UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

THAIENY ZUCOLOTTO

**Síntese de líquidos iônicos para a esterificação do glicerol e estudo cinético da
reação**

SÃO PAULO

2021

THAIENY ZUCOLOTTO

Síntese de líquidos iônicos para a esterificação do glicerol e estudo cinético da reação

Trabalho apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

SÃO PAULO

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de setembro de 2021

Assinatura do autor: Thaieny Zucolotto

Assinatura do orientador: M. Schmid

Catálogo-na-publicação

Zucolotto, Thaieny

Síntese de líquidos iônicos para a esterificação do glicerol e estudo cinético da reação / T. Zucolotto -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

103 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Glicerol 2.Líquidos iônicos 3.Cinética 4.Esterificação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho à ciência, a todos que ainda a defendem e àqueles que ainda se dedicam a estudá-la.

AGRADECIMENTOS

Em máximo teor, agradeço à Deus por conceder toda a minha trajetória exatamente como foi e pelos ensinamentos que por vezes me mantiveram de pé.

Aos meus pais, pelo amor incondicional e incentivo durante a caminhada.

Aos velhos amigos, que se mantiveram presentes como possível e aos novos amigos, que ajudaram tanto quanto possível nesta jornada.

Ao meu orientador, professor Schmal, que acreditou em mim desde o princípio e apoiou este projeto, auxiliando tanto quanto poderia para que tudo transcorresse fluidamente.

A todos os colegas e professores que foram, e continuam sendo, fonte de inspiração como cientistas e como pessoas.

Agradeço aos técnicos, professores e alunos que auxiliaram em tantos momentos nas dificuldades técnicas do laboratório e por compartilharem com paciência seus conhecimentos.

À Universidade de São Paulo, ao Departamento de Engenharia Química, ao LaPCat e demais laboratórios pela oportunidade e estrutura concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa a mim conferida.

EPÍGRAFE

“We're almost there, but nowhere near it. All that matters is that we're going”

(Amy Sherman-Palladino et al., Gilmore Girls)

RESUMO

ZUCOLOTTO, T. Síntese de líquidos iônicos para a esterificação do glicerol e estudo cinético da reação. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Como alternativa aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis vêm sendo largamente utilizados. Um subproduto do biodiesel, o glicerol, é usado na indústria farmacêutica, de alimentos e de cosméticos. A esterificação do glicerol, resulta na formação, dentre outros, da triacetina, que tem sido citada como aditivo para combustíveis do tipo diesel e biodiesel, prometendo reduzir o ponto de névoa, diminuir a viscosidade do combustível, melhorar o fluxo a frio, reduzir a emissão de partículas de hidrocarbonetos e monóxido de carbono e aumentar o número de octano na gasolina. Este estudo explora a esterificação do glicerol catalisada por líquidos iônicos. Para isso, foram sintetizados e caracterizados líquidos iônicos funcionalizados com aminas, que posteriormente participaram como catalisadores em reações de esterificação do glicerol com ácido acético. O rendimento das reações e a seletividade aos produtos foram avaliados em diferentes condições reacionais, variando-se parâmetros como a proporção de reagentes, temperatura da reação e quantidade de catalisador, e foi determinada a influência de cada parâmetro sobre a conversão e seletividade. Ademais, realizou-se um estudo cinético que permitiu estimar os parâmetros cinéticos e determinar as velocidades das reações diretas e inversas.

Palavras-chave: Glicerol. Líquidos Iônicos. Cinética. Esterificação.

ABSTRACT

ZUCOLOTTO, T. Synthesis of ionic liquids for glycerol esterification and kinetic study of the reaction. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

As an alternative to fossil fuels, biofuels have been widely used. A by-product of biodiesel, glycerol, is used in the pharmaceutical, food and cosmetic industries. The esterification of glycerol results in the formation, among others, of triacetin, which has been cited as an additive for diesel and biodiesel fuels, promising to reduce the cloud point, decrease fuel viscosity, improve cold flow and reduce emission of hydrocarbon particles and carbon monoxide and increase the octane number in gasoline. This study explores glycerol esterification catalyzed by ionic liquids. For this, ionic liquids functionalized with amines were synthesized and characterized, which later participated as catalysts in esterification reactions of glycerol with acetic acid. The reaction yield and product selectivity were evaluated under different reaction conditions, varying parameters such as the proportion of reactants, reaction temperature and amount of catalyst, and the influence of each parameter on the conversion and selectivity was determined. Furthermore, a kinetic study was carried out to estimate the kinetic parameters and determine the speeds of the direct and inverse reactions.

Keywords: Glycerol. Ionic Liquids. Kinetics. Esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Equação geral da transesterificação	25
Figura 2 - Equação geral da transesterificação	26
Figura 3 – Equação geral da hidroesterificação	27
Figura 4 – Evolução da produção de biodiesel	30
Figura 5 – Estrutura do glicerol	35
Figura 6 – Glicerina gerada na produção de biodiesel segundo regiões	37
Figura 7 – Aplicações do glicerol industrial	38
Figura 8 – Alguns produtos de obtenção do glicerol	40
Figura 9 – Mecanismo reacional para a esterificação de Fischer	42
Figura 10 – Mecanismo de acetilação da glicerina em meio ácido	43
Figura 11 – Mecanismo de acetilação da glicerina em meio básico	43
Figura 12 – Reação glicerol e ácido acético	45
Figura 13 – Ésteres de glicerol.....	45
Figura 14 – Rotas para a síntese de líquidos iônicos	59
Figura 15 – Equação geral das reações de síntese de líquidos iônicos	64
Figura 16 - Sistema de síntese dos líquidos iônicos	65
Figura 17 - Líquidos iônicos sintetizados	70
Figura 18 - FTIR dos Líquidos Iônicos.....	72
Figura 19 - Curvas TGA dos Líquidos Iônicos.....	73
Figura 20 - Superfícies de resposta para reações com 2HEAA	79
Figura 21 - Superfícies de resposta para reações com 2HDEAA	79
Figura 22 - Superfícies de resposta para reações com 2HEAPr	80
Figura 23 - Superfícies de contorno para reações com 2HEAA.....	80
Figura 24 - Superfícies de contorno para reações com 2HDEAA	81
Figura 25 - Superfícies de contorno para reações com 2HEAPr	81
Figura 26 – Distribuição dos resíduos para 2HEAA	81
Figura 27 – Distribuição dos resíduos para 2HDEAA.....	82
Figura 28 – Distribuição dos resíduos para 2HEAPr.....	82
Figura 29 – Reações do código	83

Figura 30 – Relação pontos teóricos e experimentais.....	87
Figura 31 – Resíduos e curva normal	88
Figura 32 – Arrhenius para cada catalisador.....	90
Figura 33 – Modelo dinâmico.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de biocombustíveis por país	20
Tabela 2 – Classificação dos biocombustíveis.....	21
Tabela 3 – Diferentes métodos para produção de biodiesel	23
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens de diferentes catalisadores na produção de biodiesel.....	24
Tabela 5 – Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel	29
Tabela 6 – Matérias primas para a produção de biodiesel	29
Tabela 7 – Diferentes origens e modos de obtenção de óleos e gorduras.....	30
Tabela 8 – Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.....	31
Tabela 9 – Parâmetros do biodiesel	33
Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C	35
Tabela 11 – Tipos de glicerol e aplicações	37
Tabela 12 – Produtos da glicerina e aplicações	39
Tabela 13 – Planejamento experimental	67
Tabela 14 – Especificações do cromatograma.....	68
Tabela 15 – Líquidos iônicos sintetizados	70
Tabela 16 - Propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos	71
Tabela 17 - Índice de acidez dos Líquidos Iônicos.....	71
Tabela 18 - Temperatura Onset dos Líquidos Iônicos	73
Tabela 19 – Conversão, em duplicata, de glicerol por Líquido Iônico	74
Tabela 20 – Níveis do planejamento experimental.....	74
Tabela 21 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HEAA.....	76
Tabela 22 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HDEAA.....	76
Tabela 23 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HEAPr	77
Tabela 24 – Falta de ajuste e contribuições	78
Tabela 25 – Constantes de equilíbrio.....	85
Tabela 26 – Parâmetros cinéticos estimados	85
Tabela 27 – Parâmetros cinéticos calculados.....	88
Tabela 28 – Relação entre temperatura, catalisador e velocidade	89
Tabela 29 - Reagentes e suas especificações	103

Tabela 30 - Equipamentos e suas especificações.....	103
---	-----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. OBJETIVO GERAL	16
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1. PANORAMA GLOBAL	17
3.2. BIOCOMBUSTÍVEL	19
3.2.1. Matérias-primas para a produção de biocombustível	20
3.2.2. Aspectos relevantes sobre a escolha da utilização de biocombustíveis	21
3.3. BIODIESEL.....	22
3.3.1. Rotas para a produção de biodiesel	23
3.3.1.1. <i>Transesterificação.....</i>	25
3.3.1.2. <i>Esterificação</i>	26
3.3.1.3. <i>Hidroesterificação</i>	27
3.3.2. As matérias primas para a produção de biodiesel.....	28
3.3.3. Programas de incentivo ao biodiesel e produção em números.....	30
3.3.4. Aspectos ambientais e parâmetros de avaliação da qualidade do biodiesel	32
3.4. GLICERINA.....	34
3.4.1. O glicerol	35
3.4.2. O mercado da glicerina	36
3.4.3. Transformações para a valorização do glicerol.....	40
3.5. ESTERIFICAÇÃO	41
3.5.1. Esterificação do glicerol.....	42
3.5.1.1. <i>Produtos da esterificação do glicerol e aplicações</i>	45
3.6. CATÁLISE	47
3.6.1. Catalisadores.....	47
3.6.2. A catálise nas reações de esterificação do glicerol.....	49
3.7. LÍQUIDOS IÔNICOS	52
3.7.1. As propriedades e aplicações dos líquidos iônicos.....	53

3.7.2. Produção e regeneração de líquidos iônicos.....	59
3.7.3. Os líquidos iônicos nas reações de esterificação do glicerol	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
4.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	64
4.1.1. Caracterizações.....	65
4.2. EXECUÇÃO DAS REAÇÕES E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS	66
4.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA GASOSA.....	68
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR)	71
5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	72
5.3. ANÁLISE DAS REAÇÕES	73
5.3.1. Conversão de glicerol	73
5.3.2. Seletividade	75
5.4. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	78
5.5. ESTUDO CINÉTICO DAS REAÇÕES	82
5.6. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	84
6. CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE A	103

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os atuais padrões mundiais de produção e consumo de energia baseiam-se no emprego de fontes fósseis, relatam Goldemberg e Lucon (2007). O aumento dos preços do petróleo, a poluição ambiental e as alterações climáticas são fatores que impulsionam o uso de biocombustíveis como uma alternativa de energia renovável e menos poluente (SALLET; ALVIM, 2011).

A transesterificação é a rota de produção de biodiesel comercialmente mais aplicada, comentam Miao, Li e Yao (2009). Nunes et al. (2013) destacam como matérias primas principais para a produção de biocombustíveis, a gordura animal e o óleo vegetal, sendo esse combustível significativo pela ausência de enxofre, biodegradabilidade, não toxicidade e por ser menos contribuinte ao efeito estufa que o diesel (RAMESHBABU et al., 2020). Assim, é esperado que o Brasil, por sua extensa biodiversidade e largo território, possa apresentar-se como potência para a produção de insumos que possam servir como matéria prima para a produção de biodiesel.

O glicerol é um subproduto da produção de biodiesel, sendo gerado em grandes quantidades, proporcionalmente à produção do biodiesel, e apesar da vasta gama de aplicações, possui volume excedente no mercado (YANG et al., 2020; CELIBERTO et al., 2017; DETONI; DA SILVA; SOUZA, 2020). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) divulgou que a produção total de glicerina no ano de 2017 chegou a cerca de 375 mil m³, contra os cerca de 125 mil m³ no ano de 2008, um aumento de cerca de 3 vezes o valor em um período de 9 anos. Como resultado, Peiter et al. (2016) comentam ocorrer a estocagem do produto sem um destino definido. A Empresa de Pesquisa Energética relata, em relatório de 2018, a exportação para a China de 79% do total de glicerina produzida no Brasil, estimando o valor exportado em 292 mil toneladas no ano de 2018, 19,4% superior ao ano anterior.

Mota, Pinto e Lima (2017) abordam alternativas para a inserção da glicerina no mercado, como a sua transformação em éteres, ésteres, acroleína e acetais. Os ésteres formados a partir de glicerina, segundo Mota, Silva e Gonçalves (2009), são usualmente utilizados nos mais diversos ramos. O monoacetato de glicerol pode ser aplicado na fabricação de explosivos, como agente gelatinizante e solvente de tinturas. O diacetato de glicerol é vendido como agente amaciante, solvente e lubrificante. O triacetato de glicerol, por sua vez, tem uma vasta rede de aplicações, podendo ser utilizado desde a fabricação de filtros de cigarro e plastificante de celulose a fixador de perfume e aditivo para gasolina.

Melero et al. (2007) e Kale et al. (2015) descrevem que a esterificação do glicerol é comercialmente realizada através do uso de catalisadores homogêneos, tais como o ácido sulfúrico, ácido hidrocloreídrico, ácido p-toluenossulfônico e ácido fluorídrico, mas que estes futuramente deverão ter seu uso restringido em detrimento do aumento das regulamentações e exigências ambientais de manejo e despejo e devido à características como periculosidade, corrosividade e dificuldade de separação destes catalisadores do meio reacional.

Os líquidos iônicos vêm sendo cada vez mais estudados no ambiente acadêmico, podendo ser utilizados como solventes ou catalisadores para reações orgânicas (CONSORTI et al., 2001). Comercialmente, é usado como solvente na oligomerização do buteno e na alquilação de olefinas (HOLBREY; SEDDON, 1999). Como catalisador, algumas aplicações podem ser exemplificadas, como na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais (GHIACI et al., 2011), dessulfurização oxidativa do diesel (JIANG et al., 2018) e reações de hidrossililação (KUKAWKA et al., 2019).

Neste sentido, características como a baixa pressão de vapor, baixa inflamabilidade, estabilidade térmica, biodegradabilidade, baixa toxicidade e capacidade de regeneração conferem a alguns dos líquidos iônicos atributos propícios para o uso como catalisadores em reações de esterificação do glicerol (SCHREKKER et al., 2008; DAS; ROY, 2012; OLIVEIRA et al., 2014).

Comparativamente, catalisadores heterogêneos possuem melhor estabilidade térmica e baixa resistência à transferência de massa (MELERO et al., 2007; JÉRÔME; POUILLOUX; BARRAULT, 2008), mas estes apresentam como empecilhos a baixa estabilidade térmica, no caso de resinas, resistência à transferência de massa, no caso de zeólitas, e a perda de sítios ativos devido à alta solubilidade em meio polar, no caso de heteropoliácidos. Por fim, a presença de água pode também afetar o desempenho desses catalisadores devido à sua natureza higroscópica.

Reações de esterificação do glicerol têm sido estudadas com catalisadores heterogêneos, como resinas de troca iônica, zeólitas e sílicas mesoporosas (MARWAN et al., 2019; ZHU et al., 2013), sendo possível a conversão de glicerol em valor superior a 95% (GONÇALVES et al., 2008; KALE et al., 2015) e seletividade à triacetina em torno de 45% (TESTA et al., 2013; ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013; REZAYAT; GHAZIASKAR, 2009). Como catalisadores homogêneos, observa-se o ácido fosfórico, ácido clorídrico e ácido nítrico (KHAYOON; HAMEED, 2011), tendo reações com ácido sulfúrico apresentado seletividade para a triacetina em 75% (DESSIMONI et al., 2018).

Novas rotas de esterificação do glicerol têm sido desenvolvidas através da catálise por líquidos iônicos, destacando-se aqueles funcionalizados com imidazol (LI et al., 2009), funcionalizados com grupos sulfônicos (LIU et al., 2011), baseados em nitrogênio (KEOGH; TIWARI; MANYAR, 2019) e baseados em piridina (HUANG et al., 2014).

Líquidos iônicos funcionalizados com aminas já têm sido observados no meio acadêmico, seja em estudos de adsorção de CO₂ (SARDAR et al., 2020; NKINAHAMIRA et al., 2017), na aplicação como eletrólitos (JEONG et al., 2019), na extração de compostos de interesse (SHI et al., 2020; KHODAKARAMI; ALAGHA, 2020; CICHOWSKA-KOPCZYŃSKA; ARANOWSKI, 2020) ou como catalisadores na síntese de carbonato de glicerol (ELHAJ; WANG; GU, 2019), na alquilação de enxofre tiofênico (TANG et al., 2020) e na síntese de derivados do bis (indolil) metano (HONARMAND; ESMAEILI, 2017).

Muito embora a série de aplicações dos líquidos iônicos baseados em amina, destacando-se a catálise de reações orgânicas, e as características que tornam estes líquidos como atrativos catalisadores - a preparação simples, a capacidade de regeneração e as vantagens ambientais já relatadas -, considera-se coerente a ampliação de estudos das aplicações destas substâncias, uma vez que ainda há poucas publicações acadêmicas do seu uso em reações de esterificação. Este fato, aliado à necessidade de se desenvolver rotas de síntese da triacetina com melhores rendimentos reacionais, sustentado pela gama de aplicações da triacetina, e a problemática do excedente de glicerol no mercado, constituem os pilares deste trabalho.

Complementarmente, é desenvolvido um estudo cinético das reações de esterificação realizadas em laboratório, tornando possível estimar os parâmetros cinéticos das reações diretas e inversas. Esta etapa é determinante para compreender a velocidade das reações e explicar a seletividade aos produtos.

2. OBJETIVOS

Apresentam-se nessa seção os objetivos definidos para este trabalho, servindo de norte e fim para todo o projeto.

2.1. OBJETIVO GERAL

Propõe-se estudar a transformação do glicerol em ésteres a partir da reação com ácido acético, utilizando como catalisadores líquidos iônicos próticos sintetizados a partir de aminas. As reações são estudadas através de um planejamento experimental, variando uma série de parâmetros reacionais com o objetivo de prever a conversão de glicerol e a seletividade aos produtos. Ainda, é estudada a cinética das reações, com a predição dos parâmetros cinéticos envolvidos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos nomeiam as etapas esperadas na realização do projeto, tendo em vista uma determinação mais explícita, menos concisa e menos generalista. Quanto às etapas que definem o andamento desta pesquisa constam:

- Sintetizar líquidos iônicos à base de amina e caracterizá-los;
- Realizar reações de esterificação da glicerina em associação com ácido acético, tomando como base um planejamento experimental;
- Avaliar e quantificar a conversão de glicerol e a seletividade aos produtos;
- Criar um código fonte para a predição dos parâmetros cinéticos das reações envolvidas no sistema e avaliar a velocidade e energia envolvidas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Durante o decorrer deste tópico serão relatadas, de maneira informativa, os elementos ligados direta e indiretamente à esta pesquisa a fim de se promover o embasamento teórico sobre os temas em destaque. Esse tópico visa, sobretudo, servir como base para o entendimento e fundamentação de todo o trabalho.

3.1. PANORAMA GLOBAL

Publicações de Castro (2011) e Defanti, Siqueira e Linhares (2010) revelam uma ligação direta entre o crescimento populacional e a transformação energética dos países. Segundo eles, uma modificação dos processos de industrialização e urbanização alcançam alteração nos padrões do estilo de vida da população e nos impactos ambientais até então observados.

Wu et al. (2019) afirmam que o desenvolvimento do mundo globalizado é acompanhado do aumento da demanda energética, tendo o consumo de energia mundial praticamente dobrado entre os anos de 1975 e 2015. Os autores colocam como medida para garantir a segurança do meio ambiente e do suprimento de energia, dada a evolução dos valores de demanda, a inserção de políticas de planejamento e conservação de energia.

“Os padrões atuais de produção e consumo de energia são baseados nas fontes fósseis, o que gera emissões de poluentes locais, gases de efeito estufa e põem em risco o suprimento de longo prazo no planeta” (GOLDEMBERG; LUCON, 2007, p. 7). “Com a crescente evidência das consequências da poluição sobre as condições ambientais inicia-se discussão da substituição de combustíveis fósseis por outras fontes energéticas” (PEREIRA; BRANCHI; FERREIRA, 2019, p. 40).

Uma análise estatística sobre a energia mundial, apresentada pela British Petroleum (BP), em 2018, aponta que a demanda por energia aumentou, se comparada ao valor médio da última década, e houve crescimento do consumo de petróleo, gás natural e de energias renováveis. A energia elétrica renovável cresceu cerca de 17%, valor acima da média de 10 anos, sendo a energia eólica responsável por mais da metade do crescimento das energias renováveis e a solar por mais de um terço desse valor. A BP destaca ainda, em nota: “o sistema de energia elétrica precisa se descarbonizar”, fazendo um apelo ao uso de fontes de energia com mínima emissão de carbono.

Estudos de Ramos et al. (2003) alertam sobre o aumento da emissão de gases causadores do efeito estufa, produzidos principalmente pelo uso de combustíveis fósseis, não renováveis. Segundo suas pesquisas, esse aumento tem provocado mudanças a nível global, como a alteração dos valores de precipitação pluviométrica, o aumento da temperatura média global e a elevação do nível dos oceanos, fatores os quais podem ser devastadores quando aliados ao aumento da população mundial.

“Há uma inegável relação entre o gás carbônico, o mais importante gás de efeito estufa, e a atividade humana de transporte, sobretudo com a utilização de veículos impulsionados por combustíveis de origem fóssil” (TAMBOR et al., 2017, p. 2). O petróleo, “além de emitir grande quantidade de gases poluentes, é esgotável e suas maiores jazidas se localizam em regiões politicamente conturbadas, o que provoca constantes variações em seu preço” (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2008, p. 3). “De qualquer modo, nenhuma das transições energéticas do passado se fez por causa do esgotamento físico de uma fonte de energia” (SACHS, 2007, p. 22).

Segundo dados disponibilizados pelo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), o Brasil emplacou, em 2018, 100 746 553 veículos. Em 2017, este valor havia sido de 97 091 956 veículos emplacados, e em 2016 foram 93 567 603 veículos. Além do aumento da frota de veículos a cada ano no Brasil, o mesmo também tem sido observado para outras regiões do mundo, conforme dados apresentados pela Wards Intelligence, uma empresa dedicada à inteligência e negócios do mundo automobilístico.

O aumento da frota de veículos, como discutido, está ligado diretamente ao consumo de combustíveis fósseis e à emissão de gases poluentes, portanto, fica fácil justificar as preocupações ambientais apresentadas e se torna alarmante pensar no impacto que todos esses fatores combinados podem causar.

É imprescindível a transição do consumo de energias de origem fóssil para alternativas mais verdes, com preço competitivo, escalabilidade e eficiência. Essa mudança deve acontecer não somente para evitar um colapso ambiental, mas também para que a diminuição dos níveis das reservas de combustíveis fósseis não acarrete em uma crise geopolítica ou econômica, evitando-se chegar a um nível crítico das reservas de combustível, que poderia assim causar um temor para a economia e para o abastecimento mundial.

3.2. BIOCOMBUSTÍVEL

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define: “Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia”. Macario (2015) acrescenta: “podendo ser produzidos em grande e pequena escala pela agricultura moderna”.

Segundo pesquisas realizadas por Nunes et al. (2013), os biocombustíveis apresentam uma alternativa para a redução da emissão de carbono na atmosfera, sendo este último considerado um dos materiais responsáveis pelo efeito estufa. Os autores declaram: “são tidos como ecologicamente favoráveis, uma vez que liberam 50% menos material particulado e 98% menos enxofre, além de serem biodegradáveis e não tóxicos”.

“Fatores, como o aumento dos preços do petróleo, a poluição ambiental e as alterações climáticas, estão impulsionando o uso de biocombustíveis como uma alternativa de energia renovável e menos poluente capaz de fomentar o desenvolvimento de regiões agrícolas pobres” (SALLET; ALVIM, 2011, p. 1). “No momento os biocombustíveis são o potencial substituto mundial dos combustíveis fósseis” (LOFRANO; OLIVEIRA, 2015, p. 92).

Para Gorren (2009), os biocombustíveis ganham destaque visto que a abundância e a diversidade de matérias-primas dá força ao seu desenvolvimento e o domínio de técnicas agrícolas tornam esses produtos acessíveis. “Fatores como disponibilidade e preço das matérias-primas e a necessidade de desenvolvimento de biocombustíveis para outras aplicações, como a aviação, mantêm esforços de pesquisadores no desenvolvimento de novas rotas e novos biocombustíveis” (REZENDE; PASA, 2017, p. 561).

Em relatório mais recente, divulgado pela British Petroleum (BP) em 2019, a produção mundial de biocombustível é estimada em cerca de 95 371 000 toneladas, número 9,72% maior do que no ano anterior. Os países que detêm as maiores parcelas na produção mundial podem ser vistos na Tabela 1, bem como a quantidade produzida em milhões de toneladas.

O fato de que os dois maiores produtores detêm o equivalente a 62,35% da produção mundial de biocombustíveis sugere haver uma necessidade de desenvolvimento e melhoria de processos para esse tipo de combustível em outros países, a fim de que a tecnologia não seja apenas de uma pequena parcela dos países.

Tabela 1 - Produção de biocombustíveis por país

País	Produção (toneladas)	Porcentagem do total (%)
Estados Unidos da América	38 088 000	39,9
Brasil	21 375 000	22,4
Indonésia	4 849 000	5,1
Alemanha	3 445 000	3,6
China	3 099 000	3,2
França	2 727 000	2,9
Argentina	2 726 000	2,9
Tailândia	2 119 000	2,2
Holanda	2 099 000	2,2
Espanha	1 840 000	1,9

Fonte: Adaptado de British Petroleum (2019).

3.2.1. Matérias-primas para a produção de biocombustível

Guo, Song e Buhain (2014) sintetizam os biocombustíveis como sendo desenvolvidos e utilizados em três formas principais: sólida, líquida e gasosa. Os autores afirmam que a combustão direta é a forma mais eficiente de se utilizar a bioenergia, assim sendo, biocombustíveis na forma sólida tem sido os mais consumidos no mundo, como é o caso da madeira, caracterizada pela emissão de gases poluentes oriundos da combustão incompleta deste material.

Macario (2015) destaca algumas das matérias-primas para a produção de biocombustíveis: espécies vegetais como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas como a soja, o milho, a canola, o babaçu e a mamona. Outras pesquisas demonstram a viabilidade da produção de biocombustível a partir de fontes menos usuais, como é o caso relatado por Salla et al. (2010), que destacam o uso da mandioca. Defanti, Siqueira e Linhares (2010) utilizam algas fotossintetizantes e Mota et al. (2009) introduzem acerca da semente de algodão, amendoim, girassol, macaúba e de pinhão manso. Neste contexto, o prefixo "bio" é aplicado pelo fato de o biocombustível ser produzido por fontes renováveis de energia de biomassa.

Em geral, Macario (2015) sintetiza as fontes utilizadas para geração de biocombustível como sendo a biomassa onde, segundo o mesmo, “energia é gerada através da decomposição de materiais orgânicos como esterco, restos de alimentos e resíduos agrícolas que produzem gás metano”. “A partir da biomassa, é possível gerar energia elétrica e também produzir biocombustíveis líquidos para substituir os combustíveis fósseis em veículos automotores” (GORREN, 2009, p. 17).

Com uma extensa lista de matérias-primas possíveis para a produção de biocombustível, é de se esperar que uma série de tipos de biocombustíveis possa ser obtida. Guo, Song e Buhain (2014) citam a madeira, bioetanol, biodiesel, biogás e gás de síntese. De maneira geral, Oliveira, Suarez e Santos (2008) expõem dados que tornam possível a construção da Tabela 2, que resume grosseiramente os biocombustíveis por matéria-prima, forma de produção e composição química.

Tabela 2 – Classificação dos biocombustíveis

Biocombustível	Matéria-prima	Processos de obtenção	Composição química
Carvão vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc.)	Fermentação anaeróbica	Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
Biogás	Todo tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H_2
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: Adaptado de Oliveira, Suarez e Santos (2008).

3.2.2. Aspectos relevantes sobre a escolha da utilização de biocombustíveis

Nunes et al (2013) destacam que a utilização de biocombustíveis na matriz energética promove uma “contribuição para o aumento de emprego na zona rural, a redução da dependência de fontes de origem fóssil e de alguns tipos de resíduos, além do menor investimento financeiro em pesquisas”. Macario (2015) acrescenta ainda como outras vantagens: “o CO_2 emitido por veículos movidos a combustíveis limpos (como exemplo o etanol), é reabsorvido pelas plantações de cana-de-açúcar, o que torna a utilização dos biocombustíveis amplamente satisfatória”.

É importante, porém, ressaltar algumas preocupações no que diz respeito a esse combustível. Pompelli (2011) traz destaque para a utilização de grandes quantidades de água para o cultivo das matérias-primas que posteriormente servirão de base para os biocombustíveis, além do desmatamento florestal, a redução da produção de alimentos (uma vez que as áreas de plantio estarão destinadas ao cultivo para produção de energia) e o aumento da degradação do solo devido ao cultivo das espécies.

Apesar do êxtase para a produção de biocombustíveis, para que haja um sucesso na implementação desse combustível é necessário também grande investimento em tecnologia nos setores de agricultura e logística, bem como desenvolvimento de plantas industriais com baixas emissões, regularidade das regiões de cultivo e preocupação quanto à utilização de agrotóxicos e a possível contaminação do solo por estes.

3.3. BIODIESEL

Segundo relatam Suarez e Meneguetti (2007), a grande problemática do abastecimento de petróleo mundial e dos conflitos armados, bem como o surgimento de alternativas para o suprimento de energia distantes ao petróleo levou à busca por soluções que pudessem substituir os combustíveis de origem fóssil. Inicialmente estudou-se a possibilidade de realizar reações de esterificação, craqueamento e transesterificação para a obtenção de combustíveis que pudessem ser utilizados em motores à combustão do tipo otto e diesel, para que não fosse necessário a criação de novos motores, mas sim que se pudesse substituir ou aditar os combustíveis já existentes.

A partir de investimentos em pesquisas na Bélgica, com foco em reações de transesterificação, foi possível o aprimoramento de reações de triacilglicerídeos com etanol ou metanol para a formação de um combustível conhecido como biodiesel, o que gerou, posteriormente, em 1937, a primeira patente “relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos” (SUAREZ; MENEGUETTI, 2007).

Seguido as pesquisas desenvolvidas na Bélgica, outros países como a França e os Estados Unidos da América também desenvolveram tecnologias para a produção de biodiesel sob diversas fontes de matéria prima. Oliveira, Suarez e Santos (2008) descrevem que o biodiesel está inserido de forma efetiva, da produção ao consumo, nos países como Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos.

Dados mais recentes divulgados por Biodiesel BR revelam a produção do biodiesel em países como Estados Unidos da América, Brasil, França, Alemanha, Indonésia, Itália, Argentina, Colômbia, Malásia e Índia, sobretudo devido às exigências legais de inclusão de biodiesel nos combustíveis nacionais, incentivos fiscais e taxação dos derivados de petróleo.

A grande problemática energética e ambiental que a dependência de combustíveis fósseis traz para o mercado pode ser vista como um incentivo para a inserção do biodiesel no cenário econômico. Além de uma alternativa viável para a escassez do fornecimento de combustíveis de origem fóssil, é uma rota para a autossuficiência energética do país. O biodiesel é também uma solução mais ecológica no que diz respeito à menor emissão de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos, em relação ao diesel convencional, e é dito como “biodegradável, não tóxico e praticamente livre de enxofre e compostos aromáticos” (ABDALLA et al., 2008, p. 260).

3.3.1. Rotas para a produção de biodiesel

Ramos et al. (2003) trazem uma definição para o biodiesel sob o ponto de vista químico, sendo este: “éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilglicerídeos (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico”.

Além das reações de transesterificação e esterificação, mais conhecidas para a obtenção de biodiesel, existem ainda algumas outras rotas como a microemulsão e a pirólise, diz Macedo (2013), e a hidroesterificação, conforme Encarnação (2008). Alguns dos métodos são definidos na Tabela 3, adjunto às vantagens e desvantagens do biodiesel oriundo de cada um destes.

Tabela 3 – Diferentes métodos para produção de biodiesel

Método	Definição	Vantagens	Desvantagens
Microemulsão	Equilíbrio coloidal de dispersões isotrópicas formada espontaneamente entre dois líquidos imiscíveis e uma ou mais moléculas pequenas anfifílicas	Combustível com menor viscosidade e melhores padrões de pulverização durante combustão	Menor número de cetano e teor energético
Pirólise	Conversão de substâncias de cadeia longa (oriundas de biomassas) para a produção de biodiesel, por meio de calor	Quimicamente similar a gasolina e diesel derivados de petróleo	Alto gasto de energia e custo maior
Esterificação	Reação de conversão de ácido graxo, na presença de álcool e catalisador, para a formação de ésteres	Alta velocidade e rendimento	Necessidade de pré-tratamento e pouca disponibilidade de resíduos ácidos para produção em larga escala
Transesterificação	Reação de gordura ou óleo com um álcool, na presença de catalisador, para a produção de ésteres e glicerol	Renovável, maior número de cetano, emissões de gases tóxicos reduzidas, maior eficiência de combustão	Subproduto (glicerol) e águas residuais

Fonte: Adaptado de Macedo (2013).

Macedo (2013) faz uma análise mais criteriosa, aquém dos métodos de produção de biodiesel, dividindo os catalisadores utilizados nas reações quanto ao tipo, podendo estes ser básicos ou ácidos, e subdivide-os em heterogêneo e homogêneo. A autora completa ainda exemplificando cada um dos tipos de catalisadores e apresentando suas vantagens e desvantagens. Os dados relatados pela autora foram, por fim, agrupados e serviram como base para elaboração da Tabela 4.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens de diferentes catalisadores na produção de biodiesel

Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
BÁSICOS			
Homogêneos	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável, moderadas condições operacionais	Baixa quantidade de ácidos graxos livres, condições anidras, saponificação, formação de emulsão, lavagem, descartável
Heterogêneos	CaO, CaTiO ₂ , CaZrO ₃ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ /KI, zeólita	Não corrosivo, ambientalmente favorável, reciclável, menos efluentes, fácil separação, alta seletividade, maior vida útil do catalisador	Baixa quantidade de ácidos graxos livres, condições anidras, saponificação, formação de emulsão, lavagem, alta concentração molar de álcool, alta temperatura e pressão, difusão limitada, alto custo
ÁCIDOS			
Homogêneos	Ácido sulfúrico concentrado	Catalisa esterificação e transesterificação simultaneamente, evita a formação de sabão	Corrosão do equipamento, muita água para neutralização, dificuldade de reciclar, alta temperatura, longo tempo reacional, baixa atividade catalítica
Heterogêneos	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , ácido de nióbio, sulfato de zircônia	Catalisa esterificação e transesterificação simultaneamente, reciclável, ambientalmente favorável	Baixas concentrações de sítios ácidos, baixa microporosidade, difusão limitada, alto custo
Enzimas	Lipases	Evita a formação de sabão, não poluente, fácil purificação	Alto custo, desnaturação

Fonte: Adaptado de Macedo (2013).

3.3.1.1. Transesterificação

A transesterificação é a rota de produção de biodiesel mais comercialmente aplicada e costuma utilizar catalisadores básicos homogêneos. Encarnação (2008) alerta para a necessidade de que os óleos a serem processados tenham baixo teor de ácidos graxos livres e umidade, evitando a formação de produtos saponificados (pela reação de água e ésteres), visto que estes diminuem a eficiência de conversão da reação.

Quando as reações de transesterificação ocorrem em meio ácido, a água no meio reacional também deve ser evitada. Escorsim (2018) explica que a presença de água pode hidrolisar os triacilglicerídeos e os monoésteres alquílicos, resultando na formação de ácidos graxos livres. “A reação ocorre por meio do ataque nucleofílico da água que, assim como o álcool, apresenta 2 pares de elétrons disponíveis no oxigênio e reage prontamente com o eletrófilo (íon oxônio)”. Ou seja, há uma espécie de competição entre ácidos graxos livres e monoésteres alquílicos.

Vale ressaltar, para os processos de transesterificação, a geração de efluentes oriundos das etapas de lavagem para a remoção do catalisador, álcool e glicerol, sobretudo quando há uso de catalisadores homogêneos. Nas reações com catalisadores ácidos há ainda preocupação em relação ao processo, no sentido de que o emprego destes catalisadores pode provocar a corrosão de reatores, tubulações e demais equipamentos.

A Figura 1 demonstra de forma esquemática uma reação geral de transesterificação sob ação de um catalisador. “Os íons alcóxidos são os nucleófilos nesta reação. Estes podem ser adicionados diretamente no meio de reação ou podem ser produzidos “in situ”, mediante a reação de uma base de Brönsted-Lowry” (ESCORSIM, 2018, p. 22). Abdalla (2008) comenta que subprodutos da reação, como torta e farelo, são formados e podem servir como fonte de renda alternativa.

Figura 1 - Equação geral da transesterificação

Fonte: Da Autora.

Schuchardt, Sercheli e Vargas (1998) apontam a relação álcool/triglicerídeo como determinante para a reação de transesterificação. Os autores ressaltam ser necessário um excesso de álcool para o favorecimento do produto biodiesel, mas que valores muito altos podem dificultar a recuperação do glicerol. É necessário esse excesso para que seja possível deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. A importância do conhecimento da razão ideal entre álcool e triglicerídeo é definitiva para que se obtenha o sucesso da reação, no sentido de se obter o melhor rendimento possível, com menores consumos de reagentes e menor geração de resíduos.

Os autores seguem ainda descrevendo a reação de transesterificação sob o ponto de vista do catalisador usado. Para as reações desempenhadas sob efeito de um catalisador do tipo ácido, o tempo de reação foi identificado com significativamente mais alto se comparado com reações realizadas com uso de um catalisador considerado básico. Além disso, descrevem que características como a temperatura e a pureza dos reagentes podem influenciar o comportamento da reação.

3.3.1.2. Esterificação

As reações de esterificação, outra rota possível para a produção de biodiesel, por sua vez, são reversíveis e ocorrem quando há interação entre um ácido carboxílico e um álcool, formando assim monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) e água. A Figura 2 mostra de forma esquemática uma reação geral de esterificação e os compostos envolvidos. Assim como no processo de transesterificação, ácido é necessário para protonar o oxigênio da carbonila, aumentando o caráter eletrofílico do carbono devido à formação de um íon oxônio.

Figura 2 - Equação geral da transesterificação

Fonte: Da Autora.

A esterificação é empregada em matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos livres e geralmente é utilizada como método de pré-tratamento de óleo com elevada acidez. A cinética de esterificação de ácidos graxos é mais favorecida que a cinética de transesterificação em meio ácido. “Mesmo com estas limitações, a reação em meio ácido proporciona a obtenção de elevados rendimentos em monoésteres graxos, sendo vantajosa para o processamento de matérias-primas cuja acidez elevada impossibilita a reação em meio alcalino” (ESCORSIM, 2018, p. 28).

3.3.1.3. Hidroesterificação

Quanto à obtenção de biodiesel por hidroesterificação, esta rota permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) independente da acidez e da umidade que possuem (ENCARNAÇÃO, 2008, p. 21). Neste processo, tem-se uma etapa de hidrólise seguida pela separação do glicerol e da água do meio e, por fim, uma etapa de esterificação. A equação geral que representa a hidrólise pode ser vista na Figura 3.

Figura 3 – Equação geral da hidroesterificação

Fonte: Da Autora.

Conforme explica Encarnação (2008), através da hidroesterificação é possível obter uma glicerina de grau alimentício, caso seja utilizada uma matéria-prima de grau alimentício. O mesmo não é observado para reações de transesterificação, visto que há sais, álcool e outras impurezas presentes na glicerina. De forma análoga, afirma-se então que o biodiesel gerado possui tamanho grau de pureza que não se faz necessário etapas de lavagem, não havendo também geração de efluentes ou consumo de outros compostos químicos.

A etapa da esterificação pode ser acompanhada de catálise homogênea, heterogênea, enzimática ou supercrítica. Destaca-se que a esterificação em catálise heterogênea demanda altas temperaturas e a enzimática demanda custos mais elevados e maiores tempos de reação.

3.3.2. As matérias primas para a produção de biodiesel

É comum se imaginar que o Brasil, por sua extensa biodiversidade e largo território possa apresentar-se como um grande potencial para a produção de insumos que possam servir como matéria prima para a produção de biodiesel. De acordo com pesquisas realizadas por Macedo (2013), pode-se dividir os tipos de óleos aptos a serem usados para produção de biodiesel em três categorias: óleo comestível, óleo não comestível e outros.

Dentre os óleos comestíveis, temos o exemplo de espécies como soja, colza, girassol, dendê, amendoim, milho e algodão. Os óleos não comestíveis podem ser oriundos do pinhão manso, sebo e aves. A classificação de “outros” compreende óleos e gorduras residuais. Ramos et al. (2003) explica que, em geral, pode-se utilizar qualquer óleo vegetal para produzir biodiesel, mas que nem todo óleo vegetal, ou oleaginosa, deve ser utilizado para esse fim, isso porque cada óleo possui características intrínsecas que podem ou não resultar num biodiesel de boa qualidade.

Conforme o autor, óleos vegetais que tenham uma viscosidade muito elevada ou que possuam teores de iodo muito altos não são desejáveis para serem utilizados como matéria prima, podendo transferir essas características para o produto final, acarretando na inadequação do combustível para aplicação nos motores do ciclo diesel.

Além das especificações de cada material, é importante se ter em mente que outros aspectos como a produtividade por área, a sazonalidade, o preço de cultivo, o impacto socioambiental e a adaptação climática são fatores igualmente relevantes para a utilização do material como matéria prima para a produção do biodiesel.

Portanto, uma matéria prima coerente para a utilização na produção do biodiesel deve possuir viabilidade econômica e técnica, levando-se em consideração também os processos envolvidos para a extração do óleo e seu tratamento e considerando-se que o material possibilite escalabilidade industrial, bom rendimento do produto final no motor e que atenda a demanda do mercado.

Avaliando-se as especificidades relatadas, é possível identificar na Tabela 5, com fontes da pesquisa de Ramos et al. (2017), alguns exemplos de oleaginosas encontradas no Brasil que possuem potencial para geração de biodiesel. Há também informações sobre a quantidade de óleo produzida por cada espécie, informações sobre o cultivo e o rendimento de óleo.

Tabela 5 – Oleaginosas cultivadas no Brasil com potencial para produção de biodiesel

Cultivar	Óleo (%)	Cultivo	Rendimento de óleo (Kg/ha)
Palma (fruto)	22	Perene	2000 – 8000
Pinhão manso	38	Perene	1200 – 1500
Babaçu	60	Perene	120
Mamona	3,6 -59,8	Anual	470
Amendoim	40 – 60	Anual	788
Girassol	40 – 47	Anual	774
Soja	18 – 21	Anual	560
Colza	34 – 40	Anual	570
Algodão (caroço)	18 - 20	Anual	361

Fonte: Adaptado de Ramos et al. (2017).

Uma das características essenciais para a escolha de uma oleaginosa como matéria prima para o biodiesel é a quantidade de óleo que pode ser extraída da mesma, isso porque essa característica pode significar a redução dos custos de produção.

Observa-se, na Tabela 5, que a soja não se encontra dentre as que possuem maior porcentagem de óleo. Em contrapartida, a Tabela 6, que mostra o percentual das principais matérias primas utilizadas no país para a produção de biodiesel, revela que a soja é o material mais utilizado no país para a produção de biodiesel. Tal fato pode ser justificado pela grande escalabilidade da soja, o que equilibra essa disparidade.

Tabela 6 – Matérias primas para a produção de biodiesel

Matéria-prima (m³)	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2018/17 (%)
Total	1 614 834	2 387 639	2 672 771	2 719 897	2 921 006	3 415 467	3 938 873	3 817 055	4 289 351	5 303 632	23,65
Óleo de soja	1 250 590	1 980 346	2 171 113	2 105 334	2 231 464	2 265 558	3 061 027	3 020 819	3 072 446	3 703 066	20,53
Óleo de algodão	70 616	57 054	98 230	116 736	64 359	76 792	78 840	39 628	12 426	49 175	395,74
Gordura animal	255 766	302 459	358 686	458 022	578 427	675 861	738 920	622 311	720 935	860 194	19,32
Outros	37 863	47 781	44 742	39 805	46 756	37 255	60 086	137 297	483 544	691 197	42,94

Fonte: Adaptado de ANP.

A Tabela 6 refere-se à gordura animal como sendo a gordura bovina, de frango e de porco, e a classificação “outros” inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

Destaca-se a grande parcela que a gordura bovina ocupa dentro do setor, sendo a segunda maior fonte de óleo para a transesterificação. Por fim, observa-se o crescimento ao longo dos últimos anos da utilização de óleos do tipo gordura animal para a produção do biodiesel e a importância dos óleos de origem aquém aos óleos e gorduras vegetais.

A diversidade de materiais que podem ser utilizados na reação de transesterificação ressalta o potencial de produção desse combustível em diferentes áreas do país, de acordo com as características ambientais de cada região. A Tabela 7 mostra as categorias principais que dividem os grupos de óleos utilizados na produção de biodiesel, suas origens e o modo de obtenção usual.

Tabela 7 – Diferentes origens e modos de obtenção de óleos e gorduras

Grupo	Origem	Modo de obtenção
Óleos e gorduras animais	Matadouros e frigoríficos	Extração com água e vapor
Óleos e gorduras vegetais	Culturas de oleaginosas	Extração mecânica (prensas), por solventes e mista
Óleos residuais de frituras	Uso doméstico e industrial	Coleta

Fonte: Adaptado de Macedo (2013).

3.3.3. Programas de incentivo ao biodiesel e produção em números

Os grandes impactos ambientais e a variação do preço do petróleo são fatores que favorecem a solidificação do mercado de biodiesel no mundo. Enquanto isso, no Brasil, os programas de incentivos para a inserção desse produto no mercado contribuem ainda mais para o estabelecimento de novas fontes de energia para o transporte.

Dados fornecidos pelo anuário da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2018) mostram, conforme Figura 4, a evolução da produção de biocombustíveis ao longo dos últimos anos.

Figura 4 – Evolução da produção de biodiesel

Fonte: Adaptado de ANP.

Observa-se que a produção de biodiesel no país vem crescendo consideravelmente. Durante quase uma década a produção passou de pouco mais de um milhão de metros cúbicos ao ano para mais de 4 milhões de metros cúbicos ao ano. Programas governamentais de incentivo à produção de biodiesel podem ser a justificativa para um crescimento tão expressivo na produção do biodiesel. Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de inserir o biodiesel na matriz energética brasileira.

Somente em 13 de janeiro de 2005, com a Lei 11.097/2005, aprovada pelo Congresso Nacional, estabeleceu-se percentuais mínimos obrigatórios para a adição de biodiesel ao diesel consumido no país. Valor este que deveria ser aplicado a partir de 2008. Certamente foi um marco propulsor para o desenvolvimento do setor.

Com a evolução do mercado, houve então a adaptação da porcentagem obrigatória de biodiesel a ser adicionada ao diesel. Estes valores são divulgados pela ANP e todos os valores já estipulados para a comercialização no Brasil estão descritos na Tabela 8. Nesta, a coluna à esquerda mostra o início de vigência da quantidade em porcentagem estipulada de biodiesel a ser acrescentado, enquanto a quantidade em porcentagem é descrita na coluna à direita na tabela.

Tabela 8 – Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil

Data	Teor
2003	Facultativo
Janeiro de 2008	2%
Julho de 2008	3%
Julho de 2009	4%
Janeiro de 2010	5%
Agosto de 2014	6%
Novembro de 2014	7%
Março de 2017	8%
Março de 2018	10%
Março de 2019	11%
Março de 2020	12%
Março de 2021	13%

Fonte: Adaptado de ANP.

Para o acompanhamento dos valores estabelecidos, é comum que se adote a notação BXX, onde B refere-se à biodiesel e XX ao valor, em porcentagem, de biodiesel presente no óleo diesel. A sigla B2, por exemplo, significa uma mistura de 98% de diesel e 2% de biodiesel e B100 corresponde ao biodiesel puro. Entende-se então que a partir de março de 2021 está vigente a comercialização obrigatória do combustível B13, constituído de 13% de biodiesel e 87% de diesel.

Quanto aos órgãos reguladores do setor de biodiesel no Brasil e suas funções individuais, pode-se destacar:

- Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) - órgão de responsabilidade do Ministro de Estado de Minas e Energia, responsável por assessorar o presidente da República e auxiliar na criação de políticas e diretrizes de energia;
- Ministério de Minas e Energia (MME) - responsável pela execução da política energética;
- Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) - regulamenta o mercado do biodiesel, sobretudo na fiscalização das atividades econômicas integrantes;
- Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA) – concede o Selo Combustível Social;
- Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) – responsável pelo zoneamento agrícola.

3.3.4. Aspectos ambientais e parâmetros de avaliação da qualidade do biodiesel

Como já discutido, o biodiesel é uma fonte de energia menos poluente, quando comparada com o diesel de petróleo, seja para o transporte urbano ou rodoviário e oferece uma alternativa benéfica ao meio ambiente. Conforme Ramos et al. (2003), o biodiesel demonstra valores de emissão de monóxido e dióxido de carbono e material particulado inferiores ao diesel comum, além de emitir uma quantidade inexistente de enxofre, ou seja, não há emissão de gases sulfurados.

A fim de se garantir a qualidade do desempenho do biodiesel, a segurança no manuseio, transporte e uso do combustível durante todo o processo de produção até o consumidor final, são estabelecidos parâmetros através dos chamados padrões de qualidade. Esses padrões determinam os limites a serem atingidos pelo biodiesel para que este possa ser aprovado para a comercialização.

Lôbo, Ferreira e Cruz (2009) apontam que a qualidade do biodiesel pode variar significativamente devido ao tipo de éster envolvido ou à presença de contaminantes, podendo esses últimos ser oriundos da matéria prima, do processo de produção ou até mesmo da forma de estocagem aplicada ao biodiesel.

Pela eminência de perda da qualidade do produto final e visto a necessidade de garantia da qualidade do produto, seja pelo desempenho do motor ou pela segurança dos envolvidos, é essencial que se desenvolvam técnicas de análise e correção dos parâmetros do biodiesel, que garantem, ainda, a qualidade das emissões.

Sob o ponto de vista dos contaminantes presentes na matéria prima, podem ser realizados ensaios para verificação do teor de enxofre, cuja presença “está associada à emissão de material particulado, danos à saúde e à corrosão de partes do motor” (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009, p. 1597), e corrosividade ao cobre, cálcio e magnésio, que também, conforme Lôbo Ferreira e Cruz (2009), estão associados à corrosão do motor ou do tanque de armazenamento.

Para avaliação do processo produtivo podem ser observados: aspecto, contaminação total, glicerina livre e total, resíduo de carbono, teor de éster, ponto de fulgor, metanol e etanol, cinzas sulfatadas e sódio e potássio. Quanto à averiguação das propriedades específicas moleculares, pode-se avaliar: massa específica, viscosidade cinemática, índice de iodo, destilação, número de cetanos, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez. Por fim, para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem é comum que se estude: estabilidade à oxidação, água e sedimentos e índice de acidez.

De maneira geral, a ASTM (American Society of Testing and Materials) e o CEN (Comité Européen de Normalisation) são órgãos que desenvolvem e publicam normas que determinam os padrões de qualidade americanos e europeus, respectivamente. Para o biodiesel, estes órgãos possuem a norma ASTM D6751, no caso do órgão americano, e EN 14214, no caso do órgão europeu, que são geralmente usados como base para elaborar outros padrões. Os padrões de qualidade para o biodiesel brasileiro foram baseados nestas duas resoluções e suas definições são encontradas na Resolução ANP nº 50 de 23 de dezembro de 2013 (RANP 50 – 2013).

A Tabela 9 resume de forma objetiva alguns dos parâmetros estabelecidos pela resolução brasileira e quais os impactos que valores inadequados podem ocasionar.

Tabela 9 – Parâmetros do biodiesel

Parâmetro	Causas
Fósforo	As emissões irão conter grande quantidade de materiais particulados que poderão influenciar na operação de conversores catalíticos automotivos.
Enxofre	Afeta os conversores catalíticos, provoca emissão de material particulado, danos à saúde, corrosão de partes do motor (atribuída aos ácidos sulfúrico e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível). Se o teor de enxofre for baixo, há perda de lubricidade devido à remoção de compostos de nitrogênio e de oxigênio durante o processo de dessulfurização.
Glicerina	Em altas concentrações: quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, há separação da glicerina nos tanques de estocagem, formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos.
Ponto de fulgor	Parâmetro importante quanto à segurança no armazenamento e no transporte, principalmente quando a transesterificação foi realizada com metanol que, além de altamente inflamável, apresenta elevada toxidez.
Massa específica	A presença de impurezas poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

Viscosidade cinemática	Tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor.
Número de cetanos	É indicativo do tempo de atraso na ignição de combustíveis para motores do ciclo diesel, logo, reflete a qualidade da ignição do combustível. Quanto maior o número de cetanos mais curto será o tempo de ignição.
Ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez	À baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor.
Estabilidade à oxidação	A oxidação forma produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor.
Água e sedimentos	Além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos.
Índice de acidez	É de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água.

Fonte: Adaptado de Lôbo Ferreira e Cruz (2009)

3.4. GLICERINA

A produção de biodiesel resulta na formação de coprodutos, sobretudo o glicerol. Silva (2011) destaca que o glicerol é formado independente da oleaginosa utilizada. Mota, Pinto e Lima (2017) comentam que o glicerol é também coproduto da indústria de sabão e que outras formas de obtenção incluem a conversão do propeno, de algas, fermentação do açúcar e também pode ser produzido a partir do álcool alílico, por via fermentativa ou por hidrogenação de carboidratos.

Cordoba (2011) explica que o tipo de gordura utilizada, o método e os processos de fabricação do biodiesel são fatores que interferem nas propriedades físicas e químicas do glicerol obtido. Em geral, a diferença entre as gorduras a serem utilizadas está na quantidade de ácidos graxos livres. Estes últimos estão associados a outros componentes, como é o caso dos triglicerídeos, que podem reagir e alterar as propriedades do glicerol e até mesmo do biodiesel.

Denomina-se glicerina bruta ou glicerina loira o glicerol como subproduto da produção do biodiesel, sem etapa de purificação. A glicerina refinada é obtida por processos de evaporação flash, filtração e adição de químicos para a retirada de impurezas. A glicerina bruta de origem na gordura animal é considerada a de menor qualidade, isto porque, devido ao alto teor de ácidos graxos saturados, apresenta-se em estado sólido, possui maior viscosidade e ponto de ebulição que as demais, podendo apresentar impurezas como água, álcool, sais inorgânicos e material não graxo e possui, portanto, menor valor de mercado (CORDOBA, 2011, p. 50).

Umpierre e Machado (2013) expõem uma relação de extrema importância para o estudo do glicerol e para o entendimento dos impactos deste subproduto no mercado: “De toda a matéria-prima usada para produzir biodiesel, através de transesterificação, 10 % em massa é convertida em glicerol”. De maneira geral, para facilidade de cálculos e entendimento, é comum adotar que a cada 100 kg de biodiesel produzido são gerados, em contrapartida, cerca de 10 kg de glicerol.

Além da relação apresentada, os autores alertam ainda para a problemática que esses dados podem significar, uma vez que a crescente produção de biodiesel traz consigo o aumento dos volumes de glicerol produzido. Estes volumes gerados tornam-se preocupantes à medida em que o mercado ainda não consegue absorver toda a produção de glicerol.

3.4.1. O glicerol

Encontra-se comumente em trabalhos científicos as nomenclaturas de glicerol e glicerina para o que se refere ao subproduto da produção de biodiesel. Alguns autores, como é o caso de Souza (2012), preferem tratar o glicerol como o subproduto da reação de produção do biodiesel e a glicerina como uma forma mais pura do glicerol, distribuída comercialmente após etapas de tratamento e, em geral, com pureza mínima de 95%.

Conforme apresentado por Beatriz, Araújo e Lima (2011), por definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o glicerol é também conhecido pelo nome sistemático de 1,2,3-propanotriol, sendo classificado como um tri-álcool com 3 carbonos. Sua estrutura química pode ser observada na Figura 5 e propriedades físico-químicas na Tabela 10.

Figura 5 – Estrutura do glicerol

Fonte: Da Autora.

Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20°C

Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09382 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2°C
Ponto de ebulição	290°C
Ponto de fulgor	160°C

Fonte: Adaptado de Beatriz, Araújo e Lima (2011).

Souza (2012) descreve em seu trabalho que o glicerol é um líquido oleoso, incolor, inodoro, viscoso e atóxico, “solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano. É insolúvel em hidrocarbonetos”. Algumas propriedades intrínsecas ao glicerol são sua grande flexibilidade e a capacidade de formar ligações de hidrogênio do tipo intra e intermoleculares.

3.4.2. O mercado da glicerina

Beatriz, Araújo e Lima (2011) discorrem sobre a glicerina bruta, que pode chegar a possuir até 20% de impurezas e acrescentam que esse fato contribui largamente para a inutilização direta do glicerol, sendo, portanto, necessária a aplicação de processos para a purificação deste material. Os autores ressaltam que as impurezas dependem diretamente do tipo de oleaginosa utilizada no meio reacional, bem como do tipo de catálise empregada. Quanto maior a qualidade do biodiesel produzido, melhores serão seus coprodutos e menores serão os investimentos empregados para purificar a glicerina.

Souza (2012) informa que a glicerina bruta adquirida através da reação de transesterificação “é constituída por 80% de glicerol e o restante é sabão, álcool, ácidos graxos e sais”. Presume-se intuitivamente, por conseguinte, que é indispensável a aplicação de processos de purificação do glicerol a fim de se obter um produto de interesse ao mercado e que possa apresentar possibilidade de reutilização e aproveitamento, evitando-se assim o descarte de um material de baixo valor agregado.

Alguns dos métodos e tecnologias utilizados para a purificação do glicerol no mercado constituem a acidificação, neutralização, resina de troca iônica, destilação à vácuo e a separação por membrana. Win e Trabold (2018) alertam para o consumo energético e os custos de capital demandados pelas técnicas usualmente empregadas, fazendo um apelo ao desenvolvimento de alternativas para aplicação em larga escala.

Win e Trabold (2018), Mendes et al, (2017) e Mota, Pinto e Lima (2017) explicam que o glicerol pode ser categorizado em grupos, definidos de acordo com a pureza do material e sua aplicação. À medida em que a pureza aumenta, o preço também se eleva e as indicações para o uso são alteradas. Em suma, os tipos de glicerol e outras características são representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Tipos de glicerol e aplicações

Tipo	Conteúdo em glicerol	Aplicação
Glicerol bruto	70 – 90%	Utilizado como suplemento alimentício para animais.
Grau técnico	99,5% (via processo sintético)	Utilizado como material bruto na indústria química.
Grau USP	99,5% (via gordura animal ou óleo vegetal)	Utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos.
Grau FCC	99,7% (via óleo vegetal)	Utilizado na indústria alimentícia e adequado para uso em alimentos e bebidas kosher.

Fonte: Adaptado de Win e Trabold (2018), Mendes et al, (2017) e Mota, Pinto e Lima (2017).

Informações contidas na Figura 6 revelam a crescente geração de glicerina no Brasil ao longo dos últimos anos. Percebe-se a evolução da produção de glicerina na região sul, que concorre em valores próximos à produção da região centro-oeste do país. Além disso, a produção total de glicerina no ano de 2017 chegou a cerca de 375 mil m³, contra os cerca de 125 mil m³ no ano de 2008, uma evolução de cerca de 3 vezes o valor em um período de 9 anos.

Figura 6 – Glicerina gerada na produção de biodiesel segundo regiões

Fonte: Adaptado de ANP.

Dados apresentados no trabalho de Monteiro et al. (2018) tornaram possível a construção da Figura 7, que descreve sobre as principais aplicações da glicerina na indústria. Observa-se a grande variedade de ramos apresentados, comprovando mais uma vez o enorme potencial deste mercado.

Figura 7 – Aplicações do glicerol industrial

Fonte: Adaptado de Monteiro et al. (2018).

Muito embora a grande variedade de aplicações da glicerina, estudos recentes, como é o caso do de Oliveira (2017), Beserra, Cesar e Peres (2016), Celiberto et al. (2017), Bordignon et al. (2017), Silva (2018) e Vieira (2018) alertam para o volume excedente deste produto no mercado devido ao grande aumento no investimento e na demanda de biodiesel.

Em seu estudo, Petricoski (2017) destaca preocupação quanto a este excedente de glicerina e justifica pelo fato de a glicerina precipitar-se e tornar-se insolúvel quando em contato com rios e lagos, causando assim uma dificuldade na oxigenação dos organismos aquáticos. Além disso, a glicerina pode emitir acroleína quando simplesmente queimada, formando assim um composto tóxico e cancerígeno.

Justifica-se, portanto, a grande necessidade de pesquisa para o crescimento do setor e a importância do desenvolvimento de novas rotas para o aproveitamento deste subproduto sem que se sobrecarregue as áreas de estocagem ou sem que haja perda de valor agregado do produto.

Algumas propostas de rotas para a utilização da glicerina e a sua reinserção no mercado são apresentadas em estudo como o de Mota, Silva e Gonçalves (2009). A partir dos dados apresentados no trabalho dos autores, foi possível desenvolver a Tabela 12, onde tem-se alguns dos produtos que podem ser obtidos através da glicerina e, em seguida, a aplicação de cada um destes.

Tabela 12 – Produtos da glicerina e aplicações

Produto formado a partir da glicerina	Aplicação do produto obtido
Acetal	Melhoramento das propriedades de queima em combustíveis.
Éteres	Aditivo para combustíveis e solventes.
Ésteres	Surfactantes.
Acroleína	Produção de ácido acrílico (uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos) e produção de metionina (aminoácido empregado na indústria alimentícia).
Propanodiol	Agente anticongelante e para produção de polímeros e fibras sintéticas de poliésteres.
1,3-di-hidróxi-acetona (DHA)	Bronzeadores e para produção de polímeros.
Gás de síntese	Síntese de metanol (que poderia ser novamente utilizado em processos de transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel), para reação de deslocamento para gerar hidrogênio de uso em células a combustível ou na síntese de amônia, e no processo de Fischer-Tropsch, para produção de hidrocarbonetos, sobretudo na faixa do óleo diesel.
Carbonato de glicerina	Solvente industrial e monômero na preparação de policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas.

Fonte: Adaptado de Mota, Silva e Gonçalves (2009).(2017)

Gomes (2017) apresenta dados que complementam a Tabela 12. Segundo a autora, os principais compostos químicos produzidos a partir da glicerina são:

- Ácidos – ácido glicérico, ácido tartárico, ácido mesoxálico e semi-aldeído mesoxálico;
- Aldeídos e cetonas – gliceraldeído, di-hidroxiacetona, aldeído hidroxipirúvico;
- Álcoois – acroleína, propilenoglicol, glicidol e propanol;
- Ésteres – resinas alquílicas, gomas de ésteres, nitroglicerina e nylon;
- Carbonatos – carbonato de glicerol;
- Outros – benzoatos, formiatos e cloridinas.

Por fim, Serra (2017) traz ainda que os acetais têm também aplicação como surfactantes, flavorizantes e solventes. Os éteres podem ter potencial aplicação como surfactantes em cosméticos e na indústria alimentícia. A acroleína é um intermediário para a produção de ácido acrílico, sendo este último utilizado na produção de tintas e adesivos. Finalmente, os ésteres podem ainda ser usados como agentes gelatinizantes, solventes para tinturas, plastificante de celulose na fabricação de filtros de cigarros, como componente ligante para combustíveis sólidos de foguetes, fixador de perfumes, fabricação de cosméticos e fungicidas e como aditivo para combustíveis.

3.4.3. Transformações para a valorização do glicerol

As transformações químicas do glicerol são vistas como uma alternativa a ser aplicada para a obtenção de um produto de maior valor agregado, levando também valor à cadeia de produção do biodiesel. Espera-se que, com a expansão dos biocombustíveis, a produção mundial de glicerol aumente e o seu preço diminua, trazendo cada vez mais a necessidade da valorização deste produto.

Mota, Pinto e Lima (2017) avaliam que o glicerol bruto tem valor de mercado de US\$0,09 a US\$0,20 por quilograma, enquanto o glicerol puro pode variar de US\$0,60 a US\$0,91 por quilograma. Por sua vez, Win e Trabold (2018) estimam que o valor de mercado para o glicerol bruto é de US\$300 por tonelada, o glicerol de grau técnico é avaliado em US\$800 por tonelada e o glicerol de grau USP ou FCC em US\$800 por tonelada.

Algumas das transformações que podem ser realizadas ao glicerol, apontadas por Mota, Pinto e Lima (2017) são a esterificação, eterificação, oligomerização, reforma, hidrogenólise, ciclização, oxidação e desidratação. Estas, outras transformações e produtos podem ser observados na Figura 8.

Figura 8 – Alguns produtos de obtenção do glicerol

Fonte: Adaptado de Mota, Pinto e Lima (2017).

3.5. ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação são conhecidas como sendo aquelas onde ocorre interação entre um álcool e um ácido carboxílico, dando origem a dois produtos: a água e o éster. A água é formada através da união do grupo hidroxila do ácido carboxílico com o hidrogênio do álcool primário. O restante da cadeia carbônica, tanto do ácido carboxílico como do álcool, se une para assim produzir o éster.

A esterificação pode também ocorrer entre um ácido inorgânico e um álcool, embora neste caso a formação de água seja dada de forma contrária à situação anterior. Para esta situação, é visto que o grupo hidroxila será agora proveniente do álcool, enquanto o hidrogênio será derivado do ácido. Este fenômeno pode também ser observado entre um ácido carboxílico e um álcool secundário ou terciário.

Fogaça (2012) revela que o conhecimento acerca da distinção da formação da água nestes casos foi dada através do estudo da esterificação em experimentos laboratoriais controlados, em que o oxigênio do álcool era o isótopo do oxigênio 18, que é um elemento radioativo. Deste modo, após se realizar a reação de esterificação, foi possível identificar onde encontrava-se o oxigênio 18 e concluir-se então o mecanismo reacional.

Uma importante observação deve-se ao fato de que a reação de esterificação é reversível, ou seja, o sentido inverso da reação também ocorre: a água pode reagir com o éster, regenerando o álcool e o ácido de origem, através do mecanismo de hidrólise. Se ela ocorrer em meio ácido, serão formados o ácido e o álcool de origem, mas caso ocorra em meio básico, serão formados um sal de ácido carboxílico (sal orgânico, ou sabão) e álcool, constituindo uma reação de saponificação.

As reações de esterificação são consideradas lentas e, por este motivo, são comumente catalisadas por ácidos fortes. Para este tipo de reação, é comum que se denomine esterificação de Fischer ou esterificação de Fischer-Speier, em homenagem aos responsáveis por sua descoberta. Outras formas de se favorecer o rendimento dos ésteres na esterificação são através do uso em excesso de um dos reagentes (forçando-se o consumo deste), ou através da remoção da água durante a reação, visto que o sistema terá como princípio a reposição de tal produto para manter o equilíbrio.

O mecanismo reacional para a esterificação de Fischer pode ser visto na Figura 9. Primeiramente ocorre a protonação do ácido carboxílico em resposta ao meio ácido em que está inserido (catalisador ácido), formando assim um carbocátion. Este último sofre ataque nucleofílico do álcool e há a formação de um intermediário instável. Assim, há a saída de um próton e a sua incorporação pelo grupo hidroxila, oriundo do ácido carboxílico, e a formação da molécula de água, classificada como um “grupo de saída” e liberada como produto reacional. Por fim, o próton da carbonila é extraído, geralmente pela própria água, gerando o outro produto reacional, o éster.

Figura 9 – Mecanismo reacional para a esterificação de Fischer

Fonte: Da Autora.

3.5.1. Esterificação do glicerol

A esterificação, ou acetilação, do glicerol é usualmente realizada através da reação deste composto com ácido acético ou anidrido acético, obtendo-se como produtos mono, di e triacilgliceróis, ou as chamadas, mono, di e triacetinas (monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol e triacetato de glicerol). Se não por esta rota, as acetinas podem ainda ser obtidas pela transesterificação do glicerol com acetato de metila, embora esta rota apresente rendimento menor (RASTEGARI; GHAZIASKAR; YALPANI, 2015, p. 3279).

A reação de esterificação do glicerol com ácido acético para a formação dos produtos acetilados ocorre em etapas. Primeiramente ocorre a formação da monoacetina, que posteriormente reagirá com o ácido acético do meio, produzindo a diacetina. Esta última, em contato com o ácido acético, formará o terceiro produto, a triacetina. De forma análoga ocorre a reação com o anidrido acético. Vale destacar que a reação com o ácido acético produz também água, enquanto a reação com anidrido produz ácido acético.

Um esquema geral que mostra os mecanismos da acetilação do glicerol em meio ácido pode ser observado na Figura 10. A Figura 11, em contrapartida, demonstra os mecanismos envolvidos na reação em meio básico. O radical “R” pode ser compreendido como H ou COCH₃.

Figura 10 – Mecanismo de acetilação da glicerina em meio ácido

Fonte: Adaptado de Ceron (2010).

Figura 11 – Mecanismo de acetilação da glicerina em meio básico

Fonte: Adaptado de Ceron (2010).

O que se observa, em geral, para as reações descritas, é que aquela que ocorre com anidrido acético é muito mais reativa que a utilizando-se ácido acético. Dessa forma, a reação com anidrido é muito mais rápida e possui conversões em triacetina muito maiores (JIANG et al., 2019, p. 2; KALE et al., 2015, p. 11; MORAIS, 2017, p. 1; ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013, p. 620). Em contrapartida, o valor de mercado do anidrido acético é maior do que do ácido acético, o que não justifica o uso apenas do primeiro reagente (AGHBASHLO et al., 2018, p. 1266; KONG et al., 2016, p. 2; LIAO et al., 2009, p. 989). É possível, porém, o uso destes dois reagentes em conjunto, a fim de balancear a relação custo/produção, podendo-se obter melhores rendimentos da reação, sem que se lide com custos exorbitantes.

Morais (2017) comenta que quando utilizado o anidrido acético, muitas vezes o uso de catalisador é dispensável e as temperaturas reacionais são menores do que quando se utiliza apenas ácido acético, isso pode no processo com ácido acético a reação é endotérmica, enquanto com anidrido acético é exotérmica. O preço elevado do anidrido acético se dá por ser esta “uma substância controlada devido ao seu uso na síntese de narcóticos (acetilação da morfina para a produção de heroína)”. O autor segue ainda comentando que, na indústria, os processos para acetilação do glicerol utilizam-se de tecnologias e processos antiquados, através de reatores sequenciais em bateladas, que operam em altas temperaturas.

Dessa forma, a demanda de energia e os custos de produção nos processos convencionais são elevados e faz-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas que possam ser mais efetivas e menos custosas. Além disso, deve-se considerar também rotas que promovam altas conversões sem a utilização de anidrido acético, visando a diminuição dos custos de reação. Para isso, pode-se investir no estudo para a busca de novos catalisadores, que inutilizem o anidrido acético ou também na proposição das melhores condições reacionais.

Outros problemas relacionados à produção de triacetina nas reações de esterificação do glicerol envolvem a produção de água, no caso da reação com ácido acético. O excesso de água no meio reacional favorece o deslocamento do equilíbrio em direção aos reagentes, dificultando a conversão em triacetina, e favorecendo a geração de uma mistura de acetinas. Para evitar esse problema, é possível a utilização de dispositivos que retirem a água do meio reacional, como pela retirada de água pela destilação azeotrópica com tolueno, embora o uso do tolueno geralmente seja indesejado devido ao seu odor característico, à sua volatilidade, inflamabilidade e seus possíveis danos à saúde se inalado.

3.5.1.1. Produtos da esterificação do glicerol e aplicações

Através da reação entre glicerol e ácido acético pode-se obter cinco produtos acetilados possíveis: 1-monoacetina, 2-monoacetina, 1,3-diacetina, 1,2-diacetina e a triacetina. Um esquema da esterificação do glicerol com ácido acético e formação dos produtos pode ser visto na Figura 12, enquanto a estrutura dos produtos está em destaque na Figura 13.

Figura 12 – Reação glicerol e ácido acético

Fonte: Da Autora.

Figura 13 – Ésteres de glicerol

Fonte: Da Autora.

A mono, di e triacetina são compostos que se apresentam como líquidos à temperatura ambiente. A monoacetina é ligeiramente amarelada (quase incolor), límpida, viscosa e muito higroscópica. A diacetina também tem característica higroscópica. A triacetina tem densidade de 1,16 g/cm³ a 20°C, solubilidade de 7.17 g/100 mL em água, ponto de ebulição de 258°C, massa molar de 218,21 g/mol, ponto de fusão de 3°C e é solúvel em etanol, éter, benzeno e clorofórmio. A solubilidade dos éteres de glicerol decresce conforme ocorre a incorporação do grupo acetato. Assim, a monoacetina é mais solúvel em água do que a triacetina (GOMES, 2017, p. 53).

A triacetina pode reduzir o ponto de névoa (ponto no qual ocorre a formação de cristais de cera, que podem vir a entupir bicos de injeção em motores a diesel), reduzir a viscosidade, melhorar o fluxo a frio e reduzir a emissão de particulados (MORAIS, 2017, p. 6), promover aumento no número de octano na gasolina (LIAO et al., 2010, p. 64), contribuir para a diminuição de emissões de partículas de hidrocarbonetos e monóxido de carbono, além de melhorar a viscosidade dos combustíveis (REBELO; SILVA, 2019, p. 17488).

A monoacetina pode ser empregada em aditivos alimentares, na preparação de antídotos, no fumo e na fabricação de explosivos (MOREIRA-SANTOS; HUPPES DA SILVA; DA SILVA, 2011, p. 1), como agente gelatinizante e como solvente para tinturas (SERRA, 2017, p. 21), como agente plastificante, na produção de pólvora sem fumaça, na indústria de curtume de couro, como agente amolecedor, na produção de poliésteres biodegradáveis e também na química de fármacos (GOMES, 2017, p. 54).

A diacetina é vendida em grau técnico para uso como lubrificante e solvente (SERRA, 2017, p. 21), é usada como intermediária na síntese de lipídios estruturais e para revestimento plastificante (RASTEGARI; GHAZIASKAR; YALPANI, 2015, p. 3), para produção de plásticos biodegradáveis, aplicável em tinta de impressão (GOMES, 2017, p. 41) e em amaciantes (CARVALHO; ARIANE, 2014, p. 19). A mistura dos compostos monoacetina e diacetina possui aplicação em criogenia, poliésteres biodegradáveis, produtos alimentícios e na indústria de cosméticos (FERREIRA et al., 2009, p. 480; MOREIRA-SANTOS; HUPPES DA SILVA; DA SILVA, 2011, p. 1).

A triacetina é usada, principalmente, como aditivo para combustível. Outras possíveis aplicações incluem também: plastificante em filtros de cigarro, agente anti-microbiano, solvente para compostos orgânicos, fixador de perfume, fabricação de cosméticos, produção de filmes fotográficos (GOMES, 2017, p. 54), aplicação em componentes ligantes para combustíveis sólidos de foguete (CARVALHO; ARIANE, 2014, p. 19), fabricação de cosméticos e de fungicidas (SERRA, 2017, p. 21). Misturas de monoacetina, diacetina e triacetina são utilizadas como solventes para tintas de impressão e corantes, como plastificantes e amaciantes (MOREIRA-SANTOS; HUPPES DA SILVA; DA SILVA, 2011, p. 1). Misturas de diacetina e triacetina em combustível diesel servem como aditivo, melhorando a viscosidade e propriedades a frio (RASTEGARI; GHAZIASKAR; YALPANI, 2015, p. 3).

3.6. CATÁLISE

Essencialmente, uma reação química constitui uma série de fenômenos que serão responsáveis pela transformação de uma ou mais substâncias, que reagem entre si, para resultar na formação de um ou mais diferentes compostos. A Cinética Química é a área da ciência que avalia os fatores que influenciam a reação e a variação da concentração das espécies ao longo do tempo, tornando possível determinar a velocidade da reação.

Alguns dos fatores que podem alterar a velocidade de uma reação são:

- Concentração;
- Energia de ativação;
- Temperatura;
- Pressão;
- Superfície de contato;
- Catálise.

Industrialmente, o conhecimento da velocidade de uma reação e o domínio em manipular este elemento tornam-se importantes visto que podem promover a otimização de custos, aumento da produtividade, redução dos tempos de processo e utilização de menor quantidade de reagentes.

3.6.1. Catalisadores

Informações apresentadas no trabalho de Macêdo (2017) esclarecem que, por definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), pode ser chamada de catalisador “uma substância que aumenta a taxa de uma reação sem modificar a mudança de energia global de Gibbs padrão na reação”, e ainda que, após o fim da reação, não seja capaz de influenciar a composição do equilíbrio termodinâmico.

Além disso, catalisadores são conhecidos também por, conforme afirmado por Silva (2017), ao serem adicionados à reação reduzirem a energia de ativação referente à reação e, portanto, serem capazes de aumentar a velocidade da reação sem participarem da mesma. Ainda em seu trabalho, a autora leva como afirmativa: “Para que um catalisador seja considerado bom ou ideal, deve apresentar uma boa atividade catalítica, não ter grandes especificidades, ter durabilidade, estabilidade e possivelmente que seja reutilizável”.

Araújo (2012) segmenta a catálise (efeito causado pelo uso de catalisador) em três tipos: catálise homogênea, catálise heterogênea e catálise enzimática. O autor explica que, quando o catalisador e os reagentes apresentam-se na mesma fase, a catálise é dita homogênea, mas caso apresentem-se em duas ou mais fases, deve ser classificada como heterogênea. Essa relação pode justificar o emprego do catalisador heterogêneo em muitas das reações, visto a facilidade de separação e purificação do meio reacional para recuperação do catalisador.

A capacidade de reutilização do catalisador, uma vez que separado dos reagentes e dos produtos envolvidos, representa uma estratégia econômica e ambiental, isso porque minimiza a produção de resíduos e permite a reutilização do mesmo para inúmeras bateladas de reação.

Quanto aos catalisadores homogêneos, Araújo (2012) destaca como desvantagens a ocorrência de auto-oxidação devido ao choque entre as moléculas quando em solução e a formação de dímeros ativos, que resultam na diminuição do desempenho catalítico quando em solução.

O uso dos catalisadores homogêneos é justificado por sua alta atividade e seletividade (AGHAPOOR et al., 2012, p. 25; DE SMET et al., 2001, p. 597), estas características são, por vezes, mais controláveis que para catalisadores heterogêneos (BERGBREITER, 1998, p. 390), e baixas energias de ativação (GAN; DYSON; LAURENCZY, 2009, p. 206). Para Cole-Hamilton e Tooze (2003), as maiores vantagens desse tipo de catalisador são a acessibilidade de todos os sítios ativos do catalisador, e a possibilidade de melhorar sua quimio-seletividade, regioseletividade e enantioseletividade.

Aghapoor (2012) comenta, como benefícios do uso de catalisadores heterogêneos, a longa vida catalítica, devido à sua fácil recuperação, a estabilidade térmica, baixas propriedades higroscópicas e fácil manuseio. Em geral, os autores que tratam de catálise, como Fan et al. (1999) e Lan, Qu e Sun (2020), são unânimes em destacar como maior atributo do catalisador heterogêneo a fácil separação do meio reacional. Hajjami e Shirvandi (2020) relatam a menor reatividade e menor seletividade dos catalisadores heterogêneos, quando comparados ao homogêneos.

Gondim et al. (2017) descrevem a estrutura dos catalisadores heterogêneos como sendo formados pelos “suporte” e “fase ativa”. Araújo (2012) explica: o primeiro é necessário para atuar como uma espécie de base ou estrutura para o componente catalítico, permitindo uma maior área exposta do agente ativo, logo, maior atividade catalítica. O suporte mantém os cristais do material ativo longe um dos outros, evitando sua sintetização e perda de atividade, tendo, portanto, papel essencial na atuação do catalisador, impedindo que seja transferido para a fase líquida reacional.

Por fim, Macêdo (2017) caracteriza a catálise enzimática como “reações intermediadas por enzimas, sendo extremamente rápidas, estereoespecíficas e só ocorrem em condições específicas de pH, temperatura e pressão”. Adolph e Lorenz (1980) explicam que para as enzimas atuarem é necessário a formação do complexo enzima-substrato. “O substrato deve para isso, na sua forma molecular difundir-se até um local determinado e correspondente da proteína enzimática. Nesse local forma-se o complexo e pode imediatamente passar a reagir”.

Cole-Hamilton e Tooze (2003) expõem que devido às preocupações ambientais e à diminuição do suprimento de matérias-primas e fontes de energia, faz-se necessário a introdução de processos mais limpos na indústria química e farmacêutica. Como resultado, as reações devem conter a maior parte dos seguintes quesitos:

- Usar matérias-primas renováveis;
- Obter um único produto;
- Possuir 100% de eficiência de átomos (todos os átomos dos materiais iniciais terminam em produtos, embora a expulsão de água possa ser aceitável);
- Opere em condições amenas (de preferência temperatura e pressão ambiente);
- Seja tolerante com a presença de ar;
- Não produza resíduos ou outros subprodutos;
- Tenha um catalisador de longa duração e de simples de separação dos produtos;
- Operar sob condições de fluxo contínuo.

3.6.2. A catálise nas reações de esterificação do glicerol

O que se observa, em sua maioria, para o estudo das reações de esterificação do glicerol, é o uso de catálise ácida. Além disso, uma série de catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, já foram testados. Em sua maioria, devido à facilidade de separação ao fim do processo, são estudados os catalisadores heterogêneos.

Melero et al. (2007) ressalta que os catalisadores heterogêneos mais usados têm sido as resinas de troca iônica, zeólitas e heteropoliácidos suportados por sílica e que estes apresentam limitações devido à baixa estabilidade térmica, no caso das resinas, à resistência à transferência de massa, para as zeólitas, e a perda de sítios ativos ácidos devido à solubilidade em meios polares,

no caso dos heteropoliácidos. Ainda, alertam para o fato de que a presença de água pode afetar negativamente o efeito dos catalisadores devido à natureza higroscópica destes.

Gonçalves et al. (2008) usaram como catalisadores sólidos para a esterificação do glicerol com ácido acético a resina de troca iônica Amberlyst-15, ácido nióbico, montmorilonita K10 e as zeólitas HZSM-5 e HUSY. Conseguiram uma conversão máxima do glicerol de 97% em 30 minutos de reação e conversão de triacetina de 13% usando Amberlyst-15 em proporção de glicerol para ácido acético de 1:2,5. Para o uso de HZSM-5 e HUSY não houve formação de triacetina. Em todos os casos foi observada a formação de hidroxiaçetona, oriunda da desidratação do glicerol.

Kale et al. (2015) testaram as resinas de troca iônica Amberlyst-70 e Amberlyst-15, em conjunto com ácido acético, e tolueno para retirada de água do sistema reacional. Os pesquisadores conseguiram 100% de conversão do glicerol em 4h de reação, com razão de glicerol para ácido acético de 1:6, Amberlyst 70 e seletividade da triacetina em cerca de 45%. Aumentando o tempo reacional para 24h foi possível a conversão de triacetina em aproximadamente 95%. A resina Amberlyst 70 mostrou melhores resultados em relação à regeneração e houve formação de um co-produto indesejável, o diglicerol tetracetato, provavelmente devido à dimerização da diacetina.

Zhou, Al-Zaini e Adesina (2013) testaram a resina Amberlyst-15 e as zeólitas HZSM-5 e HUSY para reações de glicerol e ácido acético. O resultado que apresentou maior conversão de triacetina foi operado numa razão 1:9 de glicerol para ácido acético, a 110°C, 270 minutos de reação e uso de Amberlyst-15, obtendo-se cerca de 97% de conversão de glicerol e 44 % de seletividade para triacetina.

Zhu et al. (2013) realizaram a esterificação do glicerol com ácido acético usando catalisadores de heteropoliácidos suportados em zircônia. Após 4 horas de reação foi possível obter 100% de conversão do glicerol e 32% de seletividade em triacetina com o catalisador HSiW/ZrO₂, que apresentou os melhores resultados, em seletividade de triacetina, e não apresentou desativação em catálises sucessivas.

Rezayat e Ghaziaskar (2009) investigaram a esterificação do glicerol com ácido acético através de dióxido de carbono supercrítico e Amberlyst-15 como catalisador heterogêneo. A razão molar de glicerol para ácido acético de 1:24 em 2 horas de reação, pressão de 200 bar e temperatura de 110°C resultou em 100% de conversão do glicerol e 41% de seletividade para a triacetina. Quando realizado sem o catalisador, a reação mostrou 100% de seletividade para a monoacetina sob as mesmas condições reacionais.

Marwan et al. (2019) permitiram a esterificação do glicerol com ácido acético através de um reator de irradiação de micro-ondas na presença de um catalisador de zeólita natural ativada. Após 90 minutos de reação, relação de glicerol e ácido acético de 1:9 e temperatura de 90°C, obteve-se conversão de glicerol de cerca de 95% e seletividade de triacetina em torno de 8%.

Sun et al. (2016) realizaram experimentos de conversão do glicerol com anidrido acético, 1:6, testando-se catalisadores sólidos ácidos magnéticos (contendo ferro, estanho e titânio), a resina Amberlyst-15 e as zeólitas HZSM-5, de Al- β e Sn- β . O melhor resultado foi observado para os catalisadores de ferro, estanho e titânio, onde se obteve uma conversão de 100% do glicerol, com 99% de seletividade à triacetina em 30 minutos de reação, a 80°C.

Melero et al. (2007) obtiveram, como melhores resultados, 78% de conversão do glicerol e 39% de seletividade de triacetina. Estes valores foram alcançados fazendo uso da relação de glicerol para ácido acético de 1:9, temperatura de 125°C e tempo de reação de 4 horas. Neste caso, foi estudada a catálise por sílica mesoporosa ácida e a que apresentou melhor resultado foi a chamada Ar-SBA-15.

Testa et al. (2013) estudaram uma série de catalisadores heterogêneos, como sílicas ácidas à funcionalizadas com ácido sulfônico, além de ácido nióbico, sílica HMS dopada de titânio e zircônia sulfatada. A sílica mesoporosa sulfônica propil-SO₃H apresentou os melhores resultados, obtendo conversão total do glicerol. A reação de 1 hora, com razão de glicerol para ácido acético de 1:3 e temperatura de 105°C mostrou seletividade de triacetina de 49%.

Kim, Kim e Lee (2014) investigaram catalisadores heterogêneos à base de celulose funcionalizados com ácido sulfônico. O resultado apresentado pelo catalisador SO₃H-DOC mostrou 99% de conversão de glicerol e 7% de seletividade de triacetina através das condições reacionais: tempo de reação de 3 horas, razão de ácido acético para glicerol de 1:6 e temperatura de 80°C.

Bedogni et al. (2018) catalisaram reações de esterificação do glicerol com ácido acético utilizando uma variedade de resinas de troca iônica: Al₂O₃, Al-MCM-41, HPA/SiO₂, HBEA, Amberlyst-15 e Amberlyst-36. As reações aconteceram com uma razão de ácido acético e glicerol de 1:6, temperatura de 120°C e tiveram duração de 4 horas. Uma conversão de glicerol de cerca de 99% foi obtida e seletividade de triacetina de aproximadamente 44% quando se usou Amberlyst-36, considerado o melhor catalisador estudado pelo grupo.

Rane, Pudi e Biswas (2016) comentam o uso de catalisadores homogêneos para a esterificação do glicerol, sendo comuns ácidos minerais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico. Alguns dos empecilhos do uso destes catalisadores são: separação do meio reacional, pureza dos produtos formados, necessidade de neutralização e corrosão dos reatores.

Dessimoni et al. (2018) realizaram reações de esterificação do glicerol com ácido acético e anidrido acético, utilizando como catalisadores o ácido sulfúrico, o ácido fosfotúngstico e ainda testaram as reações sem uso de catalisador. Observou-se que, na ausência de catalisador e uso de ácido acético, não houve formação de triacetina a 80°C, 8 horas de reação e proporção de glicerol para ácido acético de 1:10. Às mesmas condições, com uso de anidrido acético, seletividade à triacetina chegou a valores de cerca de 90%. Quando usados os catalisadores propostos, ambos apresentam cerca de 75% de seletividade para a triacetina em 1 hora de reação. Em geral, as conversões com ácido sulfúrico são maiores que utilizando o ácido fosfotúngstico.

Khayoon e Hameed (2011) investigaram reações de esterificação do glicerol com ácido acético e catalisadores homogêneos: ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico. Em condições reacionais de 120°C, tempo de reação de 5h e razão molar de glicerol para ácido acético de 1:8, o ácido sulfúrico resultou na maior conversão do glicerol, sendo ela de 96%. O ácido fosfórico obteve conversão de glicerol de 57%, o ácido clorídrico 49% e o ácido nítrico 61%. Às mesmas condições, a ausência de catalisador resultou na conversão de 22% de glicerol.

3.7. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos, também conhecidos na literatura pelas denominações de “sais fundidos à temperatura ambiente” (CONSORTI et al., 2001, p. 830), líquidos iônicos à temperatura ambiente, sistemas iônicos com baixa temperatura de fusão, líquidos iônicos derivados de cátions orgânicos e ânions inorgânicos, “solvente neotérico” (COSTA, 2007, p. 3) e “sais fundidos” (FONSECA, 2005, p. 3).

É esclarecido por Salvador (2008) que, quando um composto iônico está em fase líquida, tem-se um líquido formado exclusivamente por íons, e denomina-se, portanto, líquido iônico. Porém, embora essa classificação seja verdadeira, não é comum que se utilize essa terminologia para designar os sais fundidos com ponto de fusão muito elevado, grande poder de corrosão e alta viscosidade, como é o caso do cloreto de sódio dissolvido em água.

Os líquidos iônicos “são sais que se encontram no estado líquido em temperaturas menores que 100°C” (RAW, 2016, p. 7). “Podem ser definidos como líquidos que apresentam estrutura iônico-covalente” (DUPONT, 2000, p. 829) ou ainda como “eletrólitos compostos inteiramente por íons” (GELESKY, 2004, p. 9). Cota et al. (2007) explicam que os líquidos iônicos serem líquidos à temperatura ambiente deve-se ao fato de que são constituídos de estruturas funcionais volumosas e ao fato de que a estrutura impede que os íons sejam facilmente empacotados em uma estrutura de rede eletrostática ordenada. Os líquidos iônicos são constituídos por cátions orgânicos relativamente grandes e ânions orgânicos ou inorgânicos menores. Esta assimetria reduz a energia reticular do sal, impedindo a formação de uma estrutura cristalina ordenada (CANCIAM, 2013, p. 44).

Historicamente, o primeiro líquido iônico foi reportado por Paul Walden em 1914, sendo ele o nitrato de etilamônio, formado pela neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado (PLECHKOVA; SEDDON, 2008, p. 123). Outros autores, como Pinto (2016), consideram, porém, que a descoberta se deu em 1888, com o trabalho de Gabriel e Weiner sobre a síntese de nitrato de etanolamônio, explicam Faria e Silva (2017). Contudo, é compreensível a menção de Paul Walden devido à significância de seu trabalho (FARIA; SILVA, 2017, p. 15). Penna (2013) explana que, a priori, a comunidade científica atribuiu pouca importância a essa descoberta e os líquidos iônicos acabaram por ser esquecidos por décadas, até a chegada da década de 90, quando as pesquisas cresceram exponencialmente. Faria e Silva (2017) relatam que o número de patentes relacionadas a líquidos iônicos, de 2007 a 2016, alcançou uma média de cerca de 1000 patentes por ano.

3.7.1. As propriedades e aplicações dos líquidos iônicos

Para Schrekker et al. (2008), as propriedades física e químicas que tornam os líquidos iônicos mais atrativos são: baixa inflamabilidade, estabilidade térmica, pressão de vapor negligenciável, encontra-se líquido em ampla faixa de temperatura, altas condutividades, fácil reciclagem, miscibilidade compatível com água e solventes orgânicos. Além disso: “elevada capacidade calorífica, baixa toxicidade; densidades superiores à da água, viscosidades comparadas a óleos, miscibilidade em substâncias polares e apolares (em decorrência da elevada capacidade de solvatação)” (CANCIAM, 2013, p. 44) e “é possível ajustar as propriedades conforme a necessidade pela combinação de cátions e ânions diferentes” (OLIVEIRA et al., 2014, p. 257).

Salvador (2008) destaca que as singularidades apresentadas para as propriedades dos líquidos iônicos tem despertado grande interesse científico para a aplicação destes como um novo meio líquido para se efetuar reações químicas. Pesquisas sobre aplicações, propriedades e novas tecnologias envolvendo líquidos iônicos têm se tornado cada vez mais comuns visto que as suas propriedades podem ser ajustadas através da escolha da combinação do ânion e do cátion, tornando-os adaptáveis à ocupação necessária. Silva (2004) comenta que a possibilidade de combinações entre cátions e ânions para a formação de líquidos iônicos é estimada em 1 trilhão.

“Os líquidos iônicos vêm sendo empregados, com grande sucesso, como solventes para as reações (orgânicas e organometálicas) e em processos de extração” (DUPONT, 2000, p. 829). “Despertaram grande interesse em domínios como a eletroquímica, baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos, solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas” (CONSORTI et al., 2001, p. 830), “como fase estacionária para cromatografia gasosa” e “como tensoativos” (CANCIAM, 2013, p. 44), “em células solares, para armazenamento de gases, lubrificantes e fluidos hidráulicos” (SPEZIALI; SINISTERRA, 2009, p. 1132).

Canciam (2013) afirma que “os líquidos iônicos apresentam uma energia livre de Gibbs de solvatação negativa (em consequência dos grandes cátions orgânicos e ânions pouco coordenantes e/ou bastante flexíveis), resultando em baixa energia reticular e grande entropia”, logo num baixo ponto de fusão e tornando o estado líquido a baixas temperaturas termodinamicamente favorável. A ausência de uma estrutura cristalina ordenada, e a fraca interação entre os íons volumosos envolvidos, sobretudo os cátions, permitem o estado líquido em grande intervalo de temperatura.

Rodrigues (2010) explica que líquidos, de forma geral, “formam em sua estrutura regiões com características diferentes, fruto das interações intermoleculares em regiões específicas das moléculas”. Um álcool, por exemplo, possui duas regiões com polaridades distintas e cada uma delas interage de maneira diferente com as moléculas no entorno. Pode-se, para esses líquidos moleculares, adotar uma espécie de comportamento médio do sistema, que desconsidera distinções de regiões, “uma vez que a relaxação orientacional ocorre numa escala de tempo muito curta”.

Entretanto, este comportamento médio não pode ser previsto para os líquidos iônicos. Canciam (2013) diferencia que, para líquidos moleculares, estes possuem arranjo estrutural a curta distância e por curtos espaços de tempo, enquanto nos sólidos cristalinos a organização estrutural alcança longas distâncias e por grandes períodos de tempo. Os líquidos iônicos, por sua vez, apresentam arranjo estrutural de alcance médio e por tempo maior que para um líquido.

Para os líquidos iônicos, Rodrigues (2010) comenta: “Além de interação intermolecular, como ligação de hidrogênio, interação entre dipolos ou de van der Waals, deve-se considerar nestes sistemas também as interações eletrostáticas entre íons”. Quando puros, os íons do líquido iônico estão agrupados formando estruturas e, à medida em que se adiciona um solvente, estas estruturas se distanciam até que encontram-se na forma de íons dispersos.

Pinto (2016) relata que, do ponto de vista químico, um solvente dito “verde” é aquele que possui baixa pressão de vapor. Devido à reduzida volatilidade (evitando a emissão de compostos orgânicos) e baixa toxicidade, os líquidos iônicos não são de grande preocupação ambiental, contam Cancian (2013) e Silva, Lacerda e Junior (2005). Por não serem inflamáveis podem ser utilizados em temperaturas elevadas, diminuindo possíveis riscos do processo (MEDEIROS et al., 2013, p. 83). Outra característica extremamente atrativa dos líquidos iônicos é sua baixa toxicidade (OLIVEIRA et al., 2014, p. 257).

Muito embora os líquidos iônicos, em geral, apresentem baixa pressão de vapor, a classificação de um composto como “verde” deve ainda considerar os reagentes utilizados em sua síntetização. Estes não devem ser tóxicos, ou o produto, o líquido iônico, não deve ser tóxico. Vale ressaltar que o uso de compostos renováveis para a síntetização é também aconselhável. Na visão de Pinto (2016), para o líquido iônico ser considerado “verde”, ele deve ser sintetizado a partir de compostos renováveis, seu produto final deve ser não-tóxico, biodegradável e apresentar baixa pressão de vapor.

Para Hoerning (2015), as vantagens mais memoráveis dos líquidos iônicos incluem suas propriedades físicas e químicas moduláveis, baixa ou nenhuma inflamabilidade, baixa pressão de vapor, alta condutividade iônica, sua ação catalisadora e capacidade de reciclagem e reutilização. Por outro lado, a alta viscosidade e os poucos dados existentes sobre sua toxicidade são ressalvas. Quando comparados com solventes orgânicos convencionais, os líquidos iônicos têm uma maior aplicabilidade multifuncional, a habilidade catalítica e quiralidade são comuns de serem observadas e são modeláveis, a densidade e viscosidade dos líquidos iônicos é usualmente superior e eles são geralmente não inflamáveis.

Quanto aos cátions para a síntese de líquidos iônicos pode-se citar aqueles que contêm um anel heterocíclico nitrogenado (piridínio, imidazólio e pirrolidínio) e os cátions amônio, fosfônio, sulfônio, guanidínio. Quanto aos ânions, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e bis(trifluorometil-sulfonil)imidato são bastante empregados (CÂNDIDO, 2012, p. 54). A respeito dos líquidos

iônicos, são comuns os da classe dos sais dos cátions tetralquilamônio, alquilpiridínio e 1,3-dialquilimidazólio combinados a ânions como o tetrafluoroborato $[\text{BF}_4]^-$, o hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ e o tetracloroaluminato $[\text{AlCl}_4]^-$ (BOTTON, 2007, p. 9). Haletos comuns para uso nas estruturas de líquidos iônicos, segundo Fidale (2010), são: $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ e $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$. Faria e Silva (2017) citam os cátions tetra-alquil amônio e tetra-alquil fosfônio e ânions Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CF}_3\text{SO}_2]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, alquilsulfatos e alquilsufonatos.

Visto a abundância de cátions e íons possíveis, as aplicações dos líquidos iônicos são das mais variadas. Faria e Silva (2017) classificam as aplicações dos líquidos iônicos e exemplifica:

- Eletroquímica: eletrólito em baterias, painel solar, célula combustível, propulsão iônica, cobertura metálica e eletro-ótica;
- Bioquímica: biocidas, cuidados pessoais, embalsamento, processamento de biomassa e transporte de fármacos;
- Análises: matrizes para espectrometria de massa, coluna de cromatografia gasosa e fase estacionária para HPLC;
- Solventes e catalisadores: sínteses, catálises, química das micro-ondas, nanoquímica, reações multifases e extrações;
- Engenharia: cobertura, lubrificantes, plastificantes, agentes dispersantes e compatibilizadores;
- Físico-química: índice de refração, termodinâmica e sistemas ternários e binários.

Meireles (2018) explica que o ânion que forma a estrutura do líquido iônico é responsável pela estabilidade em água, enquanto o cátion pelo ponto de fusão e pela solubilidade orgânica. Para líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio, observa-se que, com o aumento do tamanho e da assimetria do cátion, há também a diminuição do ponto de fusão, e quando o número de ramificações das cadeias alquílicas aumenta, o ponto de fusão também se eleva. Os cátions, por sua vez, interferem nas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, como na hidrofobicidade, densidade e viscosidade.

Como exemplo da influência do tipo de ânion nas propriedades do líquido iônico, Zago (2010) expõe que os ânions hidrofílicos (como cloreto e iodeto) conferem miscibilidade ao líquido iônico quando em proporção com água. Por outro lado, o ânion hexafluorofosfato $[\text{PF}_6]^-$ limita a solubilidade em água.

Algumas das propriedades dos líquidos iônicos são explicadas por Silva (2004). O autor esclarece que o menor ponto de fusão, em relação aos sais sólidos à temperatura ambiente, se deve à troca de um cátion inorgânico pequeno para um cátion orgânico volumoso. Assim, ocorre maior distribuição de carga, menor atração de íons e menor interação intermolecular. A forte polarização de carga é responsável pela agregação de íons e a consequente formação de cristais.

Quando o número de carbonos da cadeia alquílica se torna elevado, o ponto de fusão pode acabar aumentando, isto porque há a formação de interações de dipolo induzido, que tendem a orientar o sistema e formar cristais. Ainda, quanto menor a simetria do cátion, há um desvio do empacotamento dos íons, diminuindo a energia de ligação e, consequentemente, o ponto de fusão.

No caso da influência dos ânions, destaca-se que, geralmente, quanto maior o ânion, menor o ponto de fusão. “Dipolos induzidos podem aumentar o ponto de fusão através das interações com ligações de hidrogênio. O número de ânions que circulam o cátion dependerá do tamanho deste ânion e do tipo dos grupos alquílicos substituintes no cátion” (SILVA, 2004, p. 10).

Para a densidade dos líquidos iônicos, em geral, o que se observa é que há uma diminuição deste valor quanto mais volumoso é o cátion e o aumento no valor é observado com o aumento da massa do ânion. “Isto ocorre porque não há nenhuma influência do ânion nos graus de liberdade das cadeias alquílicas do cátion, apenas aumentando a massa e, consequentemente, a densidade” (SILVA, 2004, p. 12). Para alguns líquidos iônicos binários, de ânions halogenoaluminados, o aumento na porcentagem molar do cátion diminui a densidade.

Quanto à viscosidade, Silva (2004) comenta que é determinada pela tendência de formação de ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. Segundo o autor, valores elevados de viscosidade em líquidos iônicos são considerados indesejáveis, visto que atua negativamente na transferência de massa e na força para misturar sistemas líquidos heterogêneos. O aumento das cadeias dos grupos alquílicos aumenta a viscosidade devido às interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquílicas. Os ânions influenciam a viscosidade através da interação com o cátion por meio de ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals. Uma solução à alta viscosidade dos líquidos iônicos pode ser a elevação da temperatura ou a adição de solvente.

Silva (2004) aponta que líquidos iônicos podem ser considerados solventes polares, podendo compará-los a álcoois de cadeia curta ou a solventes apróticos. O aumento da cadeia apolar do cátion diminui a solubilidade em solventes polares, enquanto a miscibilidade com a água pode variar de miscível a imiscível com a troca do ânion. Estes resultados devem-se à formação

de ligações de hidrogênio entre o cátion e o solvente ou ânion. A acidez dos líquidos iônicos é determinada pela natureza do ânion. “Os líquidos iônicos binários (como os cloroaluminatos) podem ser doadores ou receptores de pares de elétrons, dependendo do equilíbrio formado, atuando como base ou como um ácido de Lewis, respectivamente” (SILVA, 2004, p. 16).

É dito por Meireles (2018) que os líquidos iônicos formados pelos ânions constituídos por $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ e SbF_6^- apresentam estabilidade ao ar e reagem exotermicamente com bases de Lewis fortes. Aqueles que contém $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ e $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ são característicos pelo baixo ponto de fusão e viscosidade e por elevada condutividade. Para os líquidos iônicos de alquilsulfatos e alquilsulfonatos, os custos são considerados mais baixos que para os que utilizam outros ânions e são facilmente produzidos em condições ambientes.

Para alguns autores, é interessante a classificação dos líquidos iônicos em dois grandes grupos: os líquidos iônicos próticos e os apróticos. Conforme explicam Feitosa (2016) e Faria e Silva (2017), os líquidos iônicos próticos são aqueles formados pela transferência de prótons de um ácido de Bronsted para uma base de Bronsted, ao passo que os líquidos iônicos apróticos são basicamente constituídos de cátions orgânicos a base de imidazólio, piridino, tetraaquilamônio e tetraalquilsulfônio e, em geral, são encontrados conjugados aos ânions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$. Os líquidos iônicos próticos possuem as vantagens de serem de fácil preparação e baixo custo, quando comparados aos apróticos.

Outra categorização possível é a classificação dos líquidos iônicos como sendo de primeira, segunda ou terceira geração. Os de primeira geração foram aqueles primeiros estudados na ciência, compostos basicamente por cátions de dialquil-imidazólio com os ânions $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$. Para sua produção há considerável geração de resíduos em comparação com a quantidade de produto formado, possuem baixa biodegradabilidade e alta ecotoxicidade para organismos aquáticos. (FARIA; SILVA, 2017, p. 21).

Numa alternativa que apresentasse maior biocompatibilidade e estabilidade ao ar e a água, obtiveram-se os líquidos iônicos de segunda geração. Estes são marcados por serem menos tóxicos que os precedentes e, em geral, provenientes de matérias-primas naturais e renováveis, como carboidratos. Como exemplos, tem-se os derivados do cátion colínico, como $[\text{Ch}][\text{Cl}]$ e $[\text{Ch}][\text{Lys}]$. Os líquidos iônicos de terceira geração, por sua vez, apresentam cátions e ânions compatíveis com atividade biológica. Além de apresentarem biodegradabilidade e baixa toxicidade, possuem ainda maior hidrofiliabilidade que os líquidos iônicos da geração anterior.

3.7.2. Produção e regeneração de líquidos iônicos

Conforme relatam Andrade (2014), Pinto (2016) e Mendonça (2018), a síntese de líquidos iônicos por se dar via duas rotas: metátese de um sal de halóide e reação de neutralização do tipo ácido-base. Em sua maioria, o primeiro método resulta em líquidos iônicos apróticos, enquanto o segundo em líquidos iônicos próticos. Álvarez (2010) considera ainda uma terceira rota, que seria através da combinação direta de um sal de halóide com um metal halóide.

Silva (2004) e Lima (2011) explicam que a síntese de líquidos iônicos consiste essencialmente na protonação ou quaternização de uma base de Lewis para a formação do cátion. Quando o líquido iônico não é obtido imediatamente a partir deste mecanismo, ou seja, não há a formação do ânion de interesse, a metátese torna-se necessária. Nesta, ocorre troca iônica com ácidos ou sais inorgânicos contendo o ânion de interesse. Outra etapa adicional pode ser também a reação do haleto do cátion orgânico com um ácido de Lewis.

As rotas para a produção de um líquido iônico podem ser esquematizadas para melhor entendimento. Dessa forma, a Figura 14 demonstra as possibilidades para a síntese de líquidos iônicos, tomando como base um sal de amônio.

Figura 14 – Rotas para a síntese de líquidos iônicos

Fonte: Adaptado de Wassercheid (2000).

Para a Figura 14, o que se observa é que o Passo 1 demonstra a etapa de protonação ou quaternização para a formação do cátion. Quando isto não resulta no líquido iônico de interesse, o ânion pode ser modificado via Passo 2a ou Passo 2b. O Passo 2b mostra como a transformação do ânion pode ser feita através da adição de um sal metálico do tipo $M^+[A]^-$, resultando na precipitação da espécie M^+X^- , através de resina iônica, ou ainda pelo deslocamento do íon halogeneto por um ácido forte, $H^+[A]^-$, liberando a espécie H^+X^- no meio.

Alguns líquidos iônicos, devido à rota utilizada na sintetização e outros aspectos intrínsecos das espécies tratadas requerem uma etapa de purificação. Essa necessidade ocorre uma vez que impurezas podem afetar as propriedades químicas e físicas dos líquidos iônicos. Para Soromenho (2011), os principais contaminantes são ânions halogenetos, bases orgânicas, materiais de partida de síntese do próprio líquido iônico e água.

Os halogenetos podem ser formados por reações incompletas, sobretudo na etapa de metátese, e podem ser retirados por destilação, para o caso dos mais voláteis, ou por lavagem com solventes voláteis, como éter dietílico, diclorometano ou acetato de etila. Para a retirada de água como contaminante, esta pode ser realizada por aquecimento em vácuo. Quando as impurezas apresentam coloração indesejada aos líquidos iônicos, estas podem ser eliminadas utilizando reagentes previamente destilados e uma baixa temperatura de reação, comenta Soromenho (2011).

Após a utilização dos líquidos iônicos, é de interesse tanto ambiental como econômico a sua reutilização. Sob o aspecto econômico, sua reinserção em novas reações ou outras aplicações permite a redução dos custos do processo. Ambientalmente falando, essa medida é uma solução para a menor geração, em volume, de descarte de reagentes e produtos. Muito embora a relevância desta etapa nos processos envolvendo líquidos iônicos, Pinto (2016) expande: pouco se comenta sobre métodos para purificá-los e ainda menos sobre purificação de líquidos à base de amônio.

Meireles (2018) destaca como as principais tecnologias para a recuperação dos líquidos iônicos as técnicas de separação por membrana, destilação, extração supercrítica com CO_2 , cristalização e adsorção. Vale lembrar: líquidos iônicos apresentam baixa pressão de vapor e elevada estabilidade térmica, sendo possível a recuperação via métodos envolvendo aquecimento.

Dentre os métodos citados, o de adsorção é visto como atrativo uma vez que apresenta um maior nível de simplicidade e menor custo a nível operacional, podendo ser utilizado o carvão ativado para separar líquidos iônicos à base de imidazólio a partir de soluções aquosas (MEIRELES, 2018, p. 31).

Pinto (2016) destaca também a possibilidade de reciclo dos líquidos iônicos através da centrifugação, como realizado por Birdwell et al. (2006). Conforme pesquisas do autor, este método recupera com sucesso líquidos iônicos hidrofóbicos. O uso de membranas para reter contaminantes dos líquidos iônicos apresenta como vantagens a não exigência de substâncias auxiliares (solventes), pode ser utilizado com uma ampla variedade de líquidos iônicos e foi estudado por Kröckel e Kragl (2003). O uso de evaporador rotativo com aplicação de vácuo, é uma metodologia bastante eficiente para recuperar e purificar líquidos iônicos contendo compostos de enxofre, demonstra estudo de Alonso et al (2007).

Por fim, é de extrema importância buscar alternativas para que a regeneração dos líquidos iônicos não seja apenas mais uma etapa com geração de resíduos, como é o caso de solventes e compostos orgânicos voláteis. Tomando como exemplo estes casos, os benefícios ecológicos dos líquidos iônicos seriam eliminados ou minimizados.

“Quando a recuperação e regeneração eficaz a um custo razoável não for possível, os líquidos iônicos devem ser destruídos adequadamente utilizando processos de oxidação avançada” (LIMA, 2014, p. 10). Álvarez (2010) relata: “os grupos de pesquisa estão procurando melhores processos com reciclagem dos líquidos iônicos”. E traz como exemplos o uso de CO₂ supercrítico para remover compostos orgânicos de líquidos iônicos (BLANCHARD et al., 1999, p. 28).

3.7.3. Os líquidos iônicos nas reações de esterificação do glicerol

O uso de líquidos iônicos em reações de esterificação do glicerol vem sendo cada vez mais estimulado no sentido em que se propõe o alcance de rotas com boa conversão de glicerol e, sobretudo, em triacetina, para uso como aditivos em combustíveis. A aplicação dos líquidos iônicos como catalisadores destas reações busca solucionar problemas encontrados no uso de catalisadores convencionais, como altas temperaturas de reação, diversificação de produtos e alto consumo energético dos catalisadores sólidos (HUANG et al., 2014, p. 43). Reações utilizando ácidos minerais envolvem a disposição de efluente e, conseqüentemente, problemas ambientais e econômicos (LIU et al., 2011, p. 697).

Foram estudados por Li et al. (2009) cinco líquidos iônicos, sendo eles: [HSO₃-pmim][BF₄], [HSO₃-pmim]Cl, [HSO₃-pmim][H₂PO₄], [HSO₃-pmim][PTSA] e [HSO₃-pmim][HSO₄]. Estes foram aplicados a reações de esterificação do glicerol com ácido acético na

proporção molar de 1:8, temperaturas de 80 a 120°C e tempo de reação de 6 horas. A maior conversão do glicerol foi observada para as condições de 80°C, utilizando [HSO₃-pmim][HSO₄] como catalisador, alcançando um valor de 96,3%. Com as mesmas condições e sem o uso de catalisador, obteve-se conversão de glicerol de 30,6% e, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, 95%. Relatou-se ainda a possibilidade de reuso do [HSO₃-pmim][HSO₄] em até 10 vezes, tendo a conversão diminuído à medida em que foi reinserido em reações, chegando a pouco menos de 92%.

Deng et al. (2001) promoveram reações de esterificação do glicerol com ácido acético na proporção molar de 1:3 sob temperaturas de 30, 75 e 110°C e utilizando como catalisador o líquido iônico alumínio clorado, formado pela mistura de cloreto de 1-butilpiridina e cloreto de alumínio III. A maior conversão de glicerol, 100%, ocorreu a 75°C, com 24% de seletividade para a triacetina. A mesma conversão foi obtida substituindo o catalisador por ácido sulfúrico, embora a seletividade à triacetina tenha sido de 23,7%. O tempo de reação não foi especificado.

Um líquido iônico baseado em piridínio propil sulfobetaína, ácido tungstofosfórico e ácido acético foi usado por Huang et al. (2014) para esterificar o glicerol com ácido acético em temperaturas variando de 85 a 125°C, com tempo reacional de 6 horas e utilizando tolueno para remoção de água do sistema. A maior seletividade para a triacetina foi observada como sendo de 85,9%, na proporção molar de glicerol para ácido acético de 1:25, temperatura da reação de 105°C e conversão do glicerol de 100%.

Liu et al. (2011) desenvolveram os líquidos iônicos [Hmim][HSO₄], [HSO₃-pmim][HSO₄], [(HSO₃-p)2im][HSO₄], [(HSO₃-p)2im][NTf₂] e [(HSO₃-p)2im][tos], considerados ácidos de Bronsted. Na proporção molar de glicerol para ácido acético de 1:8, temperatura de reação de 100°C e 30 minutos de reação, foi obtido com o [(HSO₃-p)2im][HSO₄], que apresentou o melhor desempenho, 95% de conversão do glicerol e 5,5% de seletividade para a triacetina. Sem o uso de catalisador, obteve-se 11% de conversão do glicerol e não houve formação de triacetina, enquanto com o uso de ácido sulfúrico como catalisador a conversão do glicerol foi de 65,4% e 0,5% de seletividade para a triacetina. Foi notado que, a partir de aproximadamente 50 minutos de reação, o valor para a conversão de glicerol não mais se alterou. Um teste alterando a temperatura da reação para 140°C não promoveu melhores resultados, tanto para a conversão de glicerol como para a seletividade da triacetina.

Morais (2017) sintetizou nove líquidos iônicos a partir de sais de piridínio e imidazólio para utilização como catalisadores da reação de glicerol com ácido acético e glicerol com anidrido acético. Quando utilizado o anidrido acético, a proporção do glicerol para o anidrido era de 1:4, enquanto que com o uso de ácido acético a proporção de glicerol para ácido era de 1:8. As temperaturas reacionais examinadas foram de 30, 60 e 120°C e tempo de reação de 10 minutos. O melhor resultado com ácido acético foi obtido com o catalisador TsOH.H₂O (ácido p-toluenossulfônico monohidratado) e temperatura de 120°C, obtendo 98% de conversão do glicerol e seletividade da triacetina de 27%.

Zanin e Santos (2011) obtiveram a triacetina através da reação de glicerol com acetato de etila e glicerol com ácido acético, utilizando o líquido iônico metanosulfonato de N-metil-2-pirrolidônio como catalisador. As reações foram realizadas na temperatura de 170°C, sob irradiação de micro-ondas. Em 60 minutos, e utilizando acetato de etila, foi obtido 98% de seletividade para a triacetina, enquanto 96% de seletividade para a triacetina foi obtida com ácido acético em 20 minutos de reação.

Serra (2017) sintetizou cinco líquidos iônicos próticos, sendo eles: 2-HDEACi, 2-HEACi, 2-HEAF, 2-HEAPr, 2-HEABu, 2-HDEABu e 2-HEAFt. O desempenho destes catalisadores nas reações de glicerol com foi avaliada nas temperaturas de 60, 80 e 100°C, durante 1 hora, na relação molar de glicerol para ácido acético de 1:8. O 2-hidroxi etanolamina citrato, 2-HEACi, apresentou melhor desempenho catalítico, com conversão do glicerol de 94,14%.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As diretrizes adotadas para o desenvolvimento do trabalho podem ser classificadas como em três etapas. A primeira delas consiste na síntese dos líquidos iônicos de interesse para o projeto. Adiante, segue-se o desenvolvimento de um planejamento experimental para a realização das reações de esterificação do glicerol e da análise dos resultados. Complementarmente, é feito também um breve estudo cinético da reação.

4.1. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Para o preparo dos líquidos iônicos propostos, a metodologia adotada foi aquela apresentada por Álvarez et al. (2010), Papadopoulou et al. (2016), Pinto (2016), Sun et al. (2017) e Zhao et al. (2011). A produção consistiu na reação de neutralização ácido-base da substância contendo o cátion amônio com ácidos orgânicos, a partir da razão de equivalência molar definida pela equação geral apresentada por Rocha (2016) e Tzani et al. (2016), conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 15 – Equação geral das reações de síntese de líquidos iônicos

Fonte: Adaptado de Rocha (2016) e Tzani et al. (2016).

Para o preparo, de maneira geral, a amina é colocada dentro de um reator de vidro munido de uma jaqueta, por onde circula água a 35°C, sendo esta temperatura controlada por um banho termostático. Assim que a amina chega à temperatura de reação, o ácido é gotejado no reator a uma vazão tal qual não permita o aumento de temperatura da reação em valor superior a 5°C. O sistema é agitado constantemente durante todo o processo de síntese por meio de uma barra magnética, para permitir a completa homogeneização dos líquidos. Após a adição completa do ácido, o sistema é mantido sob agitação em temperatura controlada por vinte e quatro horas, para garantir a completa reação. A Figura 16 representa o sistema descrito.

Figura 16 - Sistema de síntese dos líquidos iônicos

Fonte: Da Autora.

4.1.1. Caracterizações

Após a síntese, é determinada a quantidade de água presente no líquido iônico através de um titulador Karl Fischer. Uma vez que o teor de água se mostrou inferior a 3%, considerado baixo, para todos os líquidos iônicos preparados, não se fez necessário a aplicação de um processo de purificação, conforme metodologias adotadas. Outras propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos também foram determinadas: pH, viscosidade, densidade, índice de refração, índice de acidez e degradação térmica. Foi também empregada a técnica de espectroscopia por infravermelho (FT-IR) para verificar a estrutura dos líquidos iônicos sintetizados e confirmar sua formação, contemplando uma varredura nos números de onda de 650 a 4000 cm^{-1} .

Através da análise termogravimétrica foi possível o conhecimento das temperaturas máximas de trabalho dos líquidos iônicos, dando suporte para a determinação das temperaturas das reações de esterificação. Esta técnica foi realizada segundo metodologia descrita por Keogh, Tiwari e Maryar (2019), utilizando-se um cadinho de platina, atmosfera inerte de nitrogênio e programação de temperatura variando de 30 a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A massa de amostra utilizada foi de cerca de 10 mg. Rocha (2016) aborda ser necessário determinar a temperatura de partida, que “corresponde ao valor teórico da temperatura de início do evento entálpico”. Para isso, foi utilizado o Software Origin 2020 e a ferramenta de determinação Onset com quatro pontos.

O índice de acidez foi determinado em triplicata através de uma titulação ácido-base, com hidróxido de sódio e fenolftaleína, conforme método utilizado no trabalho de Keogh, Tiwari e Maryar (2019). Nesta análise, preparou-se uma solução 0,1 M de NaOH, utilizada para titular cerca de 0,05 g de líquido iônico diluído em 20 mL de metanol. Além destas titulações, foi feita a titulação em branco, todas em triplicata.

O cálculo final do Índice de Acidez seguiu a Equação 1, onde A corresponde ao volume de NaOH utilizado na titulação do líquido iônico, B é o volume de NaOH utilizado na titulação do branco, M é a molaridade do NaOH preparado, MM é a massa molar do NaOH utilizado e W é a massa de líquido iônico utilizado na titulação.

$$\text{Índice de Acidez (g de NaOH / g de Líquido Iônico)} = \frac{(A-B) M (MM)}{W} \quad (\text{Equação 1})$$

4.2. EXECUÇÃO DAS REAÇÕES E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS

Um estudo de variáveis não otimizado compreende da mudança sistemática de uma variável enquanto as outras são mantidas constantes. Neste contexto, o planejamento experimental é visto como um método estatístico capaz de avaliar as variáveis e, adicionalmente, determinar a influência dos parâmetros em análise para a reação e investigar a relação entre eles, o que não é possível para métodos convencionais, como o descrito. Esta técnica estatística permite ainda a predição e otimização das variáveis através de um número mínimo de ensaios e menor uso de material. Estudos como o de Melero et al. (2007), Rastegari; Ghaziaskar; Yalpani (2015) e Mendonça (2018) tratam da esterificação do glicerol através da técnica de planejamento experimental.

As reações de esterificação do glicerol, neste trabalho, são estudadas através de um planejamento experimental do tipo composto rotacional, ou também chamado de estrela. Este planejamento pode ser escrito na forma 2^3 e é realizado adotando-se quintuplicata no ponto central, conforme apresentado na Tabela 13.

As variáveis de estudo compreendem a proporção entre glicerol e ácido acético, a porcentagem de catalisador e a temperatura da reação, em dois níveis cada.

Tabela 13 – Planejamento experimental

Número do experimento	Proporção glicerol / ácido acético	Porcentagem de catalisador	Temperatura
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0

Fonte: Da Autora.

O planejamento fatorial composto visa avaliar o efeito da proporção entre glicerol e ácido acético (x_1), a porcentagem de catalisador (x_2) e a temperatura da reação (x_3) nas reações de esterificação do glicerol. A partir desta metodologia, os dados são ajustados para a superfície de resposta y , que representa a conversão do glicerol. A superfície de resposta pode ser descrita, de maneira geral, conforme a Equação 2, onde os dados b_0 , b_{ii} e b_{ij} representam os coeficientes de regressão. Destes coeficientes, b_0 refere-se à grande média, b_i são os parâmetros referentes aos efeitos principais (linear), b_{ii} representam os termos quadráticos para uma única variável e b_{ij} são os parâmetros referentes às interações entre dois fatores (segunda ordem).

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

Para cada líquido iônico estudado, são realizados 19 ensaios, que compreendem o planejamento experimental composto rotacional proposto. As reações são realizadas em ordem aleatória e em duplicata. As reações ocorrem dentro de um reator de vidro com jaqueta, por onde circula óleo em temperatura controlada por um banho termostático, fazendo-se uso de agitação magnética para garantir a homogeneidade da solução e o íntimo contato dos reagentes e catalisador. Também é acoplado um condensador, por onde circula água a temperatura ambiente

para que seja induzida a condensação de eventuais reagentes que tenham vaporizado. A reação é agitada por todo o período de reação e a temperatura da reação é acompanhada através de um termômetro. Ao fim do tempo do experimento, a solução é levada a um banho de gelo para que se interrompa o andamento da reação e é posteriormente armazenada em recipientes de vidro para que se sucedam as análises devidas.

Através da revisão da literatura, observou-se que o tempo reacional nas reações de esterificação do glicerol varia significativamente a depender de cada autor, independente do catalisador utilizado ou outras variáveis adotadas. A partir dos resultados relatados na literatura e da otimização deste estudo, decidiu-se que o tempo reacional seria determinado em 1 hora e que a avaliação do rendimento da reação em relação ao tempo seria estudada em próximas etapas, permitindo assim que se obtenha, definitivamente, o tempo ideal de duração das reações.

4.3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA GASOSA

Com objetivo de determinar e quantificar os produtos obtidos pelas reações, foram realizadas análises em cromatografia gasosa. Na quantificação do glicerol foi necessária a construção de uma curva de calibração, correlacionando a concentração das amostras de glicerol determinadas e a área dos picos correspondentes.

O cromatógrafo utilizado trata-se de um modelo 17A, da marca Shimadzu, munido de detector de ionização de chama (FID), amostrador automático e coluna DB-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m). As especificações utilizadas no software do cromatograma são descritas na Tabela 14. A programação da coluna é determinada com a temperatura inicial de 70°C, que segue a uma taxa de aquecimento de 20°C/min até atingir 110°C, seguida de uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min até a temperatura final de 140°C, finalizando a corrida com tempo total de 14 minutos. Argônio foi utilizado como gás de arraste.

Tabela 14 – Especificações do cromatograma

Temperatura de injeção	240°C
Temperatura do detector (FID)	350°C
Pressão da coluna	155 kPa
Velocidade linear da coluna	37 cm/s
Volume de injeção	1 μ L
Split ratio	20

Fonte: Da Autora.

Os cálculos da conversão do glicerol e da seletividade aos produtos individuais foram realizados conformes mostram as Equações 3 e 4, respectivamente, de acordo com metodologia de Gorji e Ghaziaskar (2018) e Rezayat e Ghaziaskar (2009).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{mol inicial de glicerol} - \text{mol final de glicerol}}{\text{mol inicial de glicerol}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{Seletividade para o éster } i \text{ (\%)} = \frac{\text{mol do éster } i}{\text{mol de todos os ésteres}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Com os valores obtidos nesta etapa, foi possível prever qual a combinação de variáveis da reação que resulta no melhor rendimento, entender a interação entre estas variáveis e montar superfícies de resposta, baseando-se no método de planejamento experimental composto rotacional.

5. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os líquidos iônicos preparados e os reagentes utilizados para cada um dos processos da pesquisa podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 – Líquidos iônicos sintetizados

Sigla	Nome do líquido iônico	Amina	Ácido orgânico
2HEAA	Acetato de 2-hidroximonoetanolamônio	Monoetanolamina	Ácido acético
2HDEAA	Acetato de 2-hidroxidietanolamônio	Dietanolamina	Ácido acético
2HEAPr	Propionato de 2-hidroxietilamina	Monoetanolamina	Ácido propiônico

Fonte: Da Autora.

Os equipamentos utilizados nas caracterizações dos líquidos iônicos, os reagentes e as especificações inerentes a estes encontram-se no apêndice A.

A síntese dos líquidos iônicos, resultou em materiais líquidos homogêneos, com leve variação de coloração entre eles, compreendendo do amarelo ao laranja. A Figura 17 mostra cada um dos líquidos sintetizados que, da esquerda para a direita, são: 2HDEAA, 2HEAPr e 2HEAA.

Figura 17 - Líquidos iônicos sintetizados

Fonte: Da Autora.

Parâmetros como teor de água, viscosidade, índice de refração, densidade e pH para cada um dos líquidos iônicos sintetizados podem ser verificados na Tabela 16 e representam a média obtida pela leitura em triplicata. Os resultados mostram que o pH dos líquidos iônicos é superior a 7 e confirmam a formação dos líquidos iônicos por íons próticos, conforme Rocha (2016).

Tabela 16 - Propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos

	2HEAA	2HDEAA	2HEAPr
Teor de água (%)	1,05	0,90	2,88
Densidade a 25°C (g/cm³)	1,153	1,176	1,11
Viscosidade dinâmica a 40°C (mPa.s)	900,9	1103,3	403,35
Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)	788,0	956,26	366,24
Índice de refração a 20°C	1,470	1,481	1,468
pH	8,73	8,15	9,40

Fonte: Da Autora.

Observa-se que a viscosidade aumenta à medida em que a cadeia aniônica diminui, em acordo com os resultados observados para os líquidos iônicos sintetizados por Rocha (2016) e Hoerning (2015). Nota-se um aumento da viscosidade com o acréscimo da cadeia do cátion. Comparativamente, esses resultados são muito próximos aos obtidos por Rocha (2016).

Foram determinados os índices de acidez médios dos líquidos iônicos, obtidos através de titulação ácido-base, apresentados na Tabela 17. Verifica-se que o líquido iônico 2HEAA apresenta a maior acidez dentre os líquidos iônicos analisados, seguido do 2HEAPr e 2HDEAA.

Tabela 17 - Índice de acidez dos Líquidos Iônicos

	2HEAA	2HDEAA	2HEAPr
Acidez (g de NaOH / g de Líquido Iônico)	0,3724	0,2819	0,3109

Fonte: Da Autora.

5.1. ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA (FTIR)

A análise de espectroscopia por FTIR permitiu a caracterização das estruturas mais presentes nos líquidos iônicos. A Figura 18 mostra os espectros obtidos para cada um dos líquidos iônicos produzidos, em função do número de onda, na faixa de 650 a 4000 cm⁻¹.

Os picos nas bandas entre 3500 e 2400 cm⁻¹ representam o estiramento típico de aminas alifáticas (N-H) e englobam a hidroxila (O-H), presente na amina e na água existente nos líquidos iônicos, comprovando a formação de um líquido iônico de amina. A banda em torno de 1600 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C=O da carbonila e do estiramento N-H no mesmo plano (ALCANTARA et al., 2018, p. 35; ÁLVAREZ et al., 2010, p. 627; PINTO et al., 2015, p. 673).

Os picos das bandas entre 1400 e 800 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento que geralmente estão associadas às estruturas de C-C, C-O e C-N (ROCHA, 2016, p. 80). As bandas

na região entre 800 e 600 cm^{-1} , são atribuídas ao grupamento CH_2 de cadeias longas (ALCANTARA et al., 2018, p. 35; ANDRADE, 2017, p. 45; ROCHA, 2016, p. 80).

Figura 18 - FTIR dos Líquidos Iônicos

Fonte: Da Autora.

5.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica permite avaliar o comportamento da massa do líquido iônico com o aumento da temperatura. A Figura 19 mostra as curvas obtidas no ensaio para os três líquidos iônicos individualmente, mostrando a porcentagem de perda de massa da amostra em função da temperatura.

Figura 19 - Curvas TGA dos Líquidos Iônicos

Fonte: Da Autora.

Inicialmente verifica-se que o perfil de perda de massa do líquido iônico contendo 2HDEAA é diferente dos demais. A amostra requer o alcance de temperatura mais elevada para a completa perda de massa do material. Enquanto isso, as amostras de 2HEAA e 2HEAPr apresentaram curvas similares. A 300°C houve completa decomposição das amostras.

A temperatura inicial da perda de massa, T_0 (onset), foi determinada pela extrapolação da tangente do patamar inicial de massa constante e da tangente da inflexão da curva, cujos valores se encontram na Tabela 18. Estas temperaturas são maiores que as temperaturas máximas adotadas nas reações de conversão de glicerol.

Tabela 18 - Temperatura Onset dos Líquidos Iônicos

	2HEAA	2HDEAA	2HEAPr
Temperatura onset (°C)	130,73	149,84	131,05

Fonte: Da Autora.

5.3. ANÁLISE DAS REAÇÕES

5.3.1. Conversão de glicerol

Os cálculos da conversão do glicerol e da seletividade aos produtos individuais foram realizados utilizando as Equações 3 e 4 e os produtos analisados por cromatografia gasosa, conforme descrito na seção de metodologia. Os resultados encontram-se na Tabela 19, para cada reação e líquido iônico, onde G:R representa a proporção de glicerol para ácido acético, % Cat. é

a porcentagem de catalisador utilizada e T a temperatura da reação. Vale ressaltar que os experimentos foram realizados para um tempo reacional de apenas uma hora. A Tabela 20 mostra os valores dos parâmetros utilizados.

Tabela 19 – Conversão, em duplicata, de glicerol por Líquido Iônico

Exp.	G:R	% Cat.	T	2HEAA (%)		2HDEAA (%)		2HEAPr (%)	
1	-1	-1	-1	13,80	9,85	27,96	21,07	22,29	16,49
2	+1	-1	-1	40,79	37,65	35,40	33,68	38,35	39,61
3	-1	+1	-1	17,82	21,07	8,51	13,85	39,14	34,26
4	+1	+1	-1	48,52	45,04	34,81	35,76	34,25	35,07
5	-1	-1	+1	39,92	39,52	28,73	26,43	42,53	38,19
6	+1	-1	+1	78,34	77,05	74,28	70,73	82,65	77,22
7	-1	+1	+1	37,85	32,34	30,09	24,53	30,55	30,82
8	+1	+1	+1	79,72	78,45	72,23	70,06	75,97	77,07
9	-1,68	0	0	12,04	11,71	34,60	29,98	43,24	49,92
10	+1,68	0	0	67,21	66,39	44,63	39,09	66,27	61,55
11	0	-1,68	0	54,81	49,84	30,72	28,74	39,26	34,70
12	0	+1,68	0	39,99	38,62	31,57	29,81	34,77	32,97
13	0	0	-1,68	35,84	20,94	16,43	11,19	29,29	22,35
14	0	0	+1,68	85,51	80,83	73,97	67,61	74,84	74,73
15	0	0	0	45,63	42,30	23,38	25,46	36,13	30,80
16	0	0	0	49,77	43,42	23,85	23,40	37,54	33,38
17	0	0	0	43,31	43,39	29,45	23,18	38,61	27,48
18	0	0	0	46,88	37,54	30,36	21,96	32,58	30,40
19	0	0	0	42,41	42,82	23,84	24,99	36,79	33,66

Fonte: Da Autora.

Tabela 20 – Níveis do planejamento experimental

	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Proporção glicerol e ácido acético	1,068	2,7	5,1	7,5	9,132
Porcentagem de catalisador (%)	0	2	5	8	10,04
Temperatura (°C)	59,7	73	92,5	112	125,26

Fonte: Da Autora.

A diferença média entre o valor obtido no experimento e sua duplicata corresponde a aproximadamente 4%. O desvio padrão entre os valores é de cerca de 2,5%. Nota-se uma boa reprodutibilidade dos resultados e o erro associado, considerando-se erros experimentais, operacionais e de equipamento, pode ser tratado como insignificante.

Observa-se que as conversões de glicerol para o líquido iônico 2HEAA mais baixas não atingiram 20% e representam os experimentos 1, 3 e 9. Estas reações apresentam baixas proporções de glicerol e ácido acético e temperaturas mais baixas. As conversões mais altas são dos experimentos 6, 8, 10 e 14 e possuem a maior formação de produtos. Nestas, a conversão do

glicerol é superior a 66%, chegando a aproximadamente 85% (experimento 14). Estas reações se dão a temperaturas mais elevadas e apresentam maior proporção de glicerol e ácido acético. Os demais experimentos com o líquido iônico apresentaram conversões de glicerol entre 35 e 55%.

As reações catalisadas pelo 2HDEAA mostram que a conversão do glicerol é relativamente mais baixa, conforme experimentos 3 e 13, e foram realizadas em temperatura mais baixa. As maiores conversões foram obtidas para os experimentos 6, 8 e 14, variando entre 72 a 75%, onde os experimentos foram realizados a altas temperaturas e com maior proporção de glicerol para ácido acético. Os demais experimentos apresentaram conversões na faixa de 27 a 45%.

Os experimentos realizados com o catalisador 2HEAPr mostram conversões acima de 20%. Para os experimentos 6, 8, 10 e 14, como também para os dois outros líquidos iônicos, houveram as maiores conversões. Para os demais experimentos, a conversão ficou na faixa de 22 a 43%.

Os experimentos 6 e 8, independente do líquido iônico utilizado, apresentam as maiores conversões de glicerol, mas valores praticamente iguais, sugerindo que não há influência do catalisador sobre as reações. A influência do catalisador pode ser observada nos experimentos 11 e 12, realizadas sob condições mais baixas de temperatura e proporção dos reagentes, e, portanto, as altas conversões de glicerol podem ser atribuídas a estas variáveis.

A influência da temperatura sobre a conversão do glicerol pode ser observada comparando os experimentos 13 e 14. Com o aumento da temperatura, aumenta a conversão do glicerol. Já a influência da proporção dos reagentes é observada nos experimentos 9 e 10, cujo aumento favorece a conversão. A reprodutibilidade das reações é comprovada nos experimentos 15 a 19.

De fato, o índice de acidez medido para os líquidos iônicos é muito próximo e, considerando-se que a acidez é um parâmetro importante para a atividade catalítica da reação de esterificação do glicerol, pode-se explicar a pequena diferença dos líquidos iônicos sobre as conversões.

5.3.2. Seletividade

Em tratando-se de formação de produtos e seletividade dos reagentes, os valores correspondentes à formação de monoacetina, diacetina e triacetina podem ser verificados nas Tabelas 21, 22 e 23, que correspondem, respectivamente, às reações utilizando os líquidos iônicos 2HEAA, 2HDEAA e 2HEAPr como catalisadores.

Tabela 21 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HEAA

Exp.	G:R	% Cat.	T	Monoacetina		Diacetina		Triacetina	
1	-1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	+1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	-1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	+1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	-1	-1	+1	87,79	87,89	12,21	12,11	0,00	0,00
6	+1	-1	+1	75,14	82,47	24,86	17,53	0,00	0,00
7	-1	+1	+1	85,59	88,77	14,41	11,23	0,00	0,00
8	+1	+1	+1	73,68	78,64	26,32	21,36	0,00	0,00
9	-1,68	0	0	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	+1,68	0	0	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11	0	-1,68	0	88,21	90,65	11,79	9,35	0,00	0,00
12	0	+1,68	0	91,86	90,97	8,14	9,03	0,00	0,00
13	0	0	-1,68	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0	0	+1,68	65,62	75,61	31,84	22,56	2,54	1,84
15	0	0	0	90,87	91,68	9,13	8,32	0,00	0,00
16	0	0	0	89,33	89,42	10,67	10,58	0,00	0,00
17	0	0	0	91,78	90,10	8,22	9,90	0,00	0,00
18	0	0	0	91,51	92,33	8,49	7,67	0,00	0,00
19	0	0	0	91,74	89,88	8,26	10,12	0,00	0,00

Fonte: Da Autora.

Tabela 22 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HDEAA

Exp.	G:R	% Cat.	T	Monoacetina		Diacetina		Triacetina	
1	-1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	+1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	-1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	+1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	-1	-1	+1	87,45	87,99	12,55	12,01	0,00	0,00
6	+1	-1	+1	80,34	80,41	19,66	19,59	0,00	0,00
7	-1	+1	+1	86,43	87,89	13,57	12,11	0,00	0,00
8	+1	+1	+1	76,54	79,61	23,46	20,39	0,00	0,00
9	-1,68	0	0	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	+1,68	0	0	93,08	88,37	6,92	11,63	0,00	0,00
11	0	-1,68	0	90,05	90,09	9,95	9,91	0,00	0,00
12	0	+1,68	0	89,97	89,58	10,03	10,42	0,00	0,00
13	0	0	-1,68	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0	0	+1,68	71,20	72,79	26,12	25,18	2,68	2,04
15	0	0	0	88,63	88,46	11,37	11,54	0,00	0,00
16	0	0	0	92,66	95,41	7,34	4,59	0,00	0,00
17	0	0	0	87,70	93,97	12,30	6,03	0,00	0,00
18	0	0	0	90,79	92,25	9,21	7,75	0,00	0,00
19	0	0	0	92,01	92,01	7,99	7,99	0,00	0,00

Fonte: Da Autora.

Tabela 23 - Seletividade para os produtos com o catalisador 2HEAPr

Exp.	G:R	% Cat.	T	Monoacetina		Diacetina		Triacetina	
1	-1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	+1	-1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	-1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	+1	+1	-1	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	-1	-1	+1	86,48	89,10	13,52	10,90	0,00	0,00
6	+1	-1	+1	80,80	76,74	19,20	23,26	0,00	0,00
7	-1	+1	+1	87,16	87,64	12,84	12,36	0,00	0,00
8	+1	+1	+1	78,49	82,20	21,51	17,80	0,00	0,00
9	-1,68	0	0	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10	+1,68	0	0	85,30	89,43	14,70	10,57	0,00	0,00
11	0	-1,68	0	85,34	93,18	14,66	6,82	0,00	0,00
12	0	+1,68	0	87,53	89,01	12,47	10,99	0,00	0,00
13	0	0	-1,68	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	0	0	+1,68	71,08	75,06	25,96	23,46	2,96	1,48
15	0	0	0	91,01	88,40	8,99	11,60	0,00	0,00
16	0	0	0	90,02	90,04	9,98	9,96	0,00	0,00
17	0	0	0	91,18	83,73	8,82	16,27	0,00	0,00
18	0	0	0	89,53	87,86	10,47	12,14	0,00	0,00
19	0	0	0	91,36	91,07	8,64	8,93	0,00	0,00

Fonte: Da Autora.

A diferença média entre o valor obtido de um experimento e sua duplicata não foi superior a 3%. O desvio padrão calculado fica em torno de 1,25%, o que garante a reprodutibilidade dos valores.

É evidente que as reações realizadas apresentam baixo desempenho quanto à formação de triacetina, para cada líquido iônico, conforme experimento 14. Esta reação ocorre à temperatura reacional mais alta e a seletividade foi de cerca de 2%.

Os experimentos 1 a 4, 9 e 13 foram realizados a temperaturas reacionais mais baixas e apresentaram a formação de um único produto: monoacetina. A formação de diacetina, por sua vez, foi observada nos experimentos 5 a 8, 10 a 12 e 14 a 19, nenhuma das quais apresentou valor de temperatura nos níveis mais inferiores do planejamento experimental, ou seja, de 73°C (-1), ou mesmo de 59°C (-1,68). As reações de número 6, 8 e 14, que anteriormente foram as que apresentaram as maiores conversões de glicerol, desta vez apresentam maior seletividade à diacetina.

5.4. ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A partir dos dados de conversão do glicerol obtidos e utilizando o Software Minitab, foi possível a construção de uma superfície de resposta para às reações realizadas. Para as reações onde foi utilizado o catalisador 2HEAA, obteve-se a Equação 5, onde C8 é a conversão de glicerol, A é a proporção dos reagentes glicerol e ácido acético, B é a porcentagem de catalisador e C é a temperatura reacional.

$$C8 = 43,86 + 16,773 A - 0,728 B + 15,118 C - 2,311 A * A - 0,022 B * B + 3,502 C * C + 0,75 A * B + 3,40 A * C - 2,30 B * C \quad (\text{Equação 5})$$

Observa-se que as variáveis A e C são as mais relevantes para a resposta, ou seja, para a conversão de glicerol, enquanto a variável B é pouco expressiva. As interações quadráticas A*B e B*B também são pouco relevantes para a reação, conforme o valor de P (>0,05). Consegue-se ainda estimar a influência dos parâmetros A e C, que são responsáveis por cerca de 90% do valor da resposta, enquanto o catalisador, B, por apenas 0,09%, ou seja, o catalisador utilizado pouco influencia a reação, reafirmando observações anteriores.

A superfície de resposta para os demais catalisadores, 2HDEAA e 2HEAPr, também foram estimadas, obtendo-se as Equações 6 e 7, respectivamente.

$$C8 = 24,96 + 10,18 A - 0,92 B + 13,83 C + 4,44 A * A + 2,01 B * B + 6,28 C * C + 1,62 A * B + 6,83 A * C + 1,37 B * C \quad (\text{Equação 6})$$

$$C8 = 33,84 + 9,57 A - 0,29 B + 13,29 C + 6,91 A * A - 0,10 B * B + 5,16 C * C - 1,75 A * B + 8,65 A * C - 3,43 B * C \quad (\text{Equação 7})$$

Analogamente, os resultados mostram que os catalisadores utilizados possuem pouca influência sobre conversão do glicerol, bem como os parâmetros quadráticos A*B e B*B. Porém, o catalisador 2HDEAA apresentou maior influência sobre a conversão do glicerol.

A Tabela 24 mostra os valores do ajuste dos modelos para cada catalisador, valores de contribuição do modelo e do modelo linear. O erro foi em torno de 2%, para todos os catalisadores.

Tabela 24 – Falta de ajuste e contribuições

Catalisador	Falta de ajuste	Contribuição do modelo	Contribuição do modelo linear
2HEAA	2,02%	96,17%	90,72%
2HDEAA	10,95%	87,36%	67,27%
2HEAPr	5,68%	92,17%	62,77%

Fonte: Da Autora.

O valor da contribuição do modelo e o valor de P ($<0,05$) para a falta de ajuste revelam a boa predição dos valores pela equação de superfície de resposta na forma quadrática e a validade no intervalo de confiança de 95%. Os valores de R^2 (contribuição do modelo) mostram que há melhor predição no modelo com o líquido iônico 2HEAA. O modelo linear foi mais significativo para o catalisador 2HEAA. Observa-se que o valor de falta de ajuste para o catalisador 2HDEAA foi superior aos demais e sua contribuição do modelo quadrático foi a menor dentre os casos. Estes parâmetros demonstram que o 2HDEAA não foi bem ajustado pela equação de superfície de resposta.

Com o planejamento experimental, foram determinados os gráficos de superfícies de resposta. Estes gráficos permitem compreender o comportamento da resposta em função das variáveis de interesse, podendo-se prever as melhores condições reacionais.

Foram feitos três gráficos, ilustrando o comportamento para cada líquido iônico. Estes gráficos indicam a variação de dois dos três fatores individuais (A, B e C), e um deles é fixado em seu valor de nível médio, ou seja, 0. O terceiro eixo é a resposta da equação da superfície que, neste caso, é a conversão do glicerol. As Figuras 20 a 22 mostram as superfícies geradas para os catalisadores 2HEAA, 2HDEAA e 2HEAPr, respectivamente.

Figura 20 - Superfícies de resposta para reações com 2HEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 21 - Superfícies de resposta para reações com 2HDEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 22 - Superfícies de resposta para reações com 2HEAPr

Fonte: Da Autora.

A interpretação e determinação dos melhores parâmetros reacionais, a partir dos gráficos de superfície de resposta, devem levar em consideração os valores máximos possíveis para cada um dos parâmetros. A porcentagem de catalisador, por exemplo, não pode atingir valores menores do que (-1,68), isto porque este valor corresponde a uma reação sem qualquer massa de catalisador e valores menores seriam impossíveis. Por fim, outros gráficos relevantes para este estudo catalítico englobam os gráficos de contorno, onde uma das variáveis é fixada no nível 0, enquanto outras duas variam. O gráfico mostra o comportamento da conversão em cores, à medida em que as variáveis são alteradas. Este tipo de gráfico é análogo ao de superfície de resposta, mas apenas mostra o comportamento matemático em duas dimensões, ao invés de três. Este fato pode, em alguns casos, restringir o entendimento do comportamento da resposta, mas, por outro lado, pode ser mais facilmente interpretado. De modo geral, a análise mais completa e indicada é aquela realizada com base nos dois modelos em conjunto.

As Figuras 23 a 25 mostram os gráficos de contorno para as reações com 2HEAA, 2HDEAA e 2HEAPr, respectivamente. C8 corresponde à conversão de glicerol, em porcentagem.

Figura 23 - Superfícies de contorno para reações com 2HEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 24 - Superfícies de contorno para reações com 2HDEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 25 - Superfícies de contorno para reações com 2HEAPr

Fonte: Da Autora.

Por fim, pode-se gerar ainda o gráfico da distribuição dos resíduos em função dos desvios, conforme mostram as Figuras 26 a 28. Observa-se que a distribuição dos resíduos se aproxima da reta diagonal, sugerindo que existe uma tendência normal de distribuição dos erros, o que confere confiabilidade ao modelo adotado.

Figura 26 – Distribuição dos resíduos para 2HEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 27 – Distribuição dos resíduos para 2HDEAA

Fonte: Da Autora.

Figura 28 – Distribuição dos resíduos para 2HEAPr

Fonte: Da Autora.

5.5. ESTUDO CINÉTICO DAS REAÇÕES

O estudo cinético realizado buscou determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na formação dos ésteres de glicerol, sobretudo porque foi observada a baixa divulgação e estudo destes parâmetros na literatura acadêmica. Por conseguinte, foi desenvolvido um código computacional em linguagem de programação Python, versão 3.8.5.

Inicialmente, foram apresentadas as reações envolvidas no sistema, conforme Figura 29 e, em seguida, as equações matemáticas que descrevem o sistema. Dentre as equações, estão os balanços de massa para as espécies envolvidas no reator em batelada, conforme Equações 8 a 13 e as equações para as velocidades das reações, conforme Equações 14 a 16. Para a nomenclatura adotada, G representa o glicerol, AA o ácido acético, MAG a monoacetina, DAG a diacetina, TAG a triacetina e LI o líquido iônico.

Figura 29 – Reações do código

Fonte: Da Autora.

$$\frac{dC_G}{dt} = LI(-r_1) \quad (\text{Equação 8})$$

$$\frac{dC_{AA}}{dt} = LI(-r_1 - r_2 - r_3) \quad (\text{Equação 9})$$

$$\frac{dC_{MAG}}{dt} = LI(r_1 - r_2) \quad (\text{Equação 10})$$

$$\frac{dC_{DAG}}{dt} = LI(r_2 - r_3) \quad (\text{Equação 11})$$

$$\frac{dC_{TAG}}{dt} = LI(r_3) \quad (\text{Equação 12})$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = LI(r_1 + r_2 + r_3) \quad (\text{Equação 13})$$

$$r_1 = k_1 C_G C_{AA} - k_{-1} C_{MAG} C_{H_2O} \quad (\text{Equação 14})$$

$$r_2 = k_2 C_{MAG} C_{H_2O} - k_{-2} C_{DAG} C_{H_2O} \quad (\text{Equação 15})$$

$$r_3 = k_3 C_{DAG} C_{AA} - k_{-3} C_{TAG} C_{H_2O} \quad (\text{Equação 16})$$

Schwaab e Pinto (2007) destacam a dificuldade em estimar parâmetros cinéticos de reações. Segundo estes, a equação de Arrhenius não é linear em relação aos parâmetros, portanto, torna difícil a estimativa do fator pré-exponencial e da energia de ativação devido à alta correlação paramétrica gerada entre estes. A solução proposta é a utilização da forma reparametrizada da equação de Arrhenius, que é também a utilizada neste trabalho e é descrita na Equação 17. Esta equação torna possível o cálculo da constante de velocidade da reação (k_j), também chamada de velocidade específica da reação, sendo $k_{j,T_{ref}}$ o fator pré-exponencial e $T_{j,ref}$ a temperatura de referência, definida como sendo a média da faixa de temperaturas utilizadas nos experimentos.

$$k_j = k_{j,T_{ref}} \exp \left[-\frac{E_{a,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{Equação 17})$$

Ainda sobre as equações utilizadas para a construção do código, a constante de equilíbrio das reações e a velocidade da reação inversa são calculadas conforme as Equações 18 e 19,

respectivamente. Os valores de variação da energia livre de Gibbs (G) utilizados foram os estimados experimentalmente por Caballero, Guerrero-Amaya e Baldovino-Medrano (2019).

$$K_{eq,j} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (\text{Equação 18})$$

$$k_{-j} = \frac{k_j}{K_{eq,j}} \quad (\text{Equação 19})$$

Vale ressaltar a escassez de dados consolidados na literatura a respeito dos valores de variação da energia livre de Gibbs (G) envolvendo a esterificação do glicerol com ácido acético. Banu et al. (2020) explicam que apenas parte dos dados termodinâmicos para fase líquida das espécies envolvidas está disponível, visto que a maior parte dos dados trata das espécies em fase gasosa. Desta forma, os valores para fase líquida obtidos por métodos de estimação inevitavelmente estão associados com incertezas. Uma alternativa encontrada por cientistas para obter valores mais confiáveis é a determinação experimental destes valores.

Dados de entrada do código, ou seja, aqueles que devem ser inseridos, são a concentração de glicerol e ácido acético no tempo zero, a concentração de líquido iônico, a temperatura da reação e valores (chutes) para os fatores pré-exponenciais e de energia de ativação. Após a execução do código, são retornados os valores dos fatores pré-exponenciais, energia de ativação e as concentrações dos reagentes e produtos em incrementos determinados de tempo. O cálculo é feito tomando como princípio a minimização da diferença entre os valores de seletividade calculados experimentalmente e empiricamente.

5.6. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

A partir do código fonte escrito para a análise cinética das reações, foi possível determinar os valores dos parâmetros cinéticos das reações envolvidas, ou seja, o fator pré-exponencial e a energia de ativação. Uma simplificação importante a ser destacada foi a omissão da reação de formação de triacetina no código fonte, uma vez que este produto foi identificado em apenas uma das reações do planejamento experimental, com formação tão baixa que não chegou a alcançar um valor de seletividade de 3%, ou seja, a estimativa dos parâmetros desta reação seria excessivamente afetada devido ao baixo número de dados experimentais disponíveis para a regressão.

As análises a diante descritas utilizam como nomenclatura “reação 1” e “reação 2” conforme previamente referenciadas na Figura 29, ou seja, a reação 1 trata da formação de monoacetina e a reação 2 da formação de diacetina.

Os valores de variação de energia livre de Gibbs utilizados, conforme previamente referenciado, revelam a relação $\Delta G_1^0 = 5\,760 \frac{J}{mol} > \Delta G_2^0 = 1\,160 \frac{J}{mol}$, ou seja, a energia de que o processo dispõe para realizar trabalho útil da reação 1 é superior à reação 2, o que significa que a reação 2 tem maior tendência à espontaneidade que a 1. Além disso, como o valor da variação da energia livre de Gibbs é positivo, o processo reacional não é espontâneo.

Por outro lado, as constantes de equilíbrio para cada uma das reações e suas temperaturas foram calculadas e foram agrupadas na Tabela 25. Nota-se que $K_{eq,j} > 1$, portanto, maior concentração de reagentes do que de produtos no equilíbrio. Com o aumento da temperatura a reação tende a deslocar o equilíbrio na direção dos produtos da reação direta.

Tabela 25 – Constantes de equilíbrio

Temperatura (K)	$K_{eq,1}$	$K_{eq,2}$
332,89	0,124782	0,65762
346,15	0,135137	0,668263
365,65	0,150359	0,682784
385,15	0,165498	0,696103

Fonte: Da Autora.

As estimativas iniciais (chutes) adotadas para cada os fatores pré-exponenciais e de energia de ativação, a fim de iniciar o código, são mostrados na Tabela 26. Estes valores iniciais são determinados pelo próprio usuário e sua variação pode resultar em respostas distintas. Foram tomados como base os valores e ordens de grandeza estimados por Reinoso e Boldrini (2020), utilizando o método de regressão para maximizar o ajuste do modelo e alcançar uma boa predição dos dados experimentais.

Tabela 26 – Parâmetros cinéticos estimados

2HEAA				2HDEAA				2HEAPr			
mL/mol*s	Chute	Estimado	+/-	mL/mol*s	Chute	Estimado	+/-	mL/mol*s	Chute	Estimado	+/-
$k_{Tref,1}$	1,50E+00	4,31E+03	9,81E+05	$k_{Tref,1}$	1,00E+00	6,23E+00	2,52E+00	$k_{Tref,1}$	1,00E-01	1,25E+02	1,00E+04
$k_{Tref,2}$	1,00E-01	1,15E-02	6,08E-03	$k_{Tref,2}$	1,00E-01	1,81E-02	8,32E-03	$k_{Tref,2}$	1,50E+00	1,83E-02	8,34E-03
$E_{a,1}/R$ (K)	1,00E+03	1,07E+04	9,46E+01	$E_{a,1}/R$ (K)	1,00E+04	3,02E+04	1,92E+05	$E_{a,1}/R$ (K)	1,00E+04	5,30E+04	5,98E+05
$E_{a,2}/R$ (K)	1,00E+03	8,37E+03	3,18E+03	$E_{a,2}/R$ (K)	1,00E+04	7,05E+03	2,89E+03	$E_{a,2}/R$ (K)	1,00E+04	5,69E+03	3,77E+03
$R^2 = 0,4619$		RMSD = 5,0238		$R^2 = 0,4305$		RMSD = 4,7479		$R^2 = 0,2761$		RMSD = 5,2784	

Fonte: Da Autora.

Os valores de estimativas iniciais representam as melhores combinações encontradas para cada um dos catalisadores, levando em consideração três dados estatísticos importantes. Em primeiro lugar, buscou-se resultados onde o erro calculado, representado por “+/-“, não superasse o valor do parâmetro, visto que um erro maior que o próprio parâmetro representa o valor estimado como sendo pouco significativo. Um máximo valor possível de R-quadrado também foi procurado, isto porque significaria o melhor alcance da relação regredida, ou seja, a menor diferença entre os valores estimados e os experimentais. Por fim, foi previsto ainda um valor mínimo de RMSD, que é o chamado desvio padrão dos resíduos ou erro quadrático médio, o que significaria o menor desvio padrão das diferenças entre os valores estimados e os experimentais.

Os resultados mostrados na Tabela 26 confirmam que o parâmetro $k_{Tref,1}$ estimado para o líquido iônico 2HEAA é pouco significativo, enquanto que para o 2HDEAA, o parâmetro $E_{a,1}/R$ é pouco significativo. Também, para o catalisador 2HEAPr, estes valores de $k_{Tref,1}$ e $E_{a,1}/R$ são pouco significativos.

De modo geral, o fator pré-exponencial indica que a fração de colisões entre as moléculas é grande, enquanto que a energia de ativação é baixa, facilitando a reação. Considerando os valores obtidos, percebe-se que $k_{Tref,1} > k_{Tref,2}$, o que revela um maior potencial da reação 1 para gerar produtos, comparada com a reação 2. Quando comparados os valores de $k_{Tref,1}$ entre catalisadores, vemos que o 2HEAA possui maior potencial de formação de produtos, seguido do 2HDEAA e, por fim, do 2HEAPr. O exato inverso é observado para $k_{Tref,2}$.

A despeito das energias de ativação entre um mesmo catalisador, é possível perceber que $E_{a,1}/E_{a,2} > 1$. A diferença entre os valores é da ordem de 10^1 . Assim, fica claro que a reação 1 tem maior energia de ativação, o que significa que demanda mais energia. Comparando os valores das energias de ativação entre catalisadores, percebe-se que a reação 1 é mais difícil de acontecer para o catalisador 2HEAPr, seguido do 2HDEAA e do 2HEAA, enquanto para a reação 2 é oposta.

O código fonte foi criado para prever parâmetros cinéticos a partir da diferença mínima possível entre os valores de seletividade calculados experimentalmente em comparação com os estimados empiricamente. Desta forma, é possível também construir um gráfico que represente esta relação, para cada um dos catalisadores. Estes podem ser observados na Figura 30.

Figura 30 – Relação pontos teóricos e experimentais

Fonte: Da Autora.

À primeira vista, devido à distância entre os pontos da linha tracejada diagonal, que representa a perfeita estimativa dos parâmetros, é natural que se imagine um baixo desempenho do código fonte, sobretudo pelo valor de R^2 previamente revelado. Apesar disso, quando observado o valor de RMSD, é possível notar que o desvio padrão dos valores encontrados é baixo, aproximando-se de uma média, conferindo certo peso de confiabilidade à regressão.

Assim sendo, os dados não se encontram distribuídos ao longo de uma reta específica perfeita. É provável que eles se distribuam seguindo a tendência de uma reta, mas distribuídos de maneira menos exata. Pode-se imaginar que R-quadrado explica a variabilidade de y que pode ser explicada por x, enquanto RMSD explica o quanto os valores estão se desviando no eixo y.

Considerando que uma regressão não linear supõe uma distribuição normal dos dados, o histograma dos resíduos pode ser utilizado para verificar se a variância está distribuída de forma normal e, portanto, se os dados podem ser previstos eficientemente via regressão não linear. Neste caso, é necessário ajuste do modelo, seja introduzindo novas variáveis para melhor explicá-lo de forma normal ou mudando o modelo para outro que se comporte normalmente.

Montando a distribuição dos resíduos em função das suas densidades, levando em consideração a média e desvio padrão correspondentes, temos histogramas para cada catalisador, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31 – Resíduos e curva normal

Fonte: Da Autora.

Considera-se que a distribuição dos resíduos apresentados se assemelha a uma curva gaussiana (normal), o que valida o uso da regressão não linear. Apesar disso, recomenda-se o aumento do tamanho amostral para que o teste de normalidade seja mais confiável.

Calculando as constantes de velocidade das reações direta e inversa e comparando os valores de energia de ativação estimados, é possível construir a Tabela 27.

Tabela 27 – Parâmetros cinéticos calculados

2HEAA					
Temperatura (K)	k_1 (mL/mol*s)	k_2 (mL/mol*s)	k_{-1} (mL/mol*s)	k_{-2} (mL/mol*s)	$E_{a,1}/E_{a,2}$
332,89	243,7828	0,001212	1 953,675	0,001843	1,2754
346,15	832,2398	0,003175	6 158,486	0,00475	
365,65	4 307	0,01152	28 644,74	0,016872	
385,15	18 871,64	0,036689	114 029,7	0,052706	
2HDEAA					
Temperatura (K)	k_1 (mL/mol*s)	k_2 (mL/mol*s)	k_{-1} (mL/mol*s)	k_{-2} (mL/mol*s)	$E_{a,1}/E_{a,2}$
332,89	0,001848	0,002722	0,014811	0,004139	4,282066
346,15	0,059568	0,006124	0,440798	0,009165	
365,65	6,228	0,01814	41,42081	0,026568	
385,15	406,6368	0,048135	2 457,056	0,06915	
2HEAPr					
Temperatura (K)	k_1 (mL/mol*s)	k_2 (mL/mol*s)	k_{-1} (mL/mol*s)	k_{-2} (mL/mol*s)	$E_{a,1}/E_{a,2}$
332,89	8,01E-05	0,003955	0,000642	0,006014	9,317622
346,15	0,035591	0,007608	0,263369	0,011385	
365,65	124,8	0,01827	830,0123	0,026758	
385,15	191 486,6	0,040148	1 157 036	0,057675	

Fonte: Da Autora.

Analisando individualmente os catalisadores, percebe-se que $k_1 > k_2$ e $k_{-1} > k_{-2}$. A reação 1, portanto, ocorre mais rapidamente que a reação 2, tanto para as reações no sentido direto como para as no sentido inverso. Além disso, maiores temperaturas resultam em k_j e k_{-j} maiores, logo o aumento da temperatura aumenta a velocidade das reações.

Comparando as reações direta e inversa, obtemos $k_j/k_{-j} < 1$, o que revela a predominância da reação 1 no sistema, conforme já previsto pela comparação dos valores da constante de equilíbrio das reações. Ainda, à medida em que a temperatura aumenta, o valor dessa relação também aumenta, ou seja, com o aumento da temperatura a reação direta tende a ser mais relevante que a inversa.

A relação entre as energias de ativação para cada catalisador pode ser descrita pela expressão $E_{a,1}/E_{a,2} > 1$. Esta comparação revela que a reação 1 tem maior energia de ativação, o que significa que precisa de mais energia para que aconteça.

Os valores obtidos podem ainda ser comparados entre catalisadores, a fim de se verificar a influência dos líquidos iônicos na velocidade da reação. Tratando-se da reação 1, às temperaturas de 332,89K, 346,15K e 365,65K, o catalisador 2HEAA tem a maior velocidade, tanto no sentido direto como no sentido inverso, enquanto o catalisador 2HEAPr tem a menor. Por outro lado, à temperatura maior, 385,15K, o catalisador 2HEAPr é ligeiramente mais eficiente que o 2HEAA, e o 2HDEAA é o menos eficiente.

Colocando em foco apenas a reação 2, percebe-se que, para as temperaturas de 332,89K, 346,15K e 365,65K, o catalisador 2HEAA tem a maior velocidade, tanto no sentido direto como no sentido inverso, e o catalisador 2HEAPr tem a menor. Ainda para a reação 2, na maior temperatura, 385,15K, o catalisador 2HDEAA é ligeiramente melhor que o 2HEAPr, e o 2HEAA é o menos eficiente.

Para o entendimento do desempenho dos catalisadores, é melhor visualizá-lo na Tabela 28, colocando as relações entre as temperaturas e velocidade das reações entre catalisadores.

Tabela 28 – Relação entre temperatura, catalisador e velocidade

Temperatura (K)	Velocidade	
	Reação 1	Reação 2
332,89	2HEAA > 2HDEAA > 2HEAPr	
346,15		
365,65		
385,15	2HEAPr > 2HEAA > 2HDEAA	2HDEAA > 2HEAPr > 2HEAA

Fonte: Da Autora.

A equação de Arrhenius reparametrizada pode ser descrita na forma de Lei de Potência, onde transforma-se numa equação linear. Ao plotar um gráfico do tipo $\ln(k_j)$ versus $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$, a equação é descrita na forma $y = ax + b$, onde “a” representa a inclinação da reta, pela expressão $\frac{-E_{a,j}}{R}$, e “b” representa a intercessão da reta com o eixo y, pela expressão $\ln(k_{j,T_{ref}})$. Assim, a construção da reta pode ser dada utilizando valores de temperatura e k, resultando numa equação onde é possível estimar o valor de energia de ativação e fator pré-exponencial para a reação em questão.

Realizando este processo para os valores obtidos para cada catalisador, obtém-se os gráficos mostrados na Figura 32. Nestes, os pontos k_1 e k_2 são construídos através do cálculo utilizando os valores de k_j e $k_{j,T}$ obtidos pelo código fonte. As retas $k_{1,T}$ e $k_{2,T}$, por sua vez, são obtidas de mesma maneira, mas atribuindo uma série de valores para a temperatura, que não necessariamente foram utilizados nas reações em laboratório, mas apenas para estimar a equação da reta, que é mostrada ao lado.

Figura 32 – Arrhenius para cada catalisador

Fonte: Da Autora.

O gráfico obtido para o catalisador 2HEAA mostra que a relação $E_{a,1}/E_{a,2}$ é, muito possivelmente, próxima de 1, visto que a inclinação das retas é similar. À medida que a temperatura diminui, as reações 1 e 2 perdem velocidade, proporcionalmente. Lembrando que a intercessão da reta com o eixo y pode ser representada pela expressão $\ln(k_{j,T_{ref}})$, então $k_{1,T_{ref}} > k_{2,T_{ref}}$.

Por outro lado, para os catalisadores 2HDEAA e 2HEAPr, a relação $E_{a,1}/E_{a,2} \gg 1$, ou seja, a reação 1 tem energia de ativação muito maior que a reação 2, isto porque sua reta tem inclinação muito mais acentuada. Nestes casos, com a diminuição da temperatura, a reação 1 tem sua velocidade reduzida numa razão muito maior que a reação 2. Visualmente, é possível observar que existe um ponto onde a velocidade das reações 1 e 2 são iguais e, novamente, $k_{1,T_{ref}} > k_{2,T_{ref}}$.

Por fim, o código fonte tornou possível a construção de um modelo dinâmico, onde pode-se acompanhar o consumo de reagentes e a formação de produtos ao longo do tempo, de acordo com concentrações iniciais de reagentes e catalisador inseridos. Em uma replicação do experimento 1, foi possível construir o modelo dinâmico da Figura 33. Neste, fica claro o consumo dos reagentes ao longo do tempo, enquanto se observa a formação dos produtos monoacetina e diacetina até o estado de equilíbrio, onde as curvas não sofrem variação aparente.

Figura 33 – Modelo dinâmico

Fonte: Da Autora.

Para a construção do modelo da Figura 33, utilizou-se o catalisador 2HEAA e os parâmetros cinéticos estimados. A importância deste estudo baseia-se na capacidade de prever o comportamento da concentração dos compostos envolvidos no sistema ao longo do tempo, podendo auxiliar na escolha de melhores condições reacionais e prever o comportamento de um determinado sistema.

6. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido tomou como base a iniciativa de desenvolver, caracterizar e avaliar a eficiência catalítica de líquidos iônicos à base de amina em reações de glicerol e ácido acético.

Os resultados mostraram que foi possível concluir que houve a formação dos materiais esperados e sem necessidade de uma etapa de purificação dos materiais para seu posterior uso e há concordância com os dados na literatura.

Quanto às reações de esterificação do glicerol, observou-se a efetiva ocorrência das reações. Três líquidos iônicos foram avaliados como catalisadores das reações, mas nenhum apresentou atividade catalítica superior. Avaliando-se as reações realizadas, independente do líquido iônico abordado, os experimentos 6, 8 e 14 apresentaram maiores conversões de glicerol, que variaram de 74 a 86%, temperaturas mais altas e maior proporção entre glicerol e ácido acético.

A análise da seletividade dos produtos mostra que apenas uma reação (14) produziu triacetina, ficando abaixo de 3%. O catalisador 2HDEAA foi o que teve a maior conversão. Nenhuma reação com nível -1, ou -1,68 para temperatura apresentou formação de diacetina.

O planejamento experimental permitiu avaliar as variáveis de interesse e concluiu-se que os catalisadores utilizados pouco influenciam a reação, enquanto a temperatura e a proporção de reagentes são fatores decisivos para a conversão do glicerol.

A criação de superfícies de resposta e superfícies de contorno tornou fácil e acessível a predição dos melhores valores reacionais.

Por fim, o estudo cinético permitiu prever e avaliar o comportamento cinético das reações envolvidas no sistema e a melhor compreensão dos baixos valores de conversão de glicerol e seletividade à diacetina e triacetina. Foi possível comprovar o predomínio das reações inversas, que dificultam a formação dos ésteres desejados. Além disso, evidenciou a influência da temperatura no desempenho das reações. Os histogramas dos resíduos apresentados ao longo do trabalho conferem a mínima confiança aos dados obtidos.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, A. L. et al. Biodiesel industry by-products used for ruminant feed. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 260–268, 2008.

ADOLPH, L.; LORENZ, R. **Diagnóstico enzimático en las enfermedades de corazón, hígado y páncreas**. [s.l.] Karger Publishers, 1980.

AGHAPOOR, K. et al. Silica-supported bismuth(III) chloride as a new recyclable heterogeneous catalyst for the Paal-Knorr pyrrole synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 708–709, p. 25–30, 2012.

AGHBASHLO, M. et al. Exergy-based sustainability analysis of acetins synthesis through continuous esterification of glycerol in acetic acid using Amberlyst®36 as catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 183, p. 1265–1275, 2018.

ALCANTARA, M. L. et al. High pressure vapor-liquid equilibria for binary protic ionic liquids + methane or carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, v. 196, n. August 2020, p. 32–40, 2018.

ALONSO, L. et al. Gasoline Desulfurization Using Extraction with [C8mim][BF4] Ionic Liquid. **AIChE Journal**, v. 53, n. 12, p. 3108–3115, 2007.

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

ÁLVAREZ, V. H. Á. **Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2010.

ALVES, A. D. P.; RODRIGUES FILHO, G. M.; MENDES, M. F. Avaliação Técnica De Diferentes Processos De Separação Para Purificação Do Glicerol Como Subproduto – Revisão. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 5, 2017.

ANDRADE, S. S. DE. **Purificação de biodiesel utilizando líquidos iônicos**. [s.l.] Universidade Federal de Alenas, 2014.

ANDRADE, R. DA S. **Líquidos Iônicos Próticos como Meio de Tingimento Têxtil: Caracterização, Ensaios de Qualidade Tintorial e Avaliação Toxicológica Humana. Rebecca da Silva Andrade caracterização, ensaios de qualidade tintorial e avaliação**. [s.l.] Universidade Federal da Bahia, 2017.

ANP, A. N. DO P. G. N. E B. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>>.

ARAÚJO, A. M. DE M. **Conversão térmica e termocatalítica à baixa temperatura do óleo de girassol para obtenção de bioóleo**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

BANU, I. et al. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. **Renewable Energy**, v. 148, p. 548–557, 2020.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BEDOGNI, G. A. et al. Synthesis of bioadditives of fuels from biodiesel-derived glycerol by esterification with acetic acid on solid catalysts. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 15, p. 1955–1966, 2018.

BERGBREITER, D. E. The use of soluble polymers to effect homogeneous catalyst separation and reuse. **Catalysis Today**, v. 42, n. 4, p. 389–397, 1998.

BESERRA, V. A.; CESAR, A. S.; E PERES, A. A. C. Adoção da glicerina bruta na dieta animal e seu impacto no produto final. **Archivos de Zootecnia**, v. 65, n. 250, p. 259–266, 2016.

BIRDWELL, J. F. et al. Separation of ionic liquid dispersions in centrifugal solvent extraction contactors. **Separation Science and Technology**, v. 41, n. 10, p. 2205–2223, 2006.

BLANCHARD, L. A. et al. Green processing using ionic liquids and CO₂. v. 399, n. May, p. 28–29, 1999.

BORDIGNON, G. et al. Níveis de glicerina bruta na ração de suínos nas fases de crescimento e terminação. **Archivos de Zootecnia**, v. 66, n. 253, p. 141–150, 2017.

BOTTON, J. P. **REAÇÕES ELETROQUÍMICAS** Janine Padilha Botton. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

CABALLERO, K. V.; GUERRERO-AMAYA, H.; BALDOVINO-MEDRANO, V. G. Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: Overcoming transport limitations. **Chemical Engineering Science**, v. 207, p. 91–104, 2019.

CANCIAM, C. A. Predição da energia de ativação viscosa dos líquidos iônicos imidazólicos [HMIM][PF₆] e [BMIM][Tf₂N]. **Revista Tecnológica**, v. 22, p. 43–52, 2013.

CÂNDIDO, L. G. **Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2012.

CARVALHO, M. A. G.; ARIANE, C. **Esterificação de glicerina industrial**. [s.l.] Universidade Federal Tecnológica do Paraná, 2014.

CASTRO, J. Perspectivas de la demanda energética global. **Petrotecnia**, p. 54–70, 2011.

CELIBERTO, B. P. et al. Projeto De Instalação De Produção Industrial De Carbonato De Glicerina. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p. 121–129, 2017.

COLE-HAMILTON, D. J. Homogeneous catalysis - New approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1702–1706, 2003.

CONSORTI, C. S. et al. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 830–837, 2001.

CORDOBA, A. Y. M. Estudo da combustão direta da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável. **Tese de Doutorado UNESP**, p. 275, 2011.

COSTA, L. T. DA. **Simulação Computacional de Eletrólitos Poliméricos baseados em Poli (oxietileno) e Líquidos Iônicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007.

COTA, I. et al. New short aliphatic chain ionic liquids: Synthesis, physical properties, and catalytic activity in aldol condensations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 43, p. 12468–12477, 2007.

DE SMET, K. et al. Nanofiltration-coupled catalysis to combine the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis. **Chemical Communications**, n. 7, p. 597–598, 2001.

DEFANTI, L. S.; SIQUEIRA, N. S.; LINHARES, P. C. Produção de biocombustíveis a partir de algas fotossintetizantes. **Bolsista de Valor: Revista de Divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 11–21, 2010.

DENG, Y. et al. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 165, n. 1–2, p. 33–36, 2001.

DESSIMONI, A. L. DE A. et al. Characterization of Catalysts for Glycerol Ester Production with Various Acetylating Agents. **Analytical Letters**, v. 51, n. 11, p. 1705–1717, 2018.

DUPONT, J. Esquema 1. Oxidação do β -metilnaftaleno. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 825–831, 2000.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

ESCORSIM, A. M. **Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos catalisador por carboxilatos de zinco**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2018.

FAN, Q. H. et al. Highly effective soluble polymer-supported catalysts for asymmetric hydrogenation [2]. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 32, p. 7407–7408, 1999.

FARIA, C. C.; SILVA, M. L. DA. **Estudo sobre as propriedades anti-corrosivas de líquidos iônicos utilizados na produção de biocombustíveis**. [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2017.

FEITOSA, I. C. **Preparação e Caracterização da Lipase de Burkholderia cepacia, Imobilizada em ZnO utilizando diferentes líquidos iônicos**. [s.l.] Universidade Tiradentes, 2016.

FERREIRA, P. et al. Esterification of glycerol with acetic acid over dodecamolybdophosphoric acid encaged in USY zeolite. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 481–484, 2009.

FIDALE, L. D. C. Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação. **Universidade de São Paulo**, p. 248, 2010.

FOGAÇA, J. R. V. **Reações de Esterificação**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/reacoes-esterificacao.htm>>. Acesso em: 26 mar. 2020.

FONSECA, G. S. DA. **Nanopartículas de Irídio em Líquidos Iônicos: Síntese, Caracterização e Aplicação em Reações de Hidrogenação Catalítica**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

GAN, W.; DYSON, P. J.; LAURENCZY, G. Hydrogen storage and delivery: Immobilization of a highly active homogeneous catalyst for the decomposition of formic acid to hydrogen and carbon dioxide. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 98, n. 2, p. 205–213, 2009.

GELESKY, M. A. **Preparação e caracterização de nanopartículas de ródio (0) imobilizadas em líquidos iônicos: novo sistema para hidrogenação de aromáticos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 7–20, 2007.

GOMES, J. T. DOS S. **Produção seletiva de mono, di e triacetatos de glicerol via catálise homogênea**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

GONÇALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 673–677, 2008.

GONDIM, A. D. et al. PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO (KOH/Al₂O₃). **Holos**, v. 1, p. 241–254, 2017.

GORJI, Y. M.; GHAZIASKAR, H. S. Continuous synthesis of a green fuel additive mixture with highest quantities of solketalacetin and solketal and lowest amount of diacetin from biodiesel-derived glycerol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 6, p. 1218–1224, 2018.

GORREN, R. C. R. **Biocombustíveis - aspectos sociais, e econômicos: comparação entre Brasil, Estados Unidos e Alemanha**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 42, v. 42, p. 712–725, 2014.

HAJJAMI, M.; SHIRVANDI, Z. Pd–ninhidrin immobilized on magnetic nanoparticles: synthesis, characterization, and application as a highly efficient and recoverable catalyst for Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki C–C coupling reactions. **Journal of the Iranian Chemical Society**, n. 0123456789, 2020.

HOERNING, A. **Propriedades termofísicas de soluções aquosas de líquidos iônicos: Elevação do ponto de ebulição, viscosidade e densidade.** [s.l: s.n.].

HUANG, M. Y. et al. Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 320, n. 1, p. 42–51, 2014.

JIANG, Y. et al. Esterification of glycerol with acetic acid over SO₃H-functionalized phenolic resin. **Fuel**, v. 255, n. July, 2019.

KALE, S. et al. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 10–16, 2015.

KEOGH, J.; TIWARI, M. S.; MANYAR, H. Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Nitrogen-Based Brønsted-Acidic Ionic Liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 37, p. 17235–17243, 2019.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9229–9235, 2011.

KIM, I.; KIM, J.; LEE, D. Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerol acetylation to fuel additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 482, p. 31–37, 2014.

KONG, P. S. et al. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 73, p. 68885–68905, 2016.

KRÖCKEL, J.; KRAGL, U. Nanofiltration for the separation of nonvolatile products from solutions containing ionic liquids. **Chemical Engineering and Technology**, v. 26, n. 11, p. 1166–1168, 2003.

LAN, J. et al. Novel HBD-Containing Zn(dobdc)(datz) as Efficiently Heterogeneous Catalyst for CO₂ Chemical Conversion under Mild Conditions. **Green Energy & Environment**, 2020.

LI, L. et al. Synthesis of glycerol triacetate using functionalized ionic liquid as catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 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**, v. 90, n. 7–8, p. 988–993, 2009.

LIAO, X. et al. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1–2, p. 64–70, 2010.

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

LIMA, N. S. **Degradação Oxidativa De Líquidos Iônicos Baseados Em Imidazolio Utilizando Processos Fenton, Foto-Fenton E Foto-Fenton Solar.** [s.l.] Universidade Tiradentes, 2014.

LIU, X. et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 3, p. 697–701, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS Ivon. v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOFRANO, R. C. Z.; OLIVEIRA, L. A. F. DE. Análise Do Desenvolvimento E Perspectivas Mundiais Dos Biocombustíveis De Primeira E Segunda Geração. **E-Xacta**, v. 8, n. 2, 2015.

MACARIO, S. **Síntese de biodiesel a partir da esterificação do ácido oleico utilizando o catalizador heterogêneo Fe₂O₃ na presença de álcool metílico.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

MACEDO, A. L. **Produção do biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais utilizando ácido sulfúrico imobilizado em sílica como catalisador e aplicação do glicerol na produção de cetil.** [s.l.] Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2013.

MACÊDO, M. L. G. **Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica de óleos vegetais utilizando catalisadores bifuncionais de Mo/HBETA.** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MARWAN, M. et al. Production of triacetin by microwave assisted esterification of glycerol using activated natural zeolite. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 3, p. 672–677, 2019.

MEDEIROS, G. A. et al. Enzimas e Líquidos Iônicos: Uma Combinação Promissora para um Biodiesel Limpo. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 74–94, 2013.

MEIRELES, C. V. B. **Processos químicos catalisados por líquidos iônicos para produção de ésteres metílicos de ácidos gordos.** [s.l.] Instituto Politécnico de Bragança, 2018.

MELERO, J. A. et al. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: Synthesis of bioadditives to petrol fuel. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1782–1791, 2007.

MENDONÇA, S. DE J. R. **Síntese de bioésteres da glicerina do biodiesel de babaçu utilizando líquidos iônicos como catalisadores e energia de micro-ondas.** [s.l.] Universidade Federal do Maranhão, 2018.

MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.

MORAIS, E. M. **Acetilação seletiva do glicerol utilizando sais de imidazólio como catalisadores ácidos.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

MOREIRA-SANTOS, R. D.; HUPPES DA SILVA, A. C.; DA SILVA, S. C. **Estudo teórico ab initio/DFT da reação de esterificação da glicerina com ácido acético.** São Luís: 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/3/3-113->

8067.htm>

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P.; DE LIMA, A. L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. [s.l.: s.n.].

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NUNES, R. DE M. et al. Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil. **Revista Liberato**, v. 14, n. 22, p. 135–150, 2013.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. DOS. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, 2008.

OLIVEIRA, J. M. **Desenvolvimento de *Aspergillus niger* na presença de glicerina em atmosfera oxidante**. Teresina: Universidade Federal do Piauí, 2017.

OLIVEIRA, L. H. et al. Determinação Voltamétrica do Antioxidante Galato de Propila em Biodiesel Empregando Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Líquido Iônico. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 255–266, 2014.

PAPADOPOULOU, A. A. et al. Hydroxyl ammonium ionic liquids as media for biocatalytic oxidations. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1147–1158, 2016.

PENNA, T. C. **Estudo da dinâmica de líquidos iônicos por espectroscopia Raman**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

PEREIRA, R. C.; BRANCHI, B. A.; FERREIRA, D. H. L. Avaliação de custos completos: combustíveis para o transporte coletivo urbano de Campinas/SP. p. 39–57, 2019.

PETRICOSKI, S. M. **Briquetes Produzidos Com Mistura De Podas Urbanas, Glicerina E Resíduos De Processamento De Mandioca**. [s.l.] Universidade Estadual do Oeste do Paraná para, 2017.

PINTO, R. R. et al. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at T=298.15 and 323.15 K. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 3, p. 671–682, 2015.

PINTO, R. R. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2016.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.

POMPELLI, M. F. et al. Crise energética mundial e o papel do Brasil na problemática de biocombustíveis. **Agronomía Colombiana**, v. 29, n. 2, p. 361–371, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel - Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 31, 2003.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

RANE, S. A.; PUDI, S. M.; BISWAS, P. Esterification of glycerol with acetic acid over highly active and stable alumina-based catalysts: A reaction kinetics study. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 30, n. 1, p. 33–45, 2016.

RASTEGARI, H.; GHAZIASKAR, H. S.; YALPANI, M. Valorization of biodiesel derived glycerol to acetins by continuous esterification in acetic acid: Focusing on high selectivity to diacetin and triacetin with no byproducts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 13, p. 3279–3284, 2015.

RAW, J. **Estudo da interação de líquidos iônicos com proteínas modelo**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

REBELO, R.; SILVA, C. Obtenção de triacetina a partir do glicerol. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 17446–17459, 2019.

REINOSO, D. M.; BOLDRINI, D. E. Kinetic study of fuel bio-additive synthesis from glycerol esterification with acetic acid over acid polymeric resin as catalyst. **Fuel**, v. 264, n. December 2019, p. 116879, 2020.

REZAYAT, M.; GHAZIASKAR, H. S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst 15®. **Green Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 710–715, 2009.

REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Tendências e oportunidades para pesquisas em biocombustíveis. **The Journal of Engineering and Exact Sciences** -, v. 03, p. 561–572, 2017.

ROCHA, E. G. DE A. **Síntese, Caracterização, uso e Reciclo de Líquidos Iônicos Próticos no Pré-Tratamento do Bagaço de Cana-de-Açúcar Visando a Produção de Etanol de Segunda Geração**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2016.

RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de Líquidos Iônicos Imidazólicos: Interações Interiônicas, Organização Estrutural e Efeitos de Micro-Ambiente**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

SACHS, I. A revolução energética do século XXI. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 21–38, 2007.

SALLA, D. A. et al. Análise energética de sistemas de produção de etanol de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 444–448, 2010.

SALLET, C. L.; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia & Tecnologia**, v. 25, p. 1–13, 2011.

SALVADOR, A. R. Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente: Un Nuevo medio para las reacciones químicas. **Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales**, v. 102, n. 1, p. 79–90, 2008.

SCHREKKER, H. S. et al. Preparation, Cation-Anion Interactions and Physicochemical Properties of Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 426–433, 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 10, p. 2750–2764, 2007.

SERRA, J. S. **Obtenção de acetinas a partir da glicerina utilizando líquidos iônicos práticos como catalisadores**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2017.

SILVA, D. O. E. **Resíduos lignocelulósicos quimicamente modificados para remoção de glicerol da água**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

SILVA, C. A. S. DA. **Determinação De Dados De Equilíbrio Líquido – Produção De Biodiesel**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SILVA, F. M. DA; LACERDA, P. S. B. DE; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento sustentável e química verde. v. 28, n. 1, p. 103–110, 2005.

SILVA, T. B. DA. **Líquidos iônicos - alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações**. [s.l.] Universidade Federal de Pelotas, 2004.

SILVA, V. M. **Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação por rota metálica utilizando óxido bi metálico Ca/Nb**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

SOROMENHO, M. R. C. **Síntese, Purificação E Caracterização Físico-Química De Líquidos Iônicos Derivados Do Ião Colínio**. [s.l.] Universidade de Lisboa, 2011.

SOUZA, W. L. R. DE. **Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2012.

SPEZIALI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Buscas de informações tecnológicas com base em dados de patentes: estudos de caso dos líquidos iônicos no Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1586–1595, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGUETTI, S. M. P. Histórico e Política do Biodiesel no Brasil Pousa, Gabriella P. A. G., Santos, André L. F., Suarez, Paulo A. Z.* *. v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

SUN, J. et al. An efficient and sustainable production of triacetin from the acetylation of glycerol

using magnetic solid acid catalysts under mild conditions. **Catalysis Today**, v. 264, p. 115–122, 2016.

SUN, J. et al. One-pot integrated biofuel production using low-cost biocompatible protic ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 19, n. 13, p. 3152–3163, 2017.

TAMBOR, J. H. M. et al. Produção de biodiesel a partir do óleo de cozinha usado: uma alternativa sustentável. **Caleidoscópio**, v. 1, n. 9, p. 11–14, 2017.

TESTA, M. L. et al. Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 367, p. 69–76, 2013.

TZANI, A. et al. Synthesis and structure-properties relationship studies of biodegradable hydroxylammonium-based protic ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 366–376, 2016.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 106–116, 2013.

VIEIRA, F. S. **Desenvolvimento de métodos baseados em espectrometria de massas e cromatografia líquida para análise de compostos químicos produzidos por bioconversão de glicerina**. [s.l.] Universidade Federal de Goiás, 2018.

WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. Ionic Liquids - New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. **10th International Conference Modern Building Materials, Structures and Techniques**, n. 39, p. 3772–3789, 2000.

WIN, S. S.; TRABOLD, T. A. **Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Transesterification**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

WU, X. D. et al. Energy use in world economy from household-consumption-based perspective. **Energy Policy**, v. 127, n. 2019, p. 287–298, 2019.

ZAGO, M. A. **Síntese de biodiesel em reator micro-ondas usando líquido iônico**. [s.l.] Universidade Tiradentes, 2010.

ZANIN, F. G.; SANTOS, A. A. DOS. Conversão de Glicerol a Aditivos de Combustíveis por Catálise com Líquido Iônico sob Irradiação Micro-ondas. **Revista Processos Químicos**, v. 5, n. 9, p. 31–35, 2011.

ZHAO, Y. et al. Solubilities of gases in novel alcamines ionic liquid 2-[2-hydroxyethyl (methyl) amino] ethanol chloride. **Fluid Phase Equilibria**, v. 302, n. 1–2, p. 60–64, 2011.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, v. 103, p. 617–625, 2013.

ZHU, S. et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 45–51, 2013.

APÊNDICE A – Equipamentos, reagentes e suas especificações

Tabela 29 - Reagentes e suas especificações

Reagente	Fabricante	Pureza
Ácido Acético Glacial	Casa Americana	99%
Ácido Propiônico	J. T. Baker	99,4%
Dietanolamina	Anidrol	98,5%
Etanolamina	Vetec	99%
Fenolftaleína	-	-
Glicerol	Vetec	99,5%
Hidróxido de Sódio	Synth	97%
Metanol	Sigma-Aldrich	99,8%

Fonte: Da Autora.

Tabela 30 - Equipamentos e suas especificações

Equipamento	Modelo	Fabricante	Precisão
Agitador Magnético	752A	Fisatom	-
Agitador Mecânico	EURO - ST PCV	IKA	± 1 rot/min
Analizador Termogravimétrico (TGA)	DTG - 60H	Shimadzu	-
Balança Analítica	AR2140	Ohaus	$\pm 0,0001$ g
Banho Termostático	SE	Julabo	$\pm 0,01^{\circ}\text{C}$
Cromatógrafo	17A	Shimadzu	-
Densímetro	DMA 4500	Anton Paar	$\pm 0,00001$ g/cm ³
Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	ReactIR 45m	Mettler Toledo	-
Medidor de Índice de Refração	RXA 170	Anton Paar	$\pm 0,00001$
pHmetro	Tec – 3MP	Tecnal	$\pm 0,01$
Titulador Karl Fischer	870 KF Titrino Plus	Metrohm	$\pm 0,01\%$
Viscosímetro	SVM 3000	Anton Paar	$\pm 0,01$ mPa.s

Fonte: Da Autora.