M, preparada no laboratório.

Por se tratar de uma neutralização de um ácido fraco, por uma base forte, foi necessário construir uma curva de calibração, conforme Gráfico 4 para verificar o comportamento do sistema e determinar o pH no ponto de equivalência.

Gráfico 4 – Curva de calibração para a titulação do ácido acético do meio reacional



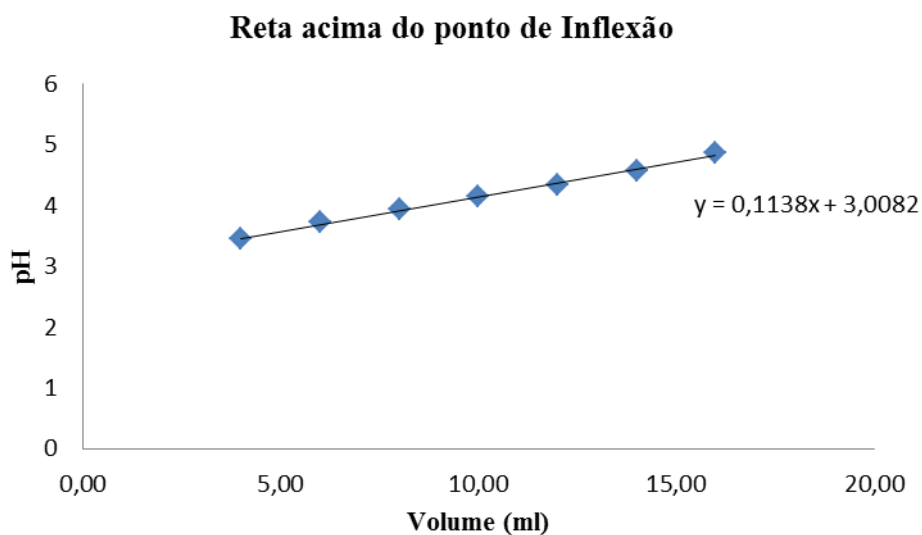
**Fonte:** elaborada pela autora.

Além de estimar visualmente o ponto de viragem, este foi calculado através do método das tangentes. Para esse método foi feita uma curva de titulação volumétrica. O método consiste em determinar a distância entre os pontos de interseções originados pela curva de inflexão e as tangentes, acima e abaixo do ponto de inflexão. Uma vez determinado esse ponto de interseção, encontra-se a distância entre eles. O ponto de equivalência é a metade dessa distância somada ao Y da reta tangente abaixo do ponto de inflexão. Conforme se verifica nas seguintes etapas:

1 – Obtenção da reta acima do ponto de inflexão da curva de calibração: utilizou-se a ferramenta Excel para obter o melhor ajuste, obtendo a seguinte reta:

$$Y_1=0,1138x+ 3,0082 \quad (1)$$

Gráfico 5 – Reta tangente acima do ponto de inflexão da curva de calibração

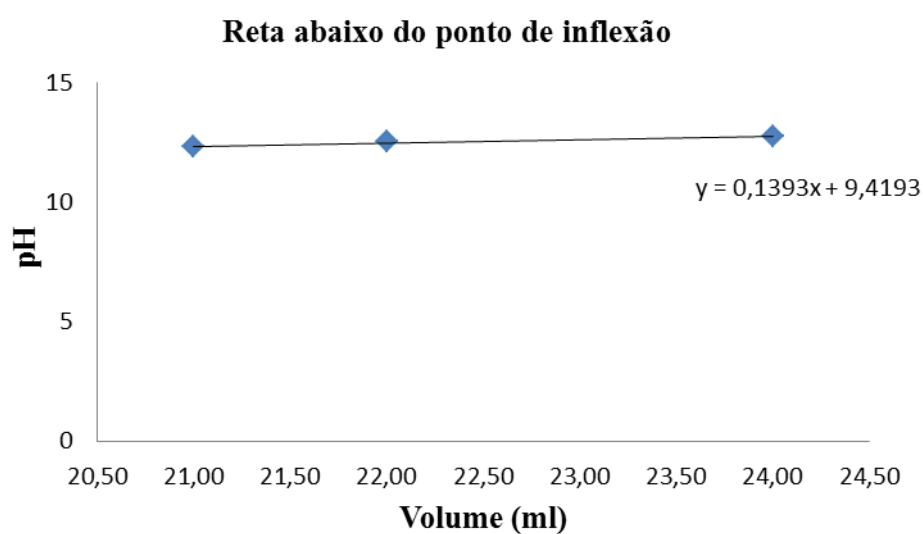


**Fonte:** elaborada pela autora.

2 – Obtenção da reta abaixo do ponto de inflexão da curva de calibração: também se utilizou a ferramenta Excel obtendo a seguinte reta:

$$Y_2 = 0,1393x + 9,4193 \quad (2)$$

Gráfico 6 – Reta tangente abaixo do ponto de inflexão da curva de calibração

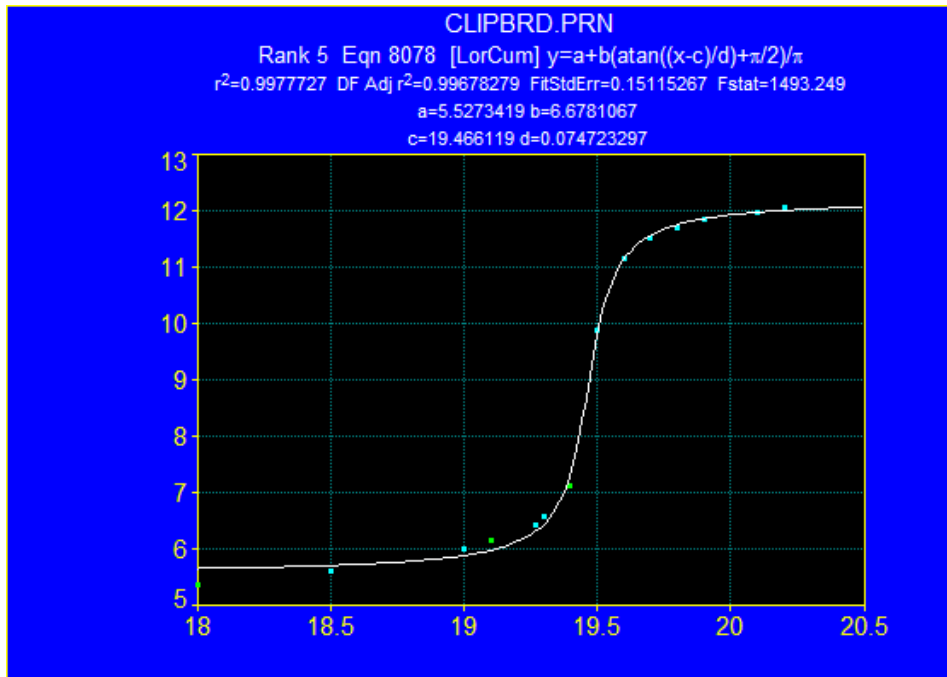


**Fonte:** elaborada pela autora.



3 - Obtenção da curva de inflexão: utilizou – se o software Table Curve para estimar a curva que mais se aproxima da curva de calibração da titulação e obteve – se a seguinte equação conforme Gráfico 7:

Gráfico 7 – Curva de inflexão



**Fonte:** elaborada pela autora.

$$Y = 9,93 + 6,67 \left\{ \arctg \left[ \frac{(x - 19,46)}{0,074} \right] + \frac{\pi}{2} \right\} / \pi \quad (3)$$

4- Obtenção do ponto de inflexão: o ponto de inflexão foi obtido através da segunda derivada da curva de inflexão (3) e igualada a zero o Y da função.

$$-2 * 6,678 * 0,074 (X_{eq} - 19,46) = 0$$

$$X_{inflexão} = 19,46$$

Substituindo o  $X_{inflexão}$  nas equações (1) e (2) temos o ponto de interseção da reta vertical “A” com as tangentes (1) e (2).

$$(1) Y_1 = 0,1138 * 19,461 + 3,0082$$

$$Y_1 = 5,22$$

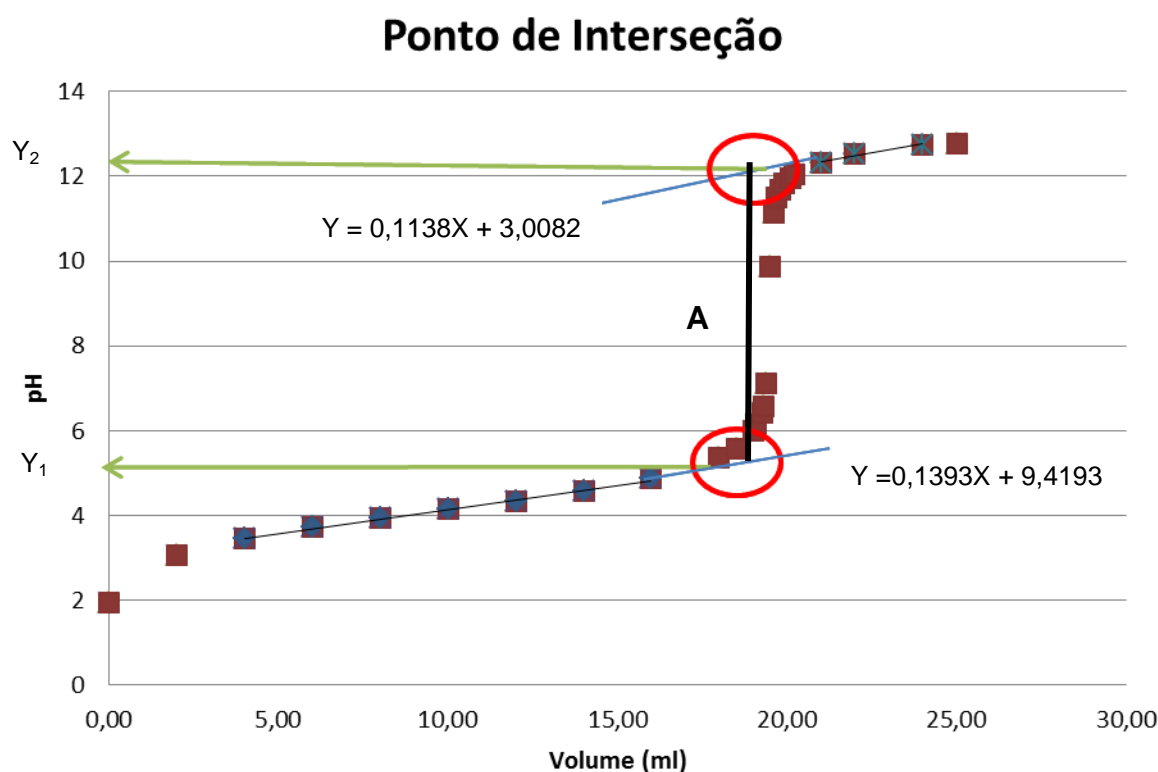
Logo o ponto de interseção 1 fica: ( 19,46 ; 5,22)

$$(2) Y_2 = 0,1393 * 19,461 + 9,4193$$

$$Y_2 = 12,13$$

Logo o ponto de interseção 2 fica: ( 19,46 ; 12,13)

Gráfico 8 – Gráfico do ponto de interseção entre as retas tangentes e a reta A



**Fonte:** elaborada pela autora.

Assim, a distância da reta A entre os pontos de interseção é:  $Y_2 - Y_1 = 12,13 - 5,22 = 6,9$ .

O ponto de equivalência, da regra das tangentes, corresponde a menor distância ( $Y_1$ ) entre os pontos de interseção somados a distância  $A/2$ . Sendo assim,

$$Y_{\text{equivalência}} = A/2 + Y_1$$

$$Y_{\text{equivalência}} = 3,45 + 5,22 = 8,66$$

Comprovou-se, através do método das tangentes, que a curva muda sua inflexão no ponto do pH 8,6. Uma vez determinado esse ponto, foi dado início a titulação das amostras.

# CAPÍTULO 3

50

As amostras para serem tituladas foram transferidas de forma a ter sua massa em 1,5 g com um desvio de aproximadamente  $\pm 0,1$  g. A solução padrão de hidróxido de sódio era adicionada ao béquer contendo a amostra, de modo que o volume de titulante gasto tinha sua massa pesada e o pH medido. Em seguida, a mesma substância continuava a ser titulada até atingir seu pH de viragem, por volta de 8,6. O mesmo procedimento foi feito para todas as amostras. Após as titulações realizadas foram calculadas as quantidades de ácido acético presente em cada amostra, e por estequiometria, a quantidade de produtos acetinas presentes nesta.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, apresentam-se os resultados e discussões das reações catalisadas pelos LIPs, a verificação da influência da temperatura na atividade catalítica, a caracterização espectroscópica dos LIPs sintetizados e dos produtos principais da reação.

### 4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Após a síntese dos LIPs, foram feitas as comprovações das suas estruturas através da realização dos RMNs. As Tabelas de 8 a 14 apresentam os dados retirados dos espectros correspondentes aos LIPs estudados. O Apêndice B apresenta os respectivos sinais de ressonância. Os resultados estão sintetizados abaixo.

#### 4.1.1 RMN ( $^1\text{H}$ ) dos LIPs

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HEAF (em Apêndice B) apresentou um singleto, em  $\delta$  8,20 evidenciando a presença de um hidrogênio na estrutura, desblindado, ligado ao grupo éster proveniente do ácido fórmico. Os tripletos observados em  $\delta$  2,85 e  $\delta$  3,58 foram atribuídos a grupos metilênicos provenientes da amina. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singleto com deslocamento em  $\delta$  4,68. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAF (Tabela 8), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Formiato.

Tabela 8 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HEAF

2-HEAF	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(s)	8,20
(s)	4,68
(t)	3,58
(t)	2,85
(s): singleto	(t): tripleto

**Fonte:** elaborada pela autora com base nas informações do Apêndice B.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HEAPr (em Apêndice B) apresentou um multipletto em  $\delta$  1,87, evidenciando a presença de um grupo metilênico blindado por uma metila e um grupo éster, provenientes do ácido propiônico. Um triplete observado em  $\delta$  0,77 foi atribuído a este grupo metila citado. Os tripletos observados em  $\delta$  3,51 e  $\delta$  2,83 foram atribuídos a grupos metilênicos da amina. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAPr (Tabela 9), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Propionato.

Tabela 9 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HEAPr

2-HEAPr	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,51
(t)	2,83
(m)	1,87
(t)	0,77

(s): singlete      (t): triplete      (m): multipletto

**Fonte:** elaborada pela autora com base nas informações do Apêndice B.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HEACi (em Apêndice B) apresentou dois dupletos muito próximos e de intensidade semelhante em  $\delta$  2,38 e em  $\delta$  2,48, evidenciando a presença dos dois grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido cítrico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em  $\delta$  3,65 e  $\delta$  2,93 foram atribuídos a grupos metilênicos presentes na amina. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEACi (Tabela 10), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Citrato.

Tabela 10 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HEACi

2-HEACi	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,65
(t)	2,93
(d)	2,48
(d)	2,38

(s): singlete (t): tripleto (d): duplete

**Fonte:** elaborada pela autora com base nas informações do Apêndice B.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HDEACi (em Apêndice B) apresentou dois dupletos muito próximos e de intensidade semelhante, em  $\delta$  2,36 e em  $\delta$  2,48, evidenciando a presença dos dois grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido cítrico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em  $\delta$  3,07 e  $\delta$  3,69 foram atribuídos a grupos metilênicos presentes na amina. A presença de hidrogênios de um grupo amina foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  4,71. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEACi (Tabela 11), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Citrato.

Tabela 11 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HDEACi

2-HDEACi	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(s)	4,71
(t)	3,69
(t)	3,07
(d)	2,48
(d)	2,36

(s): singlete (t): tripleto (d): duplete

**Fonte:** elaborada pela autora com base nas informações do Apêndice B.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HDEABu (em Apêndice B) apresentou 3 tripletos em  $\delta$  2,15,  $\delta$  1,55 e  $\delta$  0,90 evidenciando a presença dos três grupos metilênicos presentes na

estrutura do ácido butírico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em  $\delta$  3,22 e  $\delta$  3,26 foram atribuídos a grupos metilênicos provenientes da amina. A presença do hidrogênio do grupo amina  $\text{NH}_2$  foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  5,03. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HDEABu (Tabela 12), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Dietanolamina Butirato.

Tabela 12 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HDEABu

2-HDEABu	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(t)	2,15
(t)	1,55
(t)	0,90
(t)	3,22
(t)	3,26
(s)	5,03
(s): singlete	(t): tripleto

**Fonte:** elaborada pela autora.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HEABu (em Apêndice B) apresentou 3 tripletos em  $\delta$  2,15,  $\delta$  1,55 e  $\delta$  0,90 evidenciando a presença dos três grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido butírico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em  $\delta$  3,09 e  $\delta$  3,79 foram atribuídos a grupos metilênicos presentes nas aminas. A presença do hidrogênio grupo amina  $\text{NH}_2$  indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  5,11. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEABu (Tabela 13), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Butirato.

Tabela 13 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o 2-HEABu

2-HEABu	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(t)	2,15
(t)	1,55
(t)	0,90
(t)	3,09
(t)	3,79
(s)	5,11
(s): singlete	(t): triplete

**Fonte:** elaborada pela autora.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o 2-HEAFt (em Apêndice B) apresentou 3 tripletos em  $\delta$  1,35,  $\delta$  1,16 e  $\delta$  0,90 evidenciando a presença dos três grupos metilênicos presentes na estrutura do ácido ftálico, blindados por grupamentos éster e por uma hidroxila. Os tripletos observados em  $\delta$  3,09 e  $\delta$  3,79 foram atribuídos a grupos metilênicos presentes nas aminas. A presença do hidrogênio do grupo amina  $\text{NH}_2$  foi indicada pelo singlete com deslocamento em  $\delta$  5,11. Dessa forma, através dos dados espectrais da substância 2-HEAFt (Tabela 14), pode-se confirmar que se trata do 2-Hidróxi Etanolamina Ftalato.

 Tabela 14 – Dados do espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para o LIP 2-HEAFt

2-HEAFt	
Multiplicidade	$^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)
(t)	1,35
(t)	1,16
(t)	0,90
(t)	3,09
(t)	3,79
(s)	5,11
(s): singlete	(t): triplete

**Fonte:** elaborada pela autora.



## 4.1.2 RMN ( $^1\text{H}$ ) dos produtos resultantes da reação

A fim de comprovar a síntese de acetinas utilizando LIPs como catalisadores foram realizadas análises de RMN ( $^1\text{H}$ ) para algumas reações em diferentes temperaturas. Para a realização desses espectros, amostras da mistura da reacional foram recolhidas ao final da reação, sem que fosse feito nenhum tratamento prévio, resfriadas e direcionadas para as análises. As reações que foram realizadas análise de RMN ( $^1\text{H}$ ) encontram-se na Tabela 15.

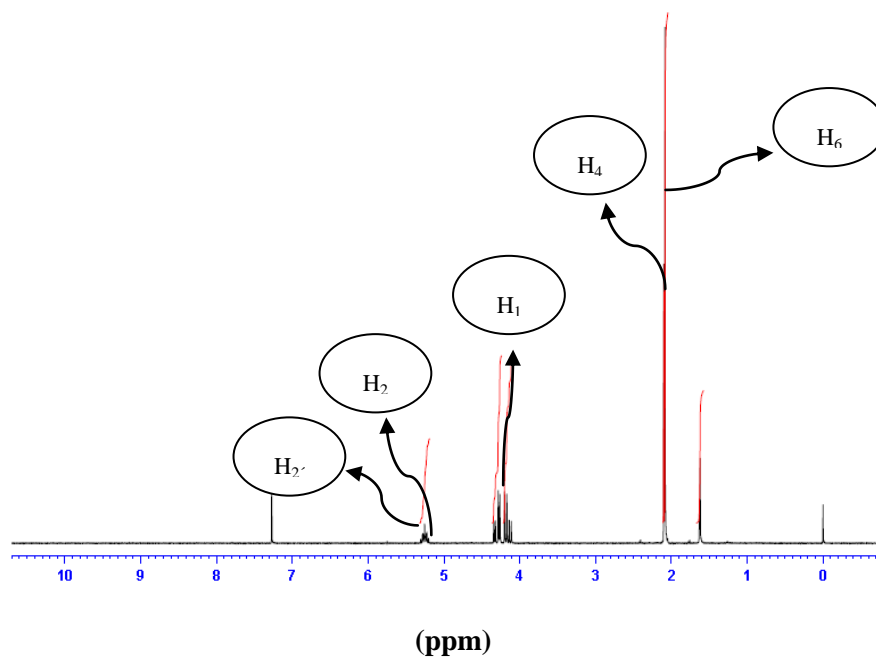
Tabela 15 – Reações direcionadas para a análise de RMN ( $^1\text{H}$ )

Reação	Catalisador	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (h)
1	2-HDEACi	80	4
2	2-HDEACi	80	1
3	2-HDEACi	100	1
4	2-HDEACi	60	1
5	2-HEABu	80	4
6	2-HDEABu	80	4

**Fonte:** elaborada pela autora.

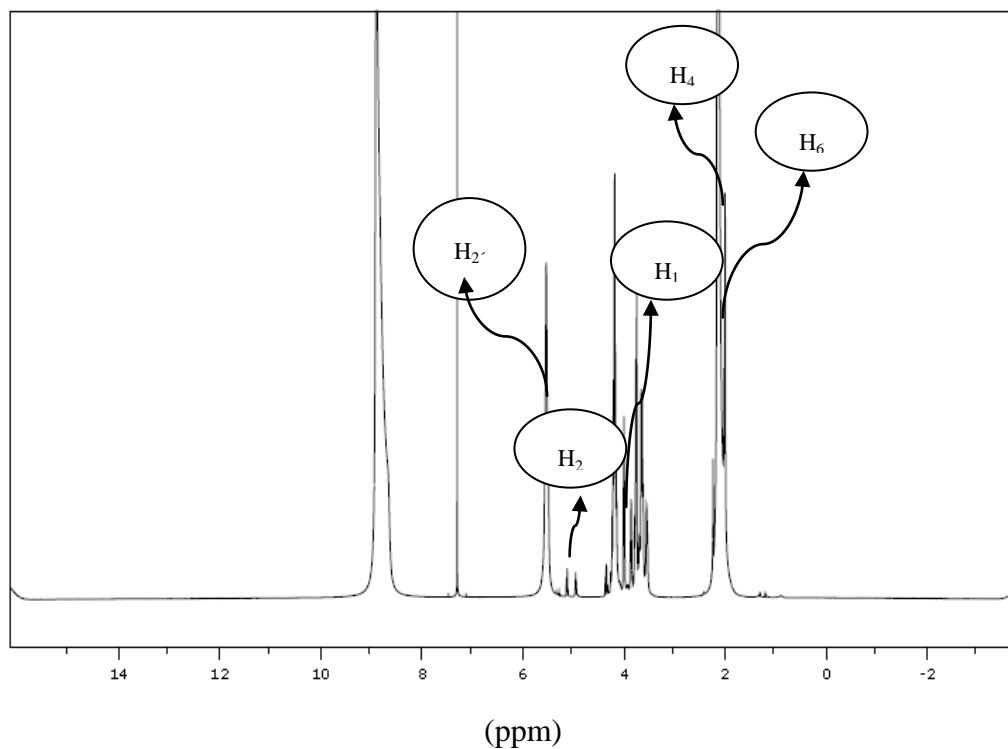
O espectro para o produto da reação catalisada pelo 2-HEACi a  $80^{\circ}\text{C}$  e 4 h de reação, encontra-se na Figura 12. As amostras avaliadas na (Tabela 15) são uma mistura dos reagentes que não reagiram (ácido acético, glicerina), produtos (monoacetina, diacetina, triacetina) e os catalisadores LIPs. Inicialmente foi tomado como base o espectro da triacetina pura (Gráfico 9) para ser comparado ao espectro da mistura (Gráfico 10) e verificado os sinais.

Gráfico 9 – Espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para a triacetina



Fonte: Zanin (2012).

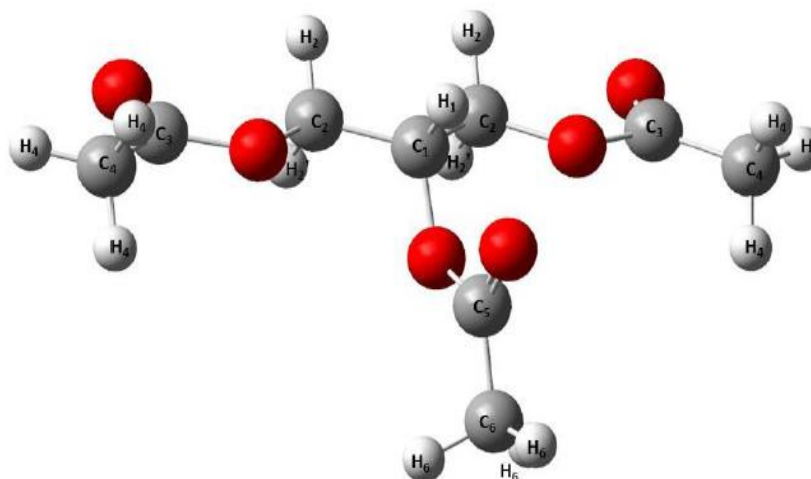
Gráfico 10 – Espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para a reação com o catalisador 2-HEACi a  $80^\circ\text{C}$  e 4 h



Fonte: elaborada pela autora com base nas informações do Apêndice B.

A estrutura tridimensional da triacetina foi utilizada para facilitar a localização dos sinais (Figura 8).

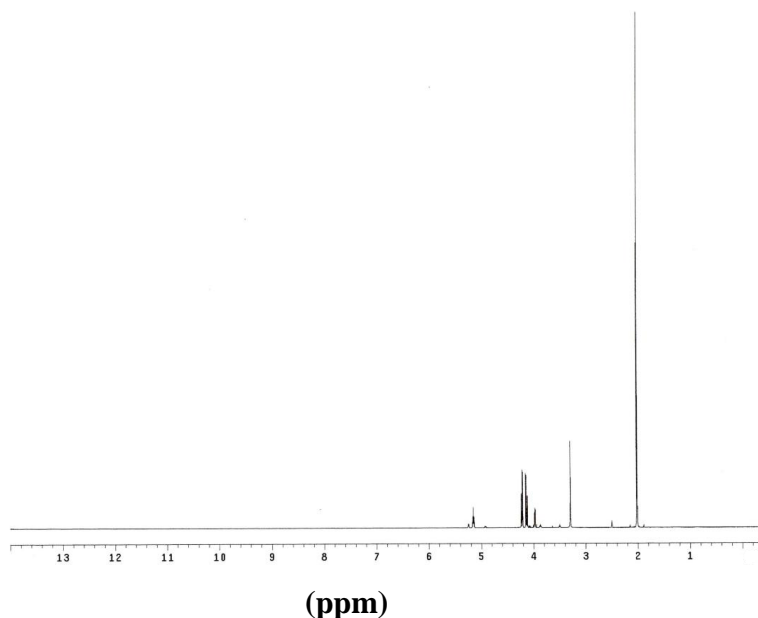
Figura 8 – Estrutura tridimensional da triacetina



**Fonte:** Ceron (2010).

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondente a triacetina deve haver 5 sinais característicos (CERON, 2010). Observamos que em ambos os espectros (Figura 13 e Figura 14) há dois singletos em  $\delta$  2,03 e  $\delta$  2,05 ppm relativos aos hidrogênios  $\text{H}_4$  e  $\text{H}_6$  dos carbonos  $\text{C}_4$  e  $\text{C}_6$  respectivamente atribuídos aos grupos metilas do tipo carbonila de acetatos. Um multipletto centrado em  $\delta$  4,20 ppm, atribuído ao hidrogênio  $\text{H}_1$  de carbono metínico ligado à oxigênio de acetato ( $\text{O}_1$ ), dois duplo dupletos centrados em  $\delta$  5,01 ppm e em  $\delta$  5,65 ppm atribuídos aos hidrogênios  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2'$ , respectivamente de metilenas ligadas em oxigênios de acetato ( $\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ). Totalizando os 5 sinais característicos da triacetina. A estrutura da triacetina possui um plano de simetria passando por  $\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{O}_1$ ,  $\text{C}_1$  e  $\text{H}_1$ , como consequência era esperada a equivalência química dos hidrogênios e carbonos à direita e à esquerda deste plano. O espectro do Gráfico 11 demonstra os sinais para monoacetina e diacetina.

Gráfico 11– Espectro de RMN ( $^1\text{H}$ ) para a monoacetina e diacetina



**Fonte:** Alvarenga (2011).

Os sinais característicos para a monoacetina e diacetina do espectro do Gráfico 11 foram comparados ao espectro do Gráfico 5 e estão representados da seguinte forma:

- Os hidrogênios metílicos em  $\delta$  5,16 ppm, correspondentes aos hidrogênios da ligação CH-OAc;
- Os hidrogênios metilênicos em  $\delta$  4,18 ppm referentes aos hidrogênios da ligação CH<sub>2</sub>-OAc;
- Os hidrogênios metilênicos em  $\delta$  3,97 ppm referentes a ligação CH<sub>2</sub>-OH;
- Os hidrogênios de álcool em  $\delta$  3,30 ppm;
- O hidrogênio de álcool da ligação CH-OH em 4,02 ppm e os hidrogênios metílicos em 2 ppm (ALVARENGA, 2010).

Concluimos então que foram produzidas as acetinas na reação de esterificação, uma vez que seus sinais foram comparados e localizados no espectro da mistura.

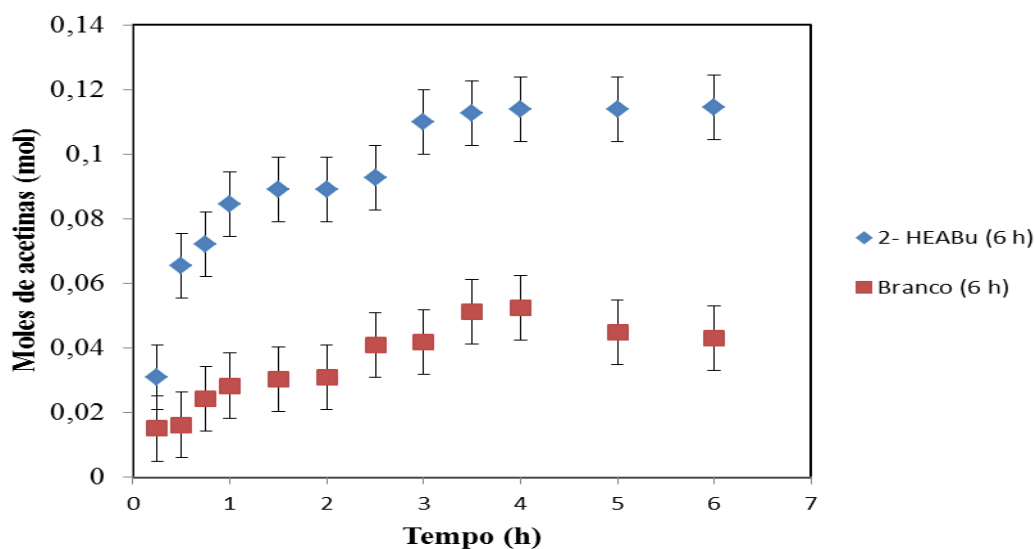
## 4. 2 DESEMPENHO CATALÍTICO DOS LIPs

Os resultados a seguir, demonstram o potencial catalítico dos 7 LIPs testados para a reação de esterificação da glicerina com o ácido acético, também conhecida como esterificação de Fisher. Seguidamente, a influência da temperatura na catálise dessas reações.

### 4.2.1 Determinação do tempo de equilíbrio da reação

O procedimento para a reação com catalisador 2-HEABu foi feito nas condições: 80°C e 6h, adicionando-se 1 g do LIP com base na literatura (LI et al., 2009). O resultado da reação sem catalisador (Branco) e na presença do 2-HEABu, como catalisador, para a determinação do tempo de equilíbrio da reação encontram-se abaixo (Gráfico 12):

Gráfico 12 – Determinação do tempo de equilíbrio de reação



Fonte: elaborada pela autora.

Observasse através do Gráfico 12 que existe um aumento da conversão na curva de tendência para a reação catalisada pelo LIP, considerando um erro experimental de  $\pm 0,01$  mols. A tabela com os dados experimentais juntamente os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram – se na Tabela 16.

**Tabela 16** – Dados experimentais para a determinação do tempo de equilíbrio para 4 e 6 h

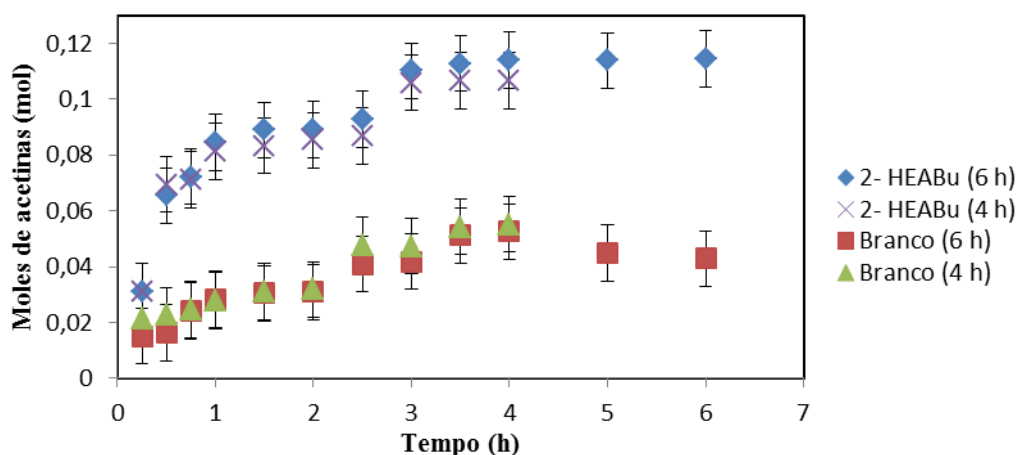
Catalisador	Tempo (h)	Glicerol Ideal (mol)	Glicerol Ideal (g)	Glicerol Real (g)	Glicerol Real (mol)	ERRO MOL
2- HEABu	6	0,11	10,13	9,54	0,10	-0,01
Branco	6	0,11	10,13	9,76	0,11	0,00
2- HEABu	4	0,11	10,13	10,06	0,11	0,00
Branco	4	0,11	10,13	10,60	0,12	0,01

**Fonte:** elaborada pela autora.

Vale ressaltar que a produção acima se refere ao número de moles de acetinas (monoacetina, diacetina, triacetina) (MEIRELLES; PEREIRA, 2013). A curva de tendência do LIP já demonstrou atividade catalítica na primeira hora de reação e manteve-se uma tendência crescente e acima da curva “Branco” durante todo o avanço. Para a curva sem catalisador, também foi observado uma tendência crescente no número de moles de produção de acetinas, com um leve desvio para menos nos dois últimos pontos que se encontram dentro do erro experimental. Em ambas as curvas não foi observado aumento considerável no número de moles de acetinas após 4 horas de reação.

Superpondo-se as curvas (6h e 4h), das respectivas curvas com e sem catalisador (Gráfico 13), constatamos a representatividade do experimento para o tempo de equilíbrio 4h, pois os resultados foram semelhantes para as reações: branco 4 - 6 h e LIP 4 - 6h.

**Gráfico 13** – Gráficos superpostos para a determinação do tempo de equilíbrio de reação



**Fonte:** elaborada pela autora.

Quin (2012) constatou o tempo de reação de esterificação da glicerina entre 3 a 4 h na presença de LIA como catalisador. Embora o tempo tomado como referência fosse aquele que representa a categoria das LIAs, este foi a referência para os testes com os LIPs, pois os resultados demonstraram que esse tempo foi razoável quando verificadas as curvas de

tendência. A Figura 17 comprova que os testes foram satisfatórios, uma vez que a repetição da reação para 4 h de reação apresentou resultados semelhantes à reação de 6 h dentro do erro experimental de  $\pm 0,01$  mols. Sendo assim, foi estabelecido o tempo de reação de 4 h para as demais reações no planejamento experimental deste trabalho.

## 4.2.2 Avaliação qualitativa do desempenho catalítico dos LIP'S

Como visto no capítulo 3, foram escolhidos LIPs de diferentes naturezas e tamanhos de forma a verificar os seus desempenhos catalíticos comparados à reação BRANCO. Então aproximadamente 1 g de cada LIP, nas condições  $T = 80^\circ \text{C}$  e 6h (LI et al., 2009) foi adicionado ao meio reacional no intuito de comparar sua atividade catalítica em relação a reação sem catalisador. Vale ressaltar que esse experimento não tem o intuito de relacionar o desempenho dos catalisadores entre si, e sim o desempenho destes com a reação sem catalisador, determinando se estes catalisam ou não a reação de esterificação de Fisher. Os dados experimentais juntamente com seus erros, seguem na Tabela 17.

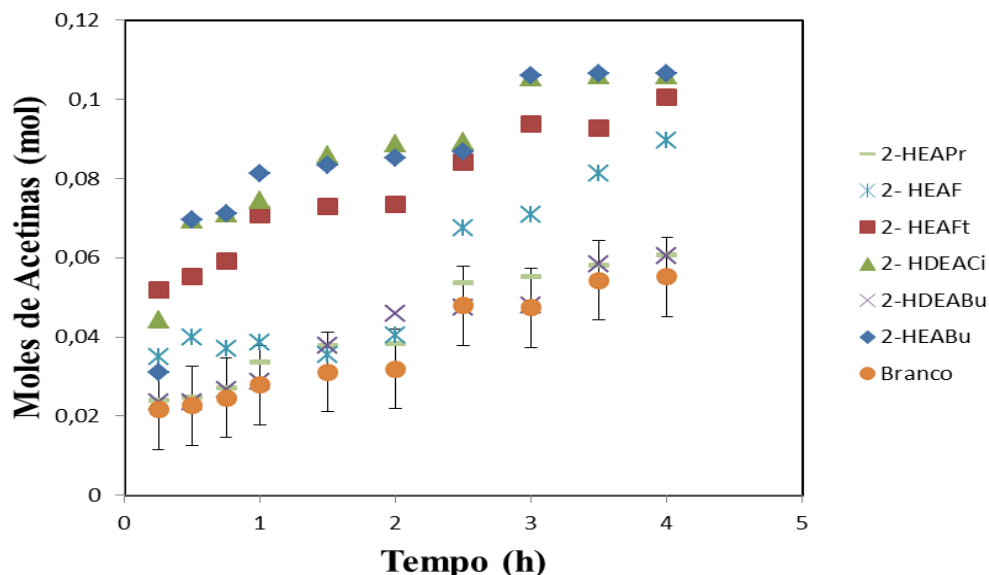
Tabela 17 – Dados experimentais para a avaliação qualitativa dos LIPs

Catalisador	Tempo (h)	Glicerol Ideal (mol)	Glicerol Ideal (g)	Glicerol Real (g)	Glicerol Real (mol)	ERRO MOL
2- HEAPr	4	0,11	10,13	10,51	0,11	0,00
2- HEAF	4	0,11	10,13	9,51	0,10	-0,01
2- HEAFt	4	0,11	10,13	10,33	0,11	0,00
2- HDEABu	4	0,11	10,13	9,45	0,10	-0,01
2- HEABu	4	0,11	10,13	9,78	0,11	0,00
2- HDEACi	4	0,11	10,13	10,01	0,11	0,00
2- HEACi	4	0,11	10,13	10,63	0,12	0,01
Branco	4	0,11	10,13	10,60	0,12	0,01

**Fonte:** elaborada pela autora.

E os resultados do desempenho qualitativo dos 7 LIPs testados são mostrados a seguir:

Gráfico 14 – Avaliação qualitativa do desempenho dos LIPs



**Fonte:** elaborada pela autora.

Os resultados do Gráfico 14 levam em consideração os erros mostrados na Tabela 17. A curva de tendência Branco forneceu informações sobre os LIPs que catalisam ou não a reação de esterificação de fisher.

O LIP 2- HDEABu teve sua curva tangenciando a curva de reação Branco durante toda a reação. Consequentemente para este LIP que não houve atividade catalítica, uma vez que seu desempenho foi similar à reação sem catalisador (Branco).

O LIP 2- HEAPr apresentou uma pequena atividade catalítica após 3 horas de reação. Pois sua curva de tendência para a produção de acetinas só superou a curva Branco, após esse tempo.

O resultado para o 2- HEAF apresentou desempenho catalítico a partir de 2 horas, onde a sua curva apresentou um aumento em seu desempenho em relação à curva Branco fora do seu erro experimental.

Os demais LIPs (2- HDEACi, 2- HEACi, 2 - HEABu e 2- HEAFt) apresentaram desempenho catalítico já na primeira hora de reação quando comparados a reação Branco e o crescimento de seu desempenho catalítico aumentou com o avanço da reação.



Concluimos então que dos 7 LIPs testados, 1 não apresentou atividades catalítica (2 – HDEABu), 2 apresentaram atividades catalíticas intermediárias, porém não satisfatórias (2- HEAF, 2- HEAPr ) e 4 apresentaram atividades catalíticas satisfatória logo na primeira hora de reação ( 2- HDEACi, 2- HEACi, 2 - HEABu e 2- HEAFt) uma vez que suas curvas formadas superaram a curva Branco fora de seu erro experimental .

### 4.2.3 Avaliação Quantitativa do desempenho dos LIPs agrupados por acidez/basicidade

Os LIPs que apresentaram atividades catalíticas satisfatória (2- HDEACi, 2- HEACi, 2 - HEABu e 2- HEAFt) foram agrupados por categoria de acordo sua acidez/basicidade com o objetivo de avaliar aquele de melhor desempenho por categoria. Formou - se dois grupos em função de seu pH, ácidos e básicos.

A avaliação de desempenho quantitativo foi feita através da mesma proporção estequiométrica dos LIPs por grupo, para garantir o efeito comparativo de seus desempenhos. Através da exclusão dos LIPs que não apresentaram atividades catalíticas e daqueles que foram intermediários, os 4 LIPs satisfatórios foram agrupados conforme sua acidez/basicidade: o 2- HEABu único LIP ácido da categoria (pH = 5,34) teve seu resultado comparado ao do catalisador industrial  $H_2SO_4$  ( pH = 1,5) , e os demais LIPs básicos ( 2- HDEACi, 2- HEACi, 2- HEAF) tiveram seus resultados comparados entre si. As reações então foram feitas conforme condições mostradas na Tabela 18.

Tabela 18 – Avaliação quantitativa dos LIPs por categoria a T= 80 °C e 4h

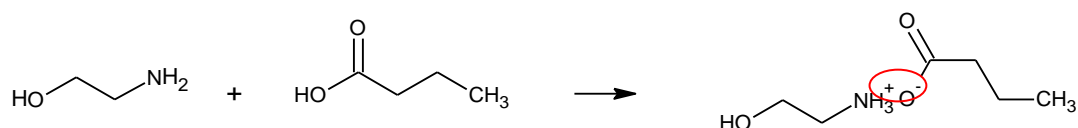
Acidez	Catalisador	mmol	pH
Básicos	2-HEAFt		7,35
	2-HEACi	2,5	9,3
	2-HDEACi		8,37
Ácidos	2-HEABu	5,5	5,34
	$H_2SO_4$	5,5	1,5

Fonte: elaborada pela autora.

## 4.2.3.1 LIP ácido versus ácido sulfúrico

Segundo Atkins (2010) um sítio ativo é a pequena região onde ocorrerá uma reação química, podendo catalisar uma reação repetidamente uma vez que sua estrutura não é alterada no final da reação. Catalisadores ácidos são aqueles que possuem sítios ácidos de Brønsted (sítios possuidores de prótons) e / ou sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons). Na estrutura química do LIP ácido sintetizado foi verificado um sítio potencial para catalisar a reação de esterificação.

### 2- HEABu



O 2- HEABu possui em sua estrutura 1 grupo carboxílico ligado ao cátion que foram cedidos da base amina. Essa ligação confere 1 sítio ativo na estrutura da LIP, como destacado na reação acima, que o confere potencial para atividade catalítica.

A tabela com os dados experimentais juntamente com os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram – se na Tabela 19.

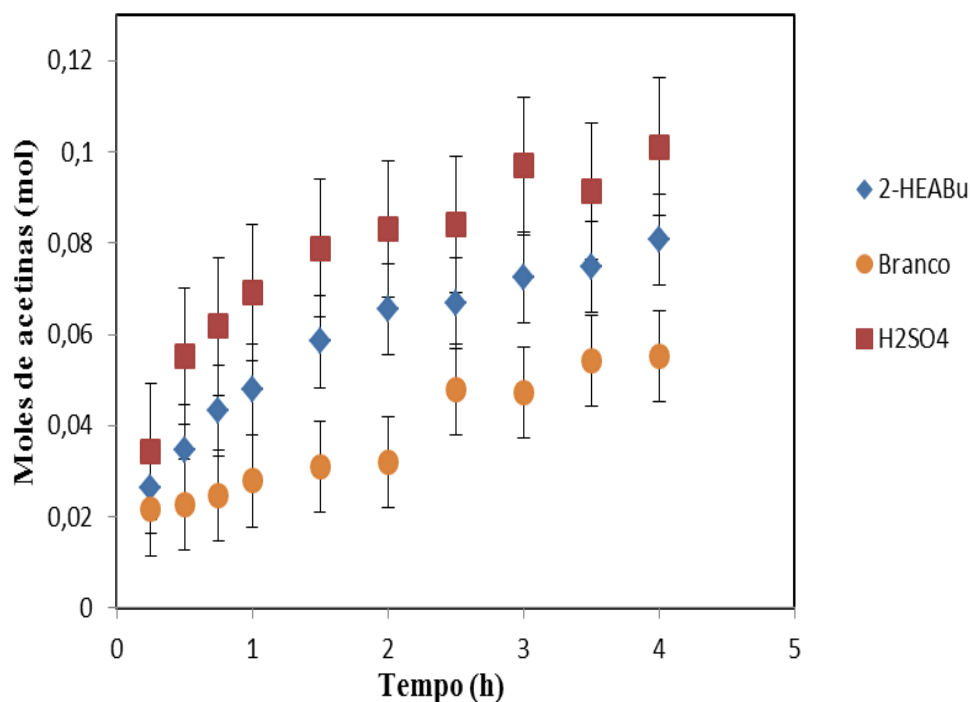
Tabela 19 – Dados experimentais da avaliação quantitativa LIP ácido versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Catalisador	Descrição	Acetina Produzida (mol)	Glicerina (g)	Glicerina ( mol)	ERRO (mol)	pH	Conversão (%)
2- HEABu	Butirato de Monoetanolamina	0,08	9,10	0,10	-0,01	5,34	81,81
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico	0,12	12,04	0,13	0,02	1,50	92,40

**Fonte:** elaborada pela autora.

Colocando a reagir o LIP ácido 2-HEABu (pH = 5,34) como catalisador e comparando sua atividade catalítica com a do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 1,5) foi verificado que ambos apresentaram diferentes atividades catalíticas acima da curva parâmetro Branco considerando seu erro experimental, conforme Gráfico 15.

Gráfico 15– Desempenho quantitativo dos catalisadores: 2- HEABu versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Fonte:** elaborada pela autora.

Os resultados do Gráfico 15 demonstram que a atividade catalítica para o catalisador ácido sulfúrico foi superior a atividade catalítica do 2 - HEABu dentro do maior erro experimental  $\pm 0,02$  mols. É sabido que a diminuição do pH influencia no aumentando da atividade catalítica da reação. Autores como Meirelles e Pereira (2013) constataram essa relação utilizando LIAs e os resultados acima demonstram que esse mesmo mecanismo é válido também para o LIP 2 – HEABu, que possui em sua estrutura um sítio ativo que catalisou a reação. Inferimos que o LIP ácido possui potencial catalítico, entretanto esse potencial não foi superior ao catalisador ácido sulfúrico de menor pH. As conversões da glicerina em produtos acetinas foram calculadas através da seguinte relação:

# CAPÍTULO 4

67

**Conversão de Glicerina (%)** =  $[\text{n}^\circ \text{ de moles de acetinas formadas} / \text{n}^\circ \text{ de moles de glicerina na entrada}] \times 100$

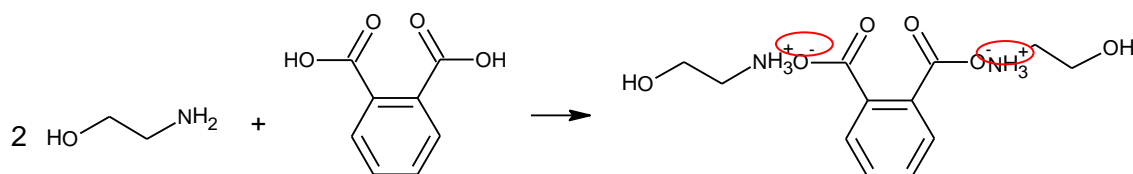
Dessa forma, o 2- HEABu alcançou a conversão 81,81 % e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  92,40 %. O LIP por possuir maior pH (2-HEABu; pH = 5,34) foi aquele que obteve o menor desempenho comparado ao  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 1,5). A reação Branco teve conversão de 42,44%, ou seja, ambos catalisadores ácidos apresentaram desempenho catalítico melhor do que a reação não catalisada considerando os erros experimentais.

Embora o LIP não alcançasse o desempenho do catalisador industrial ele apresentou uma conversão satisfatória por ter uma acidez moderada. O real ganho relacionado à utilização deste consiste em que o mesmo apresenta conversão satisfatória juntamente com a diminuição dos problemas gerados pelo catalisador convencional  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

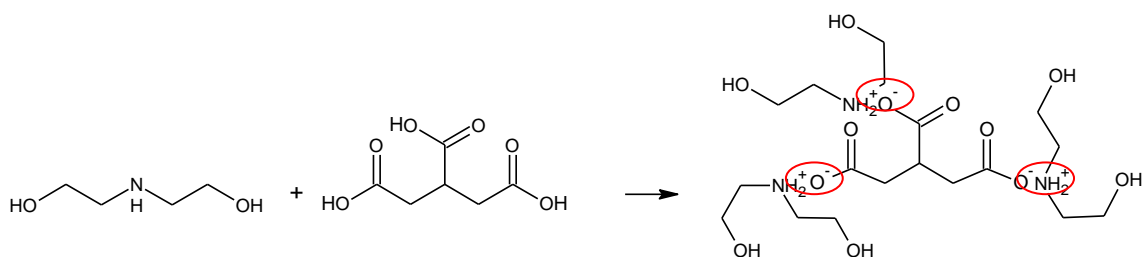
## 4.2.3.2 LIPs com pH básico

Os catalisadores básicos possuem sítios básicos de Brönsted (sítios receptores de prótons) e/ou sítios básicos de Lewis (doadores de elétrons). Nos LIPs eles são representados pelos cátions cedidos pelas aminas, como destacados nas estruturas abaixo:

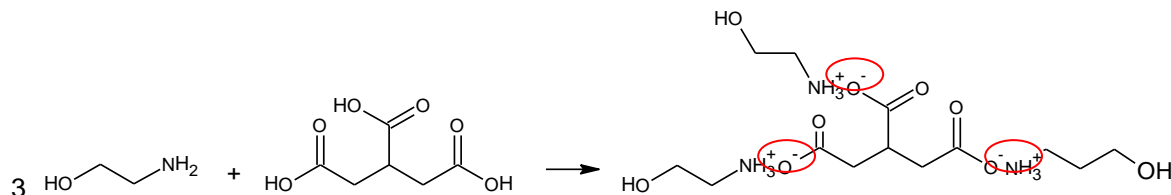
2-HEAFt: 2 sítios ativos, pH = 7,35



2- HDEACi: 3 sítios ativos, pH = 8,37



2- HEACi: 3 sítios ativos, pH = 9,30



Analisando as estruturas dos LIPs: 2- HEACi, 2 - HDEACi e 2- HEAFt verificou-se a presença de sítio ativos potenciais para catalisar a reação de esterificação.

O 2- HEAFt possui em sua estrutura dois grupos carboxílicos ligados cada um aos cátions que foram cedidos das bases amina. Essas ligações conferem dois sítios ativos à estrutura da LIP.

O 2- HEACi possui 3 grupos carboxílicos onde cada um se liga ao cátion que foi doado pela base amina. Essas 3 ligações conferem 3 sítios ativos a estrutura do LIP.

O 2- HDEACi possui 3 grupos carboxílicos onde cada um se liga ao cátion que foi doado da base amina. Essas 3 ligações conferem 3 sítios ativos a estrutura do LIP.

O número de sítios e os respectivos pHs dos LIPs encontram-se na Tabela 20:

Tabela 20 – Propriedades dos LIPs básicos e suas conversões

Catalisador	Descrição	pH	Sítios Ativos	Conversão (%)
2- HEAFt	Ftalato de Monoetanolamina	7,35	2	77,31
2- HDEACi	Citrato de Dietanolamina	8,37	3	81,61
2- HEACi	Citrato de Monoetanolamina	9,30	3	94,14

**Fonte:** elaborada pela autora.

Os dados experimentais juntamente com os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram – se na Tabela 21.

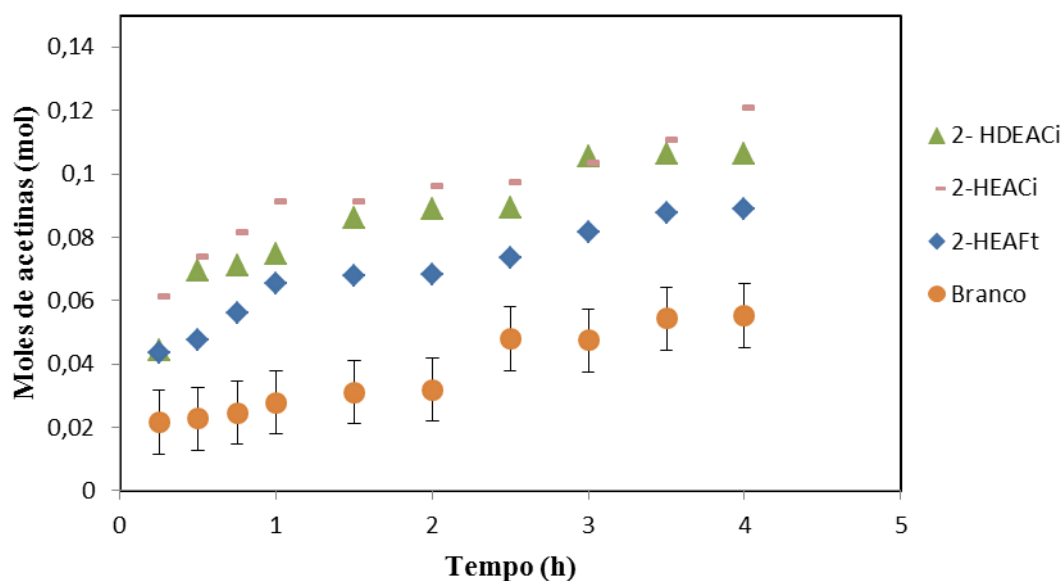
Tabela 21 – Dados experimentais da avaliação quantitativa dos LIPs básicos

Catalisador	Descrição	Acetinas Produzidas (mol)	Glicerina (g)	Glicerina (mol)	ERRO (mol)	pH	Sítios Ativos	Conversão (%)
2- HEAFt	Ftalato de Monoetanolamina	0,09	10,60	0,12	0,01	7,35	2	77,31
2- HDEACi	Citrato de Dietanolamina	0,11	11,97	0,13	0,02	8,37	3	81,61
2- HEACi	Citrato de Monoetanolamina	0,12	11,83	0,13	0,02	9,30	3	94,14

**Fonte:** elaborada pela autora.

O gráfico 16 demonstra os resultados do desempenho catalítico dos 3 LIPs básicos exibidos inicialmente apenas com barras de erros da reação Branco.

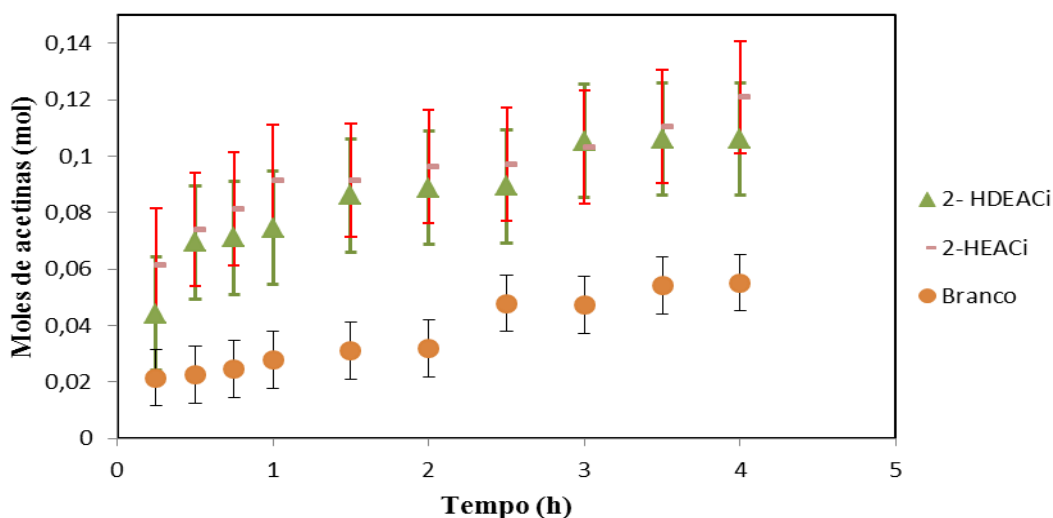
Gráfico 16 – Desempenho quantitativo do LIPs básicos



**Fonte:** elaborada pela autora.

O Gráfico 17 mostra os resultados para o 2- HEACi e 2- HDEACi, exibidos com os erros experimentais para uma melhor análise de suas curvas de tendências, pois estas mostraram desempenhos próximos.

Gráfico 17 – Desempenho quantitativo do 2- HDEACi e 2 HEACi e seus respectivos erros



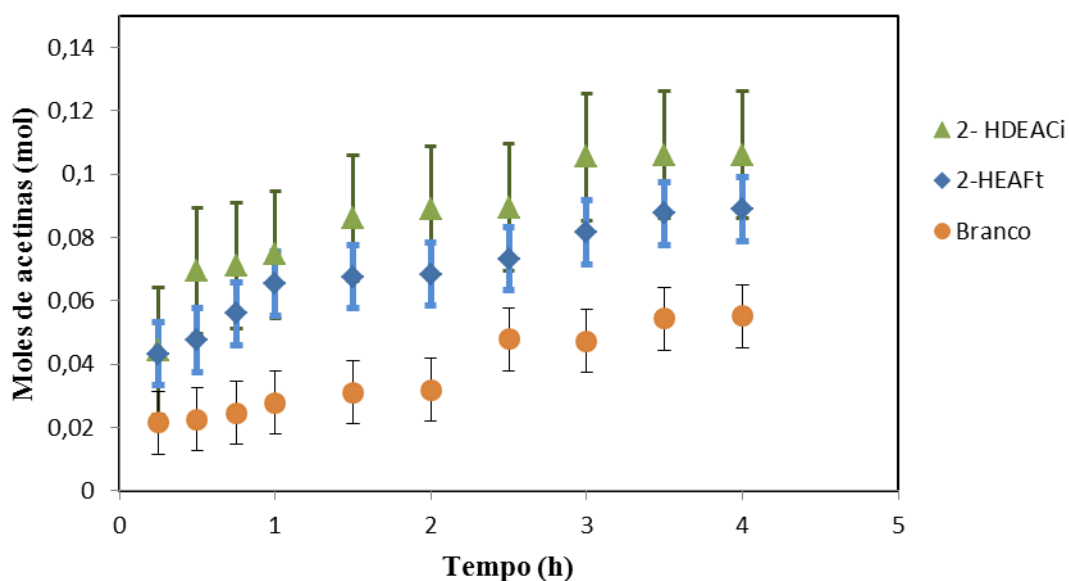
**Fonte:** elaborada pela autora.

Verificou-se que ambas as curvas (2- HDEACi; 2-HEACi) aproximou-se em seu desempenho catalítico e inferiu-se que esse resultado é proveniente da mesma quantidade de sítios ativos provenientes de suas estruturas semelhantes, embora o 2- HEACi apresenta pH mais básico. Para esses catalisadores, de número de sítios semelhantes, a variação do pH não teve influência em suas atividades catalíticas, levando em consideração o erro experimental. Entretanto, mesmo alcançando as conversões: 2- HEACi (94,14 %) e 2- HDEACi (81,61%), considerando os erros experimentais esses valores se assemelham.

Considerou-se a variação de sítios ativos entre os LIPs comparados: 2- (HEAFt: 2- HDEACi) e (2- HEAFt: 2- HEACi) para se determinar os resultados para uma menor variação no pH e uma maior variação, deduzindo-se então qual a sua influência nas reações. Inicialmente foram comparadas as reações para uma menor variação de pH para a diferença de 1 sítio ativo entre os LIPs comparados. O 2- HEAFt de menor pH (7,35) e 2 sítios, em relação ao LIP 2- HDEACi (pH = 8,37) e 3 sítios. Variação de sítios ativos = (3) - (2) = (1) e menor variação de  $\Delta\text{pH} = 8,37 - 7,35 = 1,02$ .

O Gráfico 18 demonstra os resultados com os erros experimentais para os catalisadores que apresentam uma pequena variação no pH.

Gráfico 18 – Desempenho quantitativo do 2- HDEACi e 2 HEAFt e seus respectivos erros



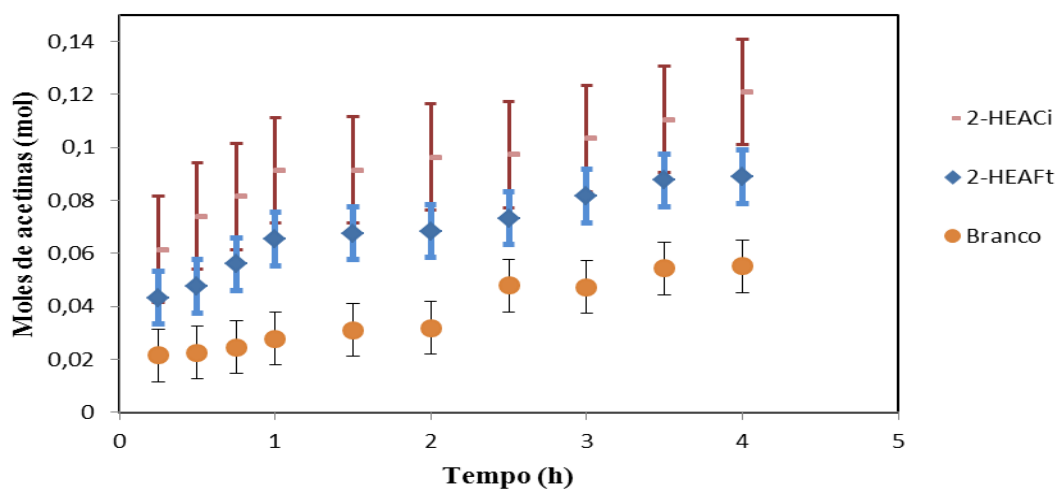
**Fonte:** elaborada pela autora.

Verificou-se que para uma pequena variação no pH, existiu uma pequena diferença nas atividades catalíticas considerando-se os erros experimentais. O LIP de maior pH apresentou uma curva com uma tendência a um melhor desempenho catalítico. Ainda que os erros experimentais aproximassem as curvas, notou-se que existe uma tendência em aumentar a atividade catalítica com aumento do pH (Tabela 21).

O Gráfico 19 demonstra os resultados com os erros experimentais para o LIP 2- HEAFt pH (7,35) e 2 sítios em relação ao de maior pH: 2- HEACi (pH = 9,30) e 3 sítios. Variação de sítios ativos = (3) – (2) = (1) e maior variação de  $\Delta\text{pH} = 9,30 - 7,35 = 1,95$ .



Gráfico 19 – Desempenho quantitativo do 2- HEACi e 2 HEAFt e seus respectivos erros



Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados demonstraram uma melhor tendência ao desempenho catalítico para aquele LIP de maior pH (2- HEACi) considerando os erros experimentais. Observou-se que para uma variação de sítios ativos entre os catalisadores igual a 1, um aumento no pH para uma variação ( $\Delta\text{pH} = 1,95$ ) entre os catalisadores, implica uma tendência para um melhor desempenho catalítico. Sendo assim, concluímos que o maior pH do 2- HEACi teve grande influência na sua sua conversão final (94,14 %). Os dados de pHs, sítios ativos e conversões foram agrupados conforme Tabela 22.

Tabela 22 – pHs, sitio ativos e conversões dos catalisadores básicos

Catalisador	Descrição	pH	Sítios Ativos	Conversão (%)
2- HEAFt	Ftalato de Monoetanolamina	7,35	2	77,31
2- HDEACi	Citrato de Dietanolamina	8,37	3	81,61
2- HEACi	Citrato de Monoetanolamina	9,30	3	94,14

Fonte: elaborada pela autora.

Da Tabela 22 concluímos que: O LIPs 2- HEACi e o 2- HDEACi foram mais ativos em relação ao HEAFt por possuírem maior quantidade de sítios ativos (3) considerando os erros experimentais. Este último LIP por possuir 2 sítios em sua estrutura apresentou menor conversão de 77,30 % e consequentemente menor atividade catalítica. Tendo em vista que os

sítios ativos é o local onde as reações químicas ocorrem, umas maiores quantidades de sítios favorecem a uma maior conversão nas reações também catalisadas por LIPs.

O aumento do pH também favoreceu ao desempenho dos catalisadores básicos pois ficou evidenciado, que quando a diferença entre os sítios ativos entre os catalisadores é apenas 1, aumentando-se o pH, aumenta-se também a conversão. Além disso, havendo uma maior variação entre os pHs, de aproximadamente 1,95, a conversão é aumentada consideravelmente.

Considerando os erros experimentais, inferiu-se para os LIPs básicos que as curvas de tendência tendem a aumentar a sua conversão quando se aumenta o número de sítios ativos e o pH do LIP.

Embora fosse concluído que ambas as categorias possuem sítios potenciais para a catalise, ainda é necessário estudos com outras estruturas para concretizar a relação sítios ativos e pH dos LIPs para o melhor desempenho. Essas conclusões iniciais foram o ponto de partida para a determinação da atividade catalítica dos LIPs. Concluímos que as duas categorias: ácidas e básicas apresentam potenciais para catálise para a reação de esterificação. Vale ressaltar que esse trabalho é o primeiro em termos da utilização dos LIPs como catalisadores como mostrado no referencial teórico.

## 4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

As reações foram repetidas variando – se a temperatura em  $\pm 20^\circ \text{C}$ . Inicialmente as reações foram feitas sem catalisador (Branco) e em seguida com os LIPs básicos de melhor desempenho (2-HEACi, 2-HDEACi) como catalisadores no intuito de verificar a influência da temperatura na primeira hora de reação. A tabela com os dados experimentais para as reações, juntamente os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram – se na Tabela 23.

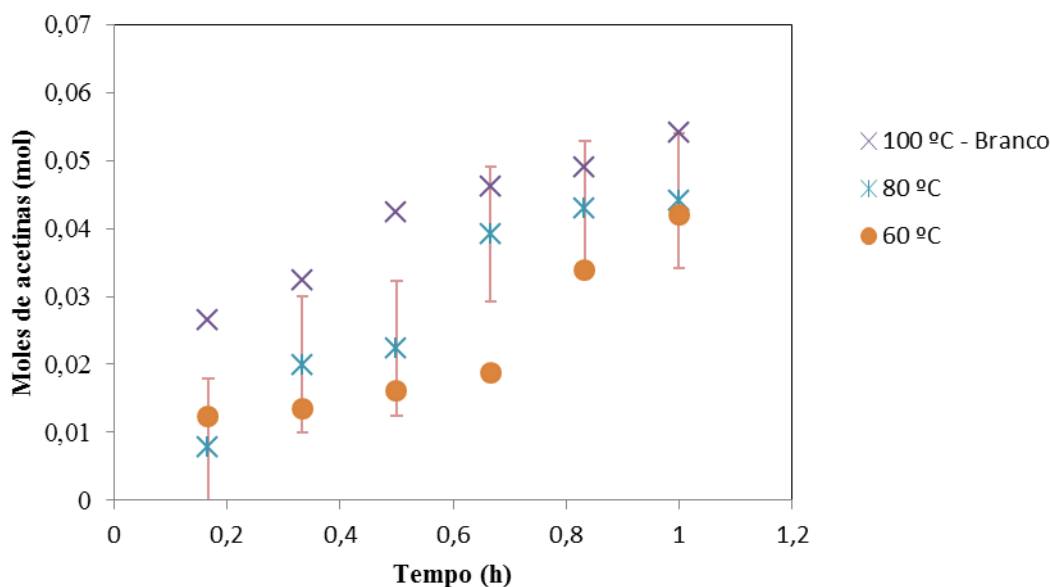
Tabela 23 – Dados experimentais para as reações sem catalisador variando a temperatura

Temperatura (° C)	Acetinas Produzidas ( mol)	Glicerina (g)	Glicerina (mol)	ERRO (mol)	Conversão (%)
60	0,04	10,00	0,11	0,00	38,73
80	0,04	11,05	0,12	0,01	36,76
100	0,05	9,80	0,11	0,00	50,92

**Fonte:** elaborada pela autora.

Observou-se através da Tabela 23 que o valor da massa da glicerina na reação a 60 e 100 °C foram próximos do valor real, conseqüentemente desconsiderou-se os erros de pesagens para essas reações. Os resultados para a variação de temperatura das reações Branco encontram-se no Gráfico 20. O erro experimental para a temperatura 80 °C foi exibido.

Gráfico 20 – Desempenho catalítico da reação Branco variando a temperatura de reação



**Fonte:** elaborada pela autora.

Verificou-se que, aumentando-se a temperatura de 60 para 80 °C não houve mudança no desempenho catalítico para a reação sem catalisador, ou seja, esse aumento de temperatura não compensou a atividade catalítica. Observou - se com o avanço da reação um aumento da tendência no desempenho catalítico para a reação a 100 °C. Concluiu - se que a variação de temperatura só é viável para temperaturas acima de 80 °C para as reações sem catalisador, para haver um aumento considerável na conversão. Sendo assim, para a reação não catalisada sou houve melhora em seus desempenhos para temperatura acima de 80 °C e a reação que apresentou melhor desempenho foi aquela realizada a 100°C.

Os dados experimentais para as reações catalisadas por 2- HEACi juntamente os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram - se na Tabela 24.

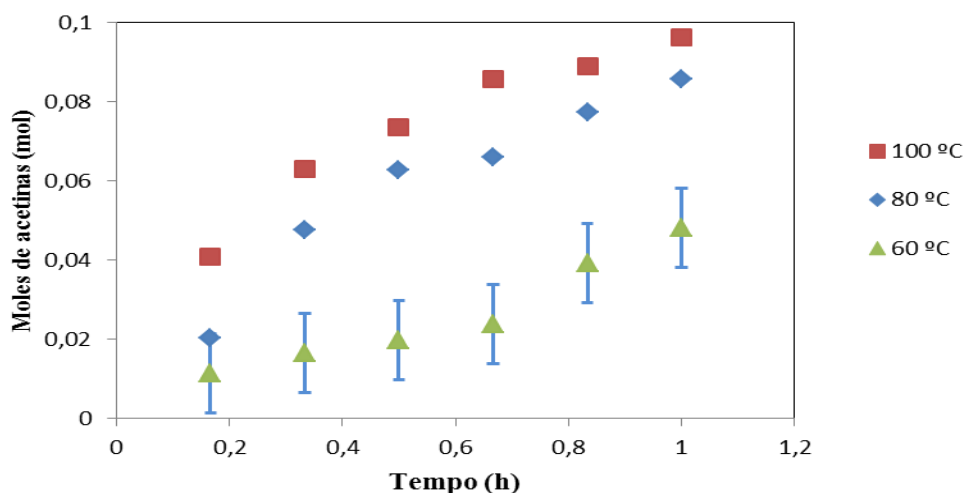
Tabela 24 – Dados experimentais para o 2- HEACi variando a temperatura

Temperatura (° C)	Acetinas Produzidas ( mol)	Glicerina (g)	Glicerina (mol)	ERRO (mol)	Conversão (%)
60	0,05	9,11	0,10	-0,01	48,58
80	0,09	10,00	0,11	0,00	79,06
100	0,10	10,50	0,11	0,00	84,35

**Fonte:** elaborada pela autora.

Observou-se através da Tabela 24 que o valor da massa para a glicerina nas reações de 80 e 100 °C foram próximos do valor real, conseqüentemente desconsiderou-se os erros de pesagem para essas reações. Os resultados para a variação de temperatura para o 2- HEACi encontram-se no Gráfico 21. Os erros experimentais para a temperatura 60 ° C foi exibido.

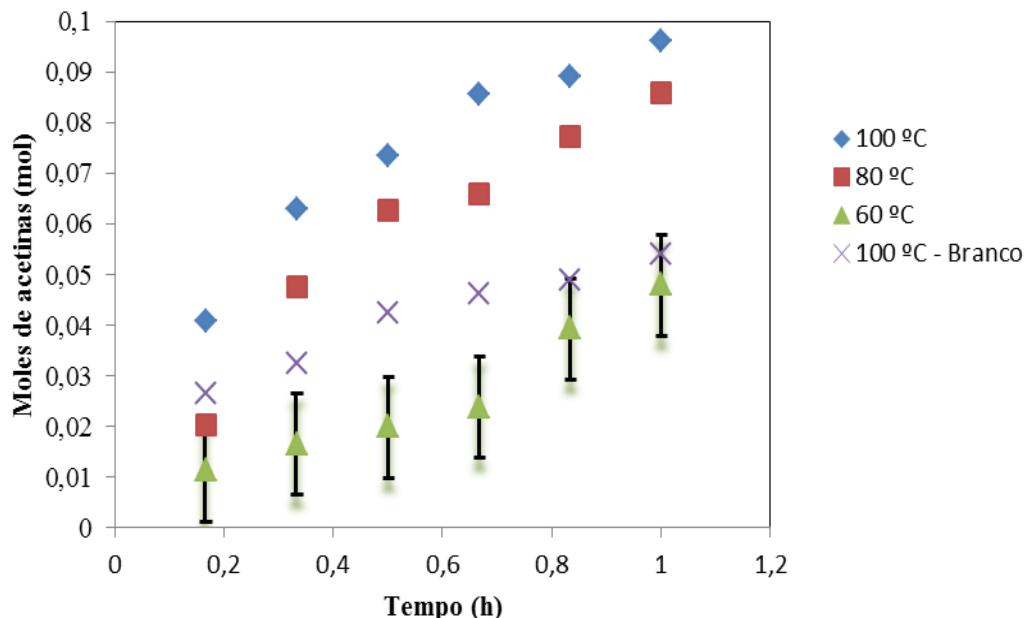
Gráfico 21 –Desempenho catalítico da reação 2- HEACi variando a temperatura de reação



**Fonte:** elaborada pela autora.

Através do Gráfico 21 foi observado que a reação na presença de catalisador foi satisfatória quando verificada a influência da temperatura para reações acima de 60 °C considerando seus erros experimentais. Notou-se que o seu aumento provoca diretamente o aumento na conversão em produtos acetinas, pois, as reações com o catalisador em 80°C e 100 °C obtiveram conversões 70,06 % e 84,35 % respectivamente. Para efeito de comparação foi superposto a esses resultados o gráfico denominado Branco -100 °C (Gráfico 22).

Gráfico 22 – Gráficos superpostos para reações a 60, 80, 100 °C do 2- HEACi e 100 °C para o Branco



**Fonte:** elaborada pela autora.

Concluiu-se que a reação realizada com o catalisador a 80 °C compensa a reação sem catalisador realizada a 100 °C. A presença do catalisador na reação feita a 60 °C não foi suficiente para superar a reação Branco a 100°C.

Em seguida os resultados do segundo LIP de melhor desempenho o 2- HDEACi, teve seus resultados sobrepostos com a reação Branco a 100 °C. A tabela com os dados experimentais para as reações catalisadas pelo 2- HDEACi, juntamente com os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina, cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols, encontram – se na Tabela 25.

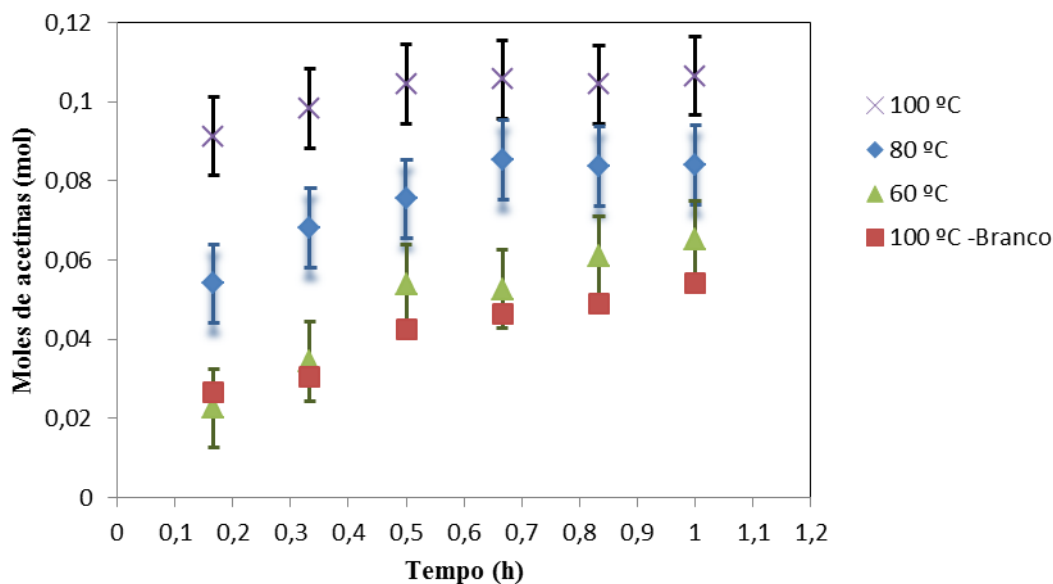
Tabela 25 – Dados experimentais para o 2- HDEACi variando a temperatura

Temperatura (° C)	Acetinas Produzidas (mol)	Glicerina (g)	Glicerina (mol)	ERRO (mol)	Conversão (%)
60	0,07	11,00	0,12	0,01	54,45
80	0,08	11,20	0,12	0,01	69,14
100	0,11	10,90	0,12	0,01	89,99

**Fonte:** elaborada pela autora.

Observou-se através da Tabela 25 que todas as reações apresentaram erro experimental na massa de glicerina pesada. Os resultados para a variação de temperatura para o 2- HDEACi encontram-se no Gráfico 23. Os erros experimentais foram exibidos.

Gráfico 23 – Gráficos superpostos para reações a 60, 80, 100 °C do 2- HDEACi e 100 °C para o Branco



**Fonte:** elaborada pela autora.

Comparando as conversões (69,14%) e (80,99%) para as respectivas temperaturas 80 °C e 100 °C, observamos também o aumento do desempenho catalítico com aumento de temperatura. A reação catalisada a 80°C apresentou melhor desempenho quando comparada a reação sem catalisador a 100 °C.

## 5 CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos sintetizados e caracterizados através da espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$ ) possuem potencial uso como catalisador para a síntese da triacetina por esterificação do glicerina com ácido acético.

- Foram testados 7 LIPs e destes comprovou-se que: 1 não apresentou atividade catalítica (2- HDEABu), 2 apresentaram atividades catalíticas intermediárias, porém não satisfatórias (HEAF, 2- HEAPr) e 4 apresentaram atividades satisfatória (2- HDEACi, 2- HEACi, 2 - HEABu e 2- HEAFt);
- Os LIPs sintetizados possuem naturezas ácidas e básicas e, ambas as categorias, catalisam a esterificação da glicerina com ácido acético. As reações catalisadas por LIPs apresentaram desempenho superior quando comparadas com a reação sem catalisador. A formação de acetinas foi comprovada por análise de RMN ( $^1\text{H}$ );
- O LIP ácido 2-HEABu (pH = 5,34) de pH moderado apresentou desempenho satisfatório, embora não conseguisse atingir o resultado para o catalisador convencional  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- Os LIPs básicos: 2- HEACI e 2- HDEACI que possuem a maior quantidade de sítos ativos foram os que apresentaram melhor desempenho e relação ao 2 – HEAFt (menor número de sítos);
- Foi observado uma tendência a um aumento do desempenho catalítico com o aumento do pH. O 2- HEACi que possui o maior pH (9,30) foi o que apresentou melhor desempenho catalítico;
- Foi constatada a influência da temperatura no desempenho catalítico dos LIPs. A atividade catalítica dos LIPs aumenta com o aumento da temperatura.

## 5.1 TRABALHOS FUTUROS

- Estabelecer uma relação mais concreta, através de outros LIPs, entre seus pHs e número de sítios com o desempenho catalítico;
- Estudar os métodos de separação dos LIPs do produto final das reações e a determinação de sua vida útil nas reações uma vez que os LIPs possuem propriedades químicas estáveis e não se deterioram ao final da reação sendo possível a sua reutilização;
- Avaliar a eficiência catalítica utilizando outros LIPs, pois existe uma vasta gama destes que podem apresentar resultados ainda mais promissores. A princípio foram utilizados 7, porém os resultados apontam que suas estruturas possuem fortes potenciais catalíticos e servirá como ponto de partida para os próximos estudos



## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E DERIVADOS-ABIQUIM. **Anuário da indústria química brasileira**, São Paulo, 2016.

ATKINS, P. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2010.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2. ed. Tradução de Iñez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.

ADAMS, C. et al. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. **Chemical Communications**, London, n.19, p. 2097-2098, 1998.

ALVARENGA, S. T. **Síntese de acetatos de glicerina utilizando sais de bismuto**. 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ÁLVAREZ, V. et al. Brønsted ionic liquids for sustainable processes: synthesis and physical properties. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Columbus, v. 55, n. 2, p. 625-632, 2010.

BARRAULT, J.; JEROME, F.; POUILLOUX, Y. Polyglycerols and their esters as an additional use for glycerol. **Lipid Technology**, Weinheim, v. 17, n. 6, p. 131-135, 2005.

CASTELLANELLI, M. et al. Desempenho de motor ciclo diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 1, p. 145-153, jan./mar. 2008.

CERON, L. B. **Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2010.

CHIAPPE, C. et al. Development of cost-effective biodiesel from microalgae using protic ionic liquids. **Green Chemistry**, Cambridge, n. 18, p. 4982-4989, 2016.

CIENIECKA, A. et al. Ionic liquids for the production of insecticidal and microbicidal extracts of the fungus *Cantharellus cibarius*. **Chemistry & Biodiversity**, Zürich, v. 4, n. 9, p. 2218-2224, 2007.

CIRIMINNA, R. et al. One-pot electrocatalytic oxidation of glycerol to DHA. **Tetrahedron Letters**, Elmsford, v. 47, n. 39, p. 6993-6995, 2006.

CLIMENT, M.; VELTY, A.; CORMA, A. Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 565-569, 2002.

DAVANÇO, T.; TANADA-PALMU, P.; GROSSO, C. Filmes compostos de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou caprótico: efeito do pH e da adição de surfactantes sobre a

funcionalidade dos filmes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 408-416, abr./jun. 2007.

DELFORT, B. et al. Glycerin for new biodiesel formulation. **Oil & Gas Science and Technology**: revue de l'IFP, Paris, v. 63, n. 4, p. 395-404, July/Aug. 2008.

DELGADO PUCHE, J. Procedimiento para producir combustibles biodiésel con propiedades mejoradas a baja temperatura. **Patente** 2201894, 2004.

DEMIRBAS, A. *Biofuels*. Londres: Springer, 2009. (Green energy and technology).

DU, Y.; TIAN, F. Protic acidic ionic liquids promoted formation of 1, 5-benzodiazepines: remarkable effects of cations and anions on their performances. **Journal of Chemical Research**, London, n. 8, p. 486-489, 2006.

DUBOIS, J.; DUQUENNE, C.; HOLDERICH, W. **Production of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol in the presence of strongly acidic solid catalyst with specified Hammett acidity**. Patente 2.884818 A1, 2006.

ESCOBAR, J. C. et al. Biofuels: environment, technology and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 13, n. 6/7, p. 1275-1287, 2009.

FRANZOI, A. et al. Incorporation of ionic liquids in the construction of electrochemical sensors. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1042-1050, 2011.

GALAN, M. et al. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, n. 15, p. 3775-3778, 2009.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GARCIA, E. et al. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel componente. **Energy & Fuels**, Washington, v. 22, n. 6, p. 4274- 4280, 2008.

GONÇALVES, V. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 133, p. 673-677, 2008.

GREAVES, T. et al. Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 110, n. 45, p. 22479-22487, 2006.

HOUGH, W. L. et al. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. **New Journal of Chemistry**, Paris, v. 31, n. 8, p. 1429-1436, 2007.

HUANG, M. et al. Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, New York, v. 320, p. 42-51, 2014.

IGLESIAS, M. et al. Brönsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 162, n. 2, p. 802-808, 2010.

LACERDA, C. et al. Synthesis of triacetin and evaluation on motor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, n. 8, p. 1625-1631, 2015.

LI, L. et al. Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 84, n. 11, p. 1649-1652, 2009.

LIAO, X. et al. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, New York, v. 90, n. 7, p. 988-993, 2009.

LIU, J.; JONSSON, J.; JIANG, G. Application of ionic liquids in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, n. 1, p. 20-27, 2005.

LIU, S. **Preparation of biodiesel and co-producing triacetin involve reacting ionic liquid prepared from biodiesel and separating automatically after reaction and glycerol mixture with acetic acid, and co-producing triacetin**. Patente CN102994173-A, 2013.

MARKUSSON, H. et al. Prediction of macroscopic properties of protic ionic liquids by ab initio calculations. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 111, n. 35, p. 8717-8723, 2007.

MARTINELLI, A. et al. Physical properties of proton conducting membranes based on a protic ionic liquid. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 111, n. 43, p. 12462-12467, 2007.

MEDEIROS, M.; LAGO, R. Polimerização do glicerol: uma reação simples e versátil para produzir diferentes materiais a partir do coproduto do biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1079-1084, 2011.

MEIRELLES, B.; PEREIRA, V. Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 17-25, 2013.

MORALES, G. et al. Sulfonic acid-functionalized catalysts for the valorization of glycerol via transesterification with methyl acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, n. 10, p. 5898-5906, 2011.

MOTA, C.; PESTANA, C. Co-produtos da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

MOTA, C., SILVA, C. da; GONÇALVES, V. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MUFRODI, Z.; SUTIJAN, R.; BUDIMAN, A. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct. **International Journal of Chemistry**, Toronto, v. 4, n. 2, p. 101-107, 2012.

NODA, A. et al. Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 107, n. 17, p. 4024-4033, 2003.

NASS, L.L.; PEREIRA, P. A. A.; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: an overview. **Crop Sci**, Madison, v. 47, n. 6, p. 2228-2237, 2007.

OLIVARES, B. et al. **Líquidos iônicos próticos**. Patente ES 2 373 298 A1, 2012.

OLIVEIRA, J. S. et al. Composição química da glicerina produzida por usinas de biodiesel no Brasil e potencial de uso na alimentação animal. **Ciencia Rural**, v. 43, n. 3, p. 509-512, 2013.

OLIVEIRA, L. M. C. de. et al. Síntese e caracterização de novos líquidos iônicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão: [s.n.], 2010.

PACHECO, M. **Remoção de vernizes de pinturas utilizando líquidos iônicos**. 2010. 42 f. Tese (Doutorado em Conservação e Restauro) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

PERIC, B. et al. Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 30, n. 12, p. 2802-2809, 2011.

PETTERSSON, K.; HARVEY, S. CO<sub>2</sub> emission balances for different black liquor gasification biorefinery concepts for production of electricity or second-generation liquid biofuels. **Energy**, [S.l.], v. 35, p. 1101-1106, 2010.

PIASECKI, A. et al. Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: Sodium (2-n-alkyl-1, 3-dioxan-5-yl) sulfates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 74, n. 1, p. 33-37, 1997.

POMPELLI, M. F. et al. Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis. **Agronomía Colombiana**, Bogotá, n. 29, n. 2, p. 231-240, 2011.

QUIN, Y. **Synthesis of glycerol triacetate comprises esterifying glycerin, acetic acid, solvent and ionic liquid catalyst, carrying out acylation reaction, distilling to separate solvent and excess acetic acid, and separating ionic liquid catalyst**. Patente CN102675095-A, 2012.

RANTWIJK, V.; SHELDON, R.; LAU, R. Biocatalysis in ionic liquids. **Chemical Reviews**, Washington, v. 107, n. 6, p. 2757-2785, 2007.

REBELO, L. et al. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 13, p. 6040-6043, 2005.

ROMERO, A. Líquidos iônicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. **Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas**, Madrid, v. 102, n. 1, p. 79-90, 2008.

RIBEIRO, N. F.; SOUZA, M. M. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. **ComCiência**, Campinas, n. 130, 2011.

SANTOS, R. **Estudo da corrosividade de líquidos iônicos base 2-hidroxiethylamina em aço carbono AISI 1004**. 2014. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SANTOS, J. et al. Equilíbrio termodinâmico do sistema butanol-líquido iônico (prótico)-água para aplicações em membranas eletrolíticas de células a combustível. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 15252-15259, 2015.

SARI, P.; RAZZAK, M.; TUCKER, I. Isotropic systems of medium-chain mono-and diglycerides for solubilization of lipophilic and hydrophilic drugs. **Pharmaceutical Development and Technology**, [London], v. 9, n. 1, p. 97-106, 2004.

SHAMSI, S.; DANIELSON, N. Utility of ionic liquids in analytical separations. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v. 30, n. 11, p. 1729-1750, 2007.

SILVA, L.; GONÇALVES, V.; MOTA, C. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. **Catalysis Communications**, [Amsterdam], v. 11, n. 12, p. 1036-1039, 2010.

SIMONS, T. J. et al. Mechanisms of low temperature capture and regeneration of CO<sub>2</sub> using diamino protic ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 18, n. 2, p. 1140-1149, 2016.

SOARES, I. F. de O. Síntese e caracterização de biofilmes de amido plastificados com glicerol ou triacetina. **Foco: caderno de estudos e pesquisas**, São Paulo, ano 5, n. 7, jul./ dez. 2014.

SOUZA, V. H. A. de et al. Um panorama do biodiesel no Brasil e no mundo: esforços para a ampliação do setor e desafios. **Revista Augustus**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 41, p. 117-130, 2016.

TIGELAAR, D. et al. Study of the incorporation of protic ionic liquids into hydrophilic and hydrophobic rigid-rod elastomeric polymers. **Polymer**, New York, v. 47, n. 12, p. 4269-4275, 2006.

URQUIAGA, S., ALVES, B., BOODEY, R. Produção de biocombustíveis a questão do balanço energético. **Revista de Política Agrícola**, Brasília, DF, v. 14, n. 1, p. 42-46, 2005.

WELTON, T. Ionic liquids in catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 248, n. 21, p. 2459-2477, 2004.

WESSENDORF, R. Glycerol derivatives as fuel components. **Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie**, Hamburg, v. 48, n. 3, p. 138-143, 1995.

WILKE, J. A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 2, p. 73-80, 2002.

WU, Q. et al. Synthesis and characterization of novel Bronsted acidic ionic liquids. **Guang pu xue yu guang pu fen xi= Guang pu**, Beijing, v. 27, n. 10, p. 2027-2031, 2007.

ZANIN, F. **Líquidos iônicos na produção catalítica de biodiesel etílico e aditivos**. 2012. 101 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ZHAO, D.; LIAO, Y.; ZHANG, Z. Toxicity of ionic liquids. **Clean–Soil, Air, Water**, Weinheim, v. 35, n. 1, p. 42-48, 2007.

ZHAO, D. et al. Ionic Liquids: applications in catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 74, n. 1, p. 157-189, 2002.

## APÊNDICE A – Produção Científica

Como resultados deste trabalho foram desenvolvidos os seguintes trabalhos científicos:

### APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS

Título do Trabalho	Evento	Autores
Biodiesel Synthesis Using Protic Ionic Liquids as Catalysts	<b>CLAQ - 32º Congresso Latinoamericano de Química</b> <b>19-22 Janeiro 2016, Concepción, Chile</b>	Miguel Iglesias, <u>Jamile Serra</u>
Triacetin Synthesis Using Protic Ionic Liquids Catalysts.	<b>CLAQ - 32º Congresso Latinoamericano de Química</b> <b>19-22 Janeiro 2016, Concepción, Chile</b>	Miguel Iglesias; <u>Jamile Serra</u>

- 1) 32° Congresso Latinoamericano de Química CLAQ 2016 . 19 à 22 de Janeiro de 2016. Título: Biodiesel Synthesis Using Protic Ionic Liquids as Catalysts

### ABSTRACT

J.S.Serra , M.Iglesias, Dpto de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, 40210 – 630. Salvador – Brasil. [jamilleserra@hotmail.com](mailto:jamilleserra@hotmail.com)

The steadily increasing demand for energy sources has been unwaveringly impelling the search for the utilization of input materials of renewable nature that may replace fossil fuels and implement the concept of sustainability with respect to processes which involve the burning of fuel. For the biodiesel synthesis usually homogeneous alkaline catalysts are employed (e.g. potassium or sodium hydroxides) [1], albeit they bear severe technical impairments, such as being highly corrosive, are of difficult separation from the products and bring about the necessity of refining the produced glycerin, during which the contaminants must be taken apart, thus demanding the use of more equipments, chemical reactants and unit operations, consequently increasing the energetic consumption of the process as a whole. This work points towards a wholehearted change in the catalytic procedures involved with the biodiesel synthesis, stemming from the substitution of the traditional homogeneous catalysts for a catalysis method whose agents are protic ionic liquids [2]. Those, besides being able to act as catalysts for the synthesis reaction, are also prone to be employed in the conversion of the glycerin byproduct into another product of high added value, the triacetin.

#### References:

- [1] RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel** **84**, 335-340, 2005. 2. ZHAO, D.; WU, M.; KOU, Y.; MIN, E. Ionic liquids: Applications in catalysis. **Catalysis Today**, v.74, n. 1- 2, p.157-189. 2002.
- [2] 2. ZHAO, D.; WU, M.; KOU, Y.; MIN, E. Ionic liquids: Applications in catalysis. **Catalysis Today**, v.74, n. 1- 2, p.157-189, 2002.



- 2) 32° Congresso Latinoamericano de Química CLAQ 2016 . 19 à 22 de Janeiro de 2016. Título: Triacetin Synthesis Using Protic Ionic Liquids as Catalysts

### ABSTRACT

J.S.Serra , M.Iglesias, Dpto de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, 40210 – 630. Salvador – Brasil. [jamilleserra@hotmail.com](mailto:jamilleserra@hotmail.com)

With the rapid development of the biodiesel industry, there is now urgency to make full use of glycerol, a byproduct of biodiesel production, avoiding the high costs of storage and applications such as burning glycerol to produce electricity. Triacetin (glycerol triacetate) is an important derivative of glycerol, is the simplest fat after triformiate glycerol. This work presents itself as a continuation of previous ones in which an array of protic ionic liquids was synthesized and characterized in the light of both thermodynamical and spectrophotometric procedures [1], aiming to apply those compounds as catalysts for the production of triacetin - obtainable from glycerin. The triacetin (glycerol triacetate) is a remarkable glycerol – an artificial chemical compound - derivative, being applicable to many areas of industrial interest. It is utilized as the excipient in pharmaceutical products, serving as a moisturizer, plastification agent and solvent. Usually the adopted technique for obtaining the triacetin is the reaction in the presence of mineral acid catalysts, a highly environmentally hazardous proceeding that bears a challenging separation of the catalysts from the products. The methodology used by Lu Li; Shi-Tao Yu et al [2] in ‘Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst’, which comprises of varying the distinct kinds of sustainable ionic liquids throughout an optimal range of temperatures, was the one chosen for this work. The catalytic performance and the reusable nature of this class of ionic liquids provide assistance to the development of an environmentally friendly strategy for the triacetin synthesis and for the use of the glycerol reservoirs. We have concluded that the application of the protic ionic liquids as catalysts presented itself as excellent, highlighting their selectivity as of the glycerol esterification.

#### References:

- [1]. COTA, I.; GONZALEZ-OLMOS, R.; IGLESIAS, M.; MEDINA, F., 2007. New short aliphatic chain ionic liquids: Synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. **J. Chem. Phys. B** 111, 12468- 12477
- [2]. LU LI, SHI-TAO YU; CONG-XIA XIE; FU-SHENG LIU; HONG-JUAN LI, J. Chem Technol Biotechnol, 2009. **Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst.** **J Chem Technol Biotechnol.** 2009; 84: 1649–1652

## PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

1) Diálogos & Ciências , n. 34, Edição Especial 2014 - Estudos interdisciplinares em Bioenergia, 2014. Título: Uso de Subprodutos da Síntese de Biodiesel: Obtenção De Triacetina com Catálise de Líquidos Iônicos Próticos.

### ABSTRACT

Miguel Iglesias, Safira M. Barros, Jamile S. Serra, Artur Alcoeres, Natalia Ferreira Dpto. de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil e-mail: [jamilleserra@hotmail.com](mailto:jamilleserra@hotmail.com)

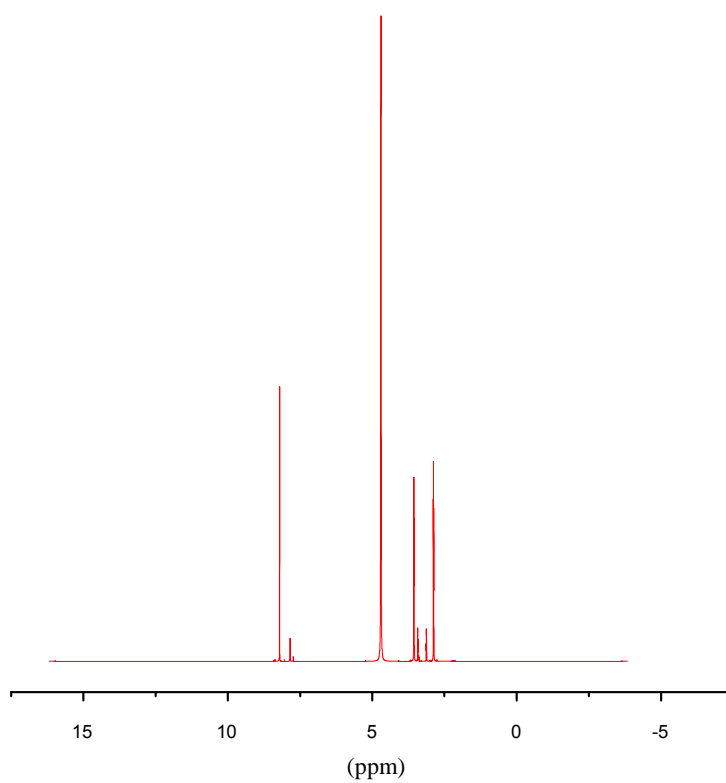
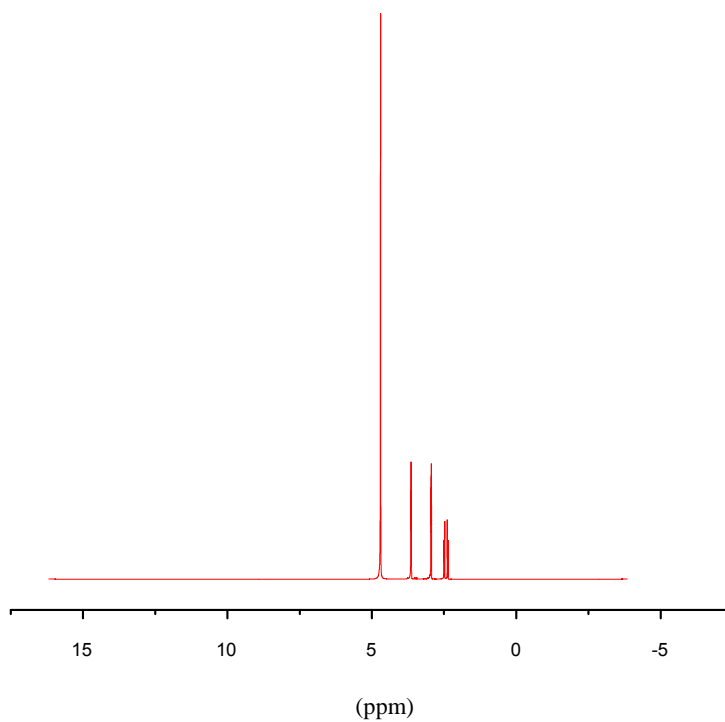
Com o rápido crescimento da indústria de biodiesel, existe atualmente a necessidade de desenvolver novas aplicações para a glicerina, um subproduto do processo de produção de biodiesel. Triacetina (triacetato de glicerol) é um importante derivado da glicerina. É um composto químico artificial que apresenta diversas aplicações industriais, possuindo maior valor agregado comparado a glicerina. Na indústria tem-se sido produzida, normalmente, na presença de catalisadores ácidos, apresentando uma série de desvantagens. Neste trabalho apresentam-se os resultados promissores da utilização de um conjunto de líquidos iônicos próticos como catalisadores na síntese de triacetina. Os resultados obtidos relatam a excelente ação catalítica dos líquidos iônicos próticos nesse processo, obtendo taxa de conversão na esterificação da triacetina de 90-95%. Esse estudo procura novos líquidos iônicos próticos que possibilitem melhores performances em relação ao tempo de reação e a temperatura do processo. Palavras-chave: líquidos iônicos próticos, triacetina, catálise.

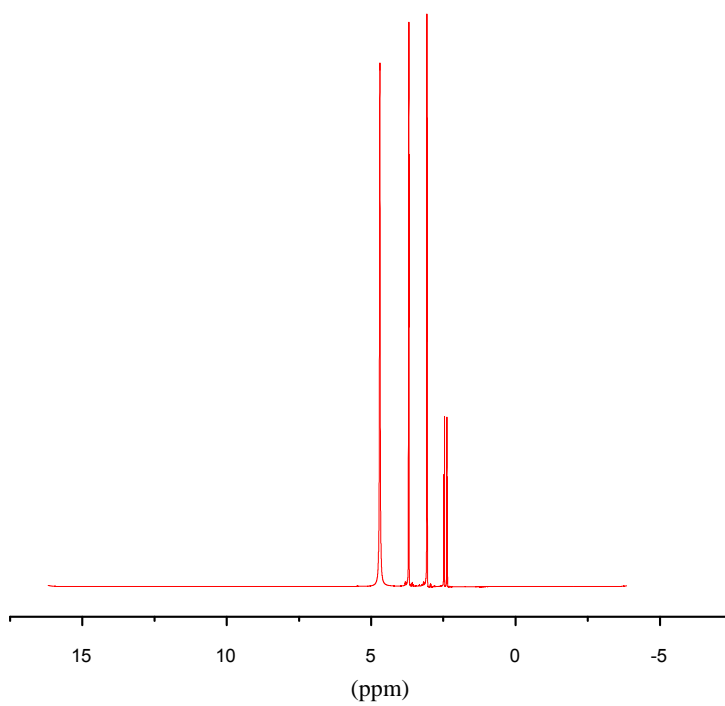
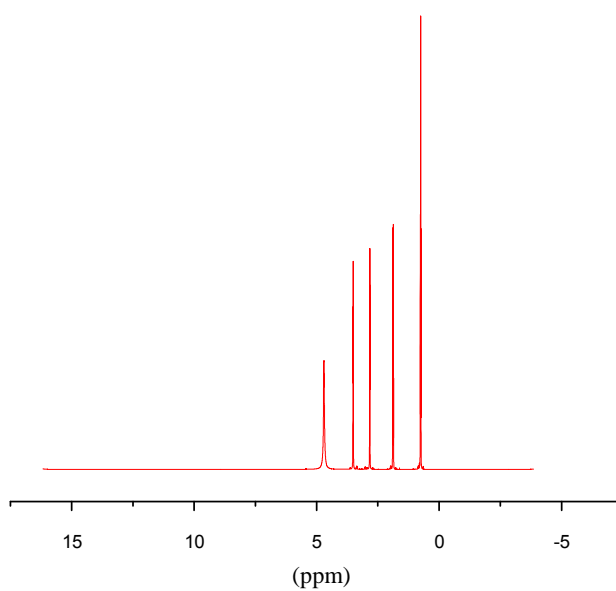
2) World Wide Journal of Multidisciplinary Research and Development , v. 2. pg. 7-13 , 20016. Título: Synthesis of Triacetin by Protic Ionic Liquids as Catalysts

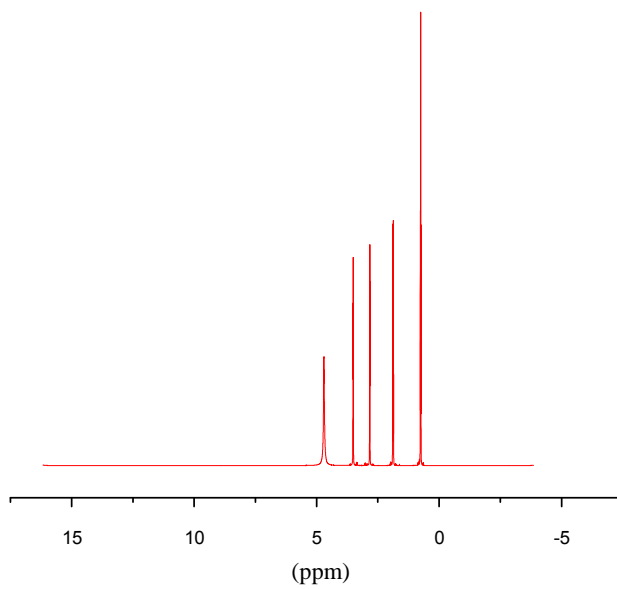
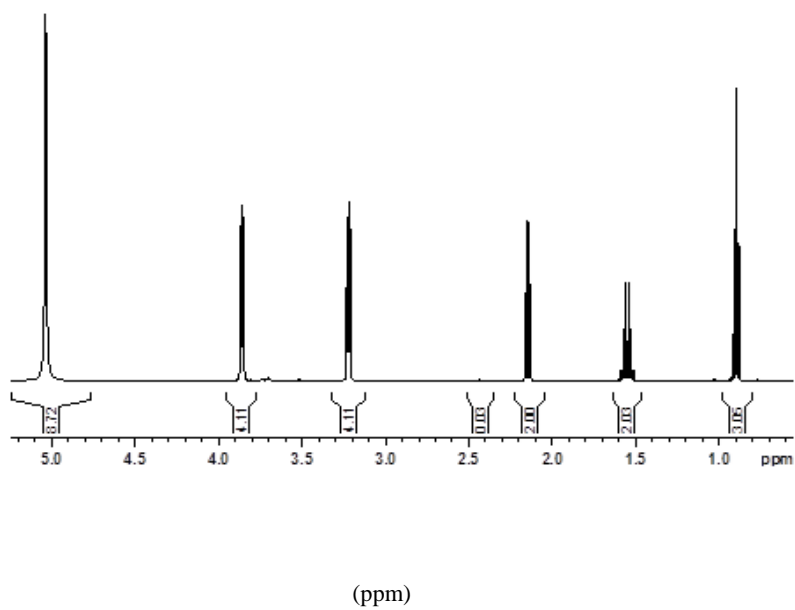
### ABSTRACT

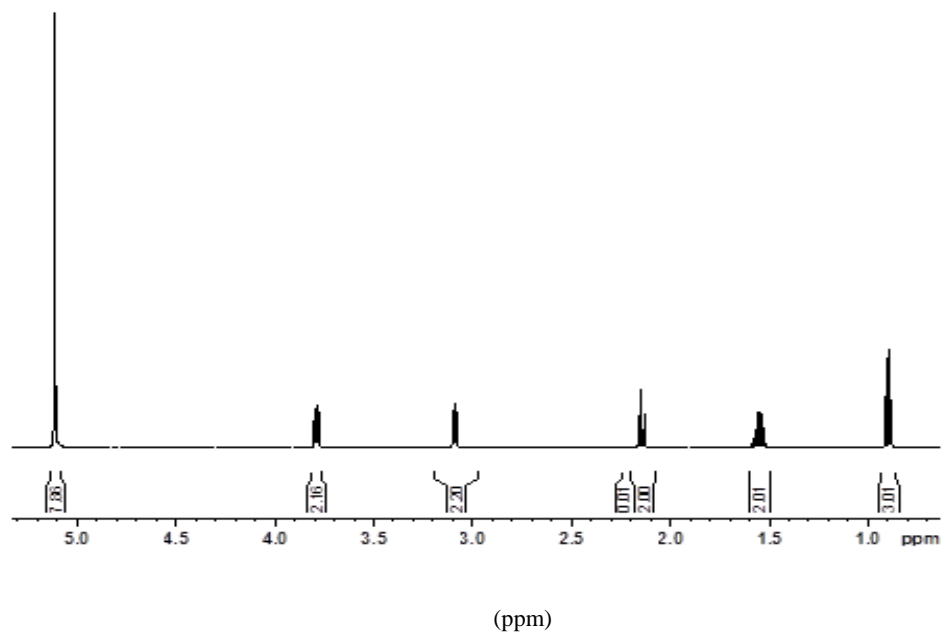
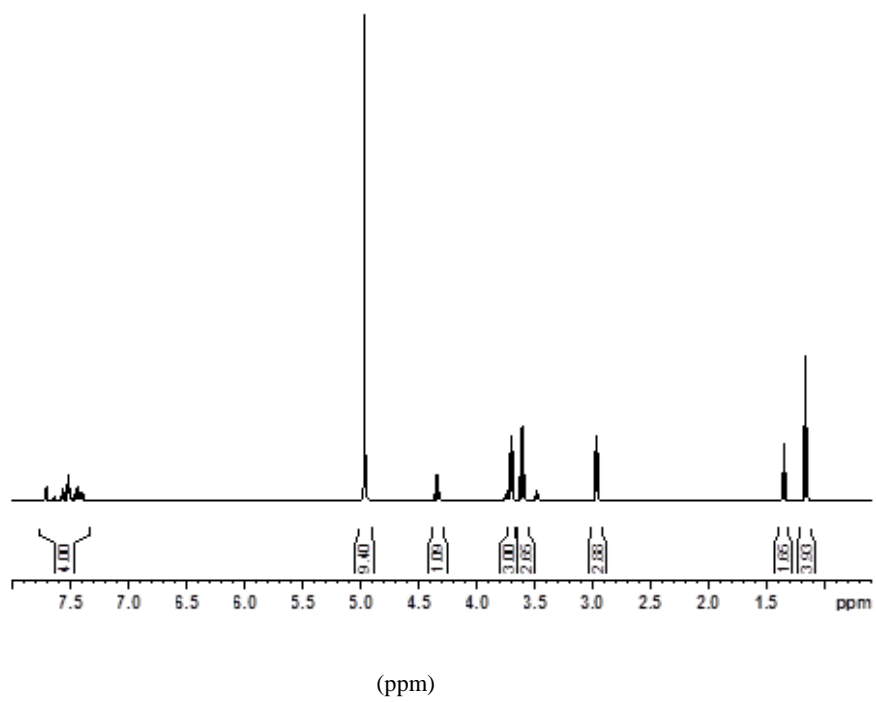
Miguel Iglesias, Safira M. Barros, Jamile S. Serra, Artur Alcoeres, Natalia Ferreira Dpto. de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil e-mail: [jamilleserra@hotmail.com](mailto:jamilleserra@hotmail.com)

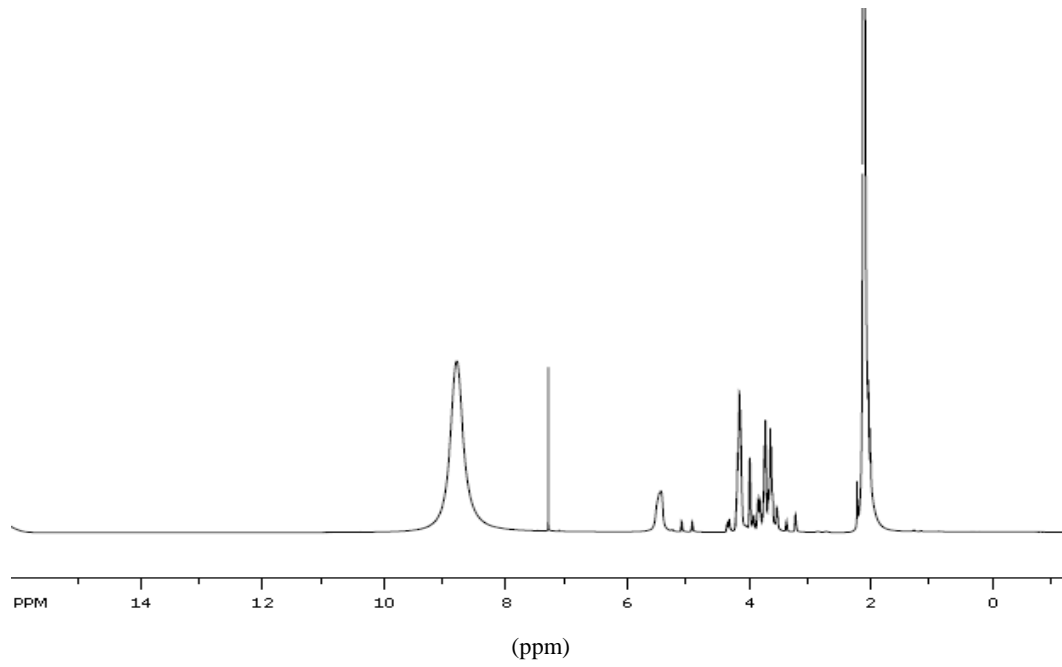
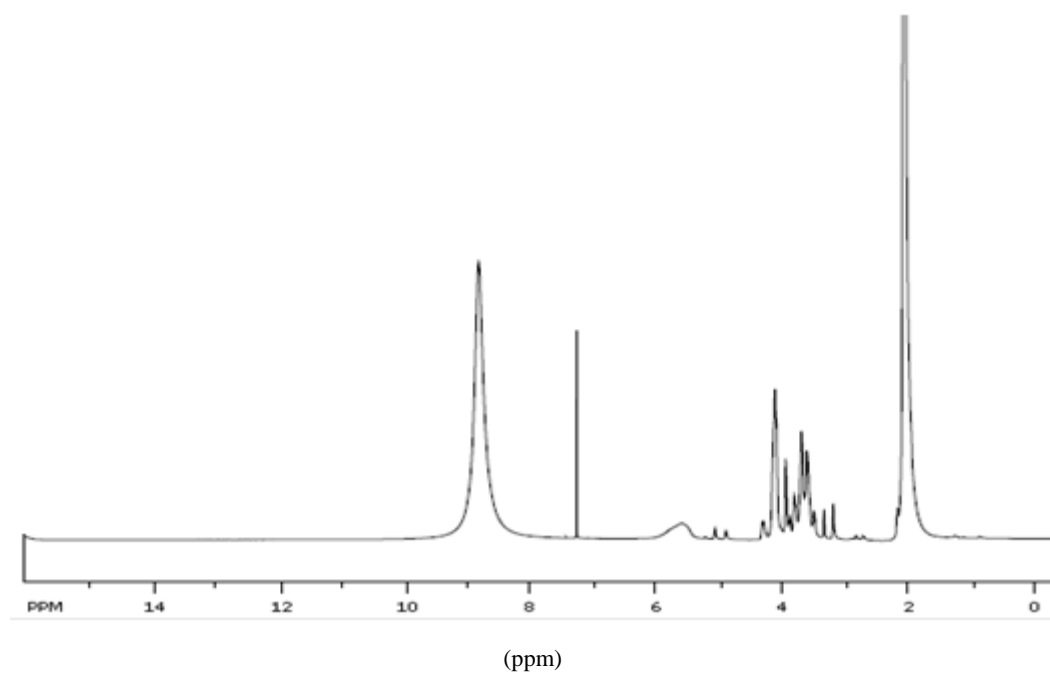
Triacetin (glycerol triacetate) is one of the important derivatives of glycerol and can be applied into many industrial fields. Usually, it is prepared industrially in the presence of strong mineral acidic catalysts. The main shortcomings include serious environmental issues, complicated technique of synthesis and no recyclability of the used catalyst. In this work, the results of application of a collection of protic ionic liquids as homogeneous catalysts for triacetin esterification is reported. The study analyzed a wide spectrum of ionic structures, the proposed protic ionic liquids comprising aliphatic, aromatic or polivalent structures as anions and mono or disubstitutions into the cations. The protic ionic liquids catalysts were used without apparent lost of efficiency in repeated cycles, with excellent performance and conversion into triacetin yield remained above 90%.

**APÊNDICE B– Espectroscopias****RMN ( $^1\text{H}$ )****RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN ( $^1\text{H}$ ) DOS LIP'S****2-HEAF****2- HEACi**

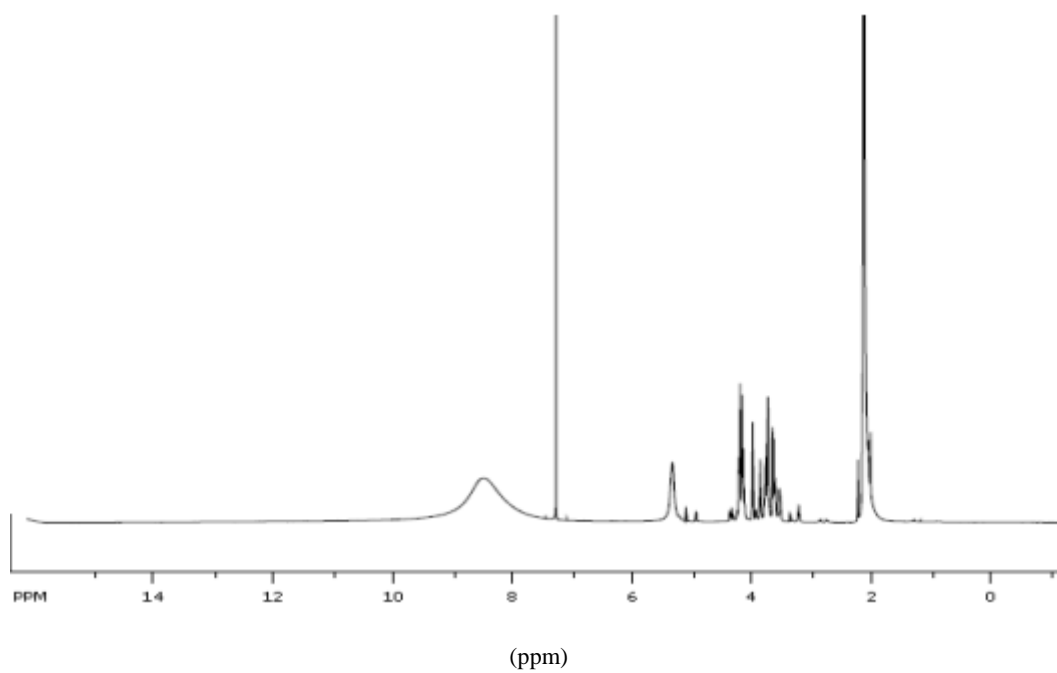
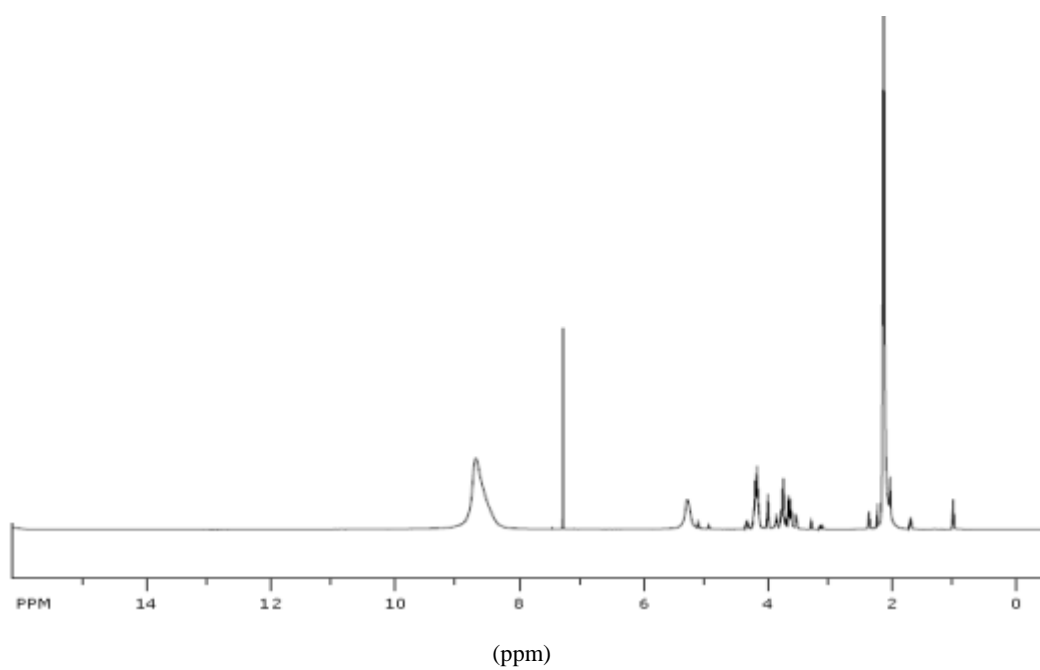
**2-HDEACi****2- HEAPr**

**2-HEAF****2-HDEABu**

**2-HEABu****2-HEAFt**

**RMN ( $^1\text{H}$ ) AMOSTRAS DA MISTURA REACIONAL****2-HDEACi, 80°C, 1h****2-HDEACi, 100°C, 1h**



**2-HDEACi, 60°C,1h****2-HEABu, 80°C,4h**

**2-HDEABu, 80°C, 4h**