UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FABIO GRAZIANE ZANIN

**Líquidos iônicos na Produção Catalítica de
Biodiesel etílico e *Aditivos***

Versão original da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

05/04/2012

FABIO GRAZIANE ZANIN

**Líquidos iônicos na Produção Catalítica de
Biodiesel etílico e *Aditivos***

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Ciências

Orientador: *Prof. Dr. Alcindo A. Dos Santos*

São Paulo

*"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original".*

Albert Einstein

*Primeiramente agradeço a Deus,
a Mamãe Ana e Papai Humberto que nunca mediram esforços para nos assistir e
educar,
aos meus irmãos Hudson, Clauber que sempre zelaram pelo caçula,
a minha afilhada Ana Júlia, por ser uma grande motivação,
a Drielen, por ser um grande exemplo de vida e uma grande amiga,
e a Tchuchuca (Ariane) para a qual não existem palavras que expressam minha
gratidão.*

AGRADECIMENTOS

Ao Alcindo, pelos inúmeros bate-papos sobre química e sobre a vida, pelas oportunidades que me ofereceu, e principalmente por ser um grande irmão, amigo e mestre que sei que posso contar a qualquer momento para qualquer coisa.

Aos meus grandes amigos *MI* (Marcos), *Probs* (Paulo), *Bola* (Rodrigo), Junio e André. Amos vocês e espero que nos vidas continuem próximas.

Aos vários irmãos, amigos e colegas das épocas de república em São Carlos e São Paulo. Casa da Árvore - *Sanca*: *Fiascão*, *Pagoda*, *Hudsa*, *Kiko*, *Xinhonha* e *Mussarela*. República dos CDFs - *Sanca*: *Bola*, Junio e *Mineiro*. Rep. Tchucuuuúúm - *Sanca*: *MI*. Em São Paulo: *MI*, *Camilinha*, *Lele* e *Tchuchuca*.

Ao *Hudsa*, *MI*, *Fiascão* e *Pagoda* que foram maravilhosos irmãos mais velhos em uma fase muito importante da minha vida.

Aos companheiros da Química 05, em especial aos amigos: *Gabirú*, Vívian (*JapoNeusa*), Ana Amália (*Animal*), *Menininho*, nunca esquecerei de vocês.

Aos amigos Dr. Edison Wendler e Prof. Dr. José Villar pela orientação durante minha iniciação científica.

Ao irmão Edison, Alexandra e especialmente *Jaquinha* pelos inúmeros momentos de descontração e alegria.

Aos companheiros de laboratório: Alexandra, Alexandre, Augusto, Bruno, Edison, Leandro, *Mixirica*, *MI*, Morilo, Pedro, Piovan, *Polako*, Rafaela, Rebeca, Tatiane, Ygor pelos inúmeros momentos de descontração e alegria.

A grande amiga Rebeca Yatsuzuka que perdeu horas corrigindo as barberagens linguísticas que cometi nesta dissertação.

Aos funcionários do IQ, em especial ao David do almoxarifado de reagentes, Dona Rosa e Dona Maria que sempre foram muito prestativos.

Aos colegas dos laboratórios dos professores: Reinaldo Bazito, Leandro Helgueira e Massuo.

Ao Prof. Dr. Tico (Rogério) e sua esposa (*Liquinha*), grandes amigos.

Ao Prof. Dr. Comasseto pela ótima recepção em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Bazito pela colaboração no projeto, desde a utilização da estrutura de seu laboratório até os momentos exaustivos de discussão sobre físico-química.

Aos Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr. e Prof. Dr. Edésio L. Simionatto pela colaboração nas análises do Biodiesel *aditivado*.

Ao Prof. Dr. Rômulo Ando pela extensiva colaboração nas questões físico-químicas.

Aos órgãos de fomento FAPESP, CNPQ e CAPES pelo financiamento.

Ao Instituto de Química - USP pela ótima recepção e estrutura de trabalho.

Obrigado a TODOS.

RESUMO

Zanin, F. G. **Líquidos iônicos na produção catalítica de biodiesel etílico e aditivos**. 2012. (78 páginas). Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A produção de biodiesel etílico é uma questão estratégica para a política energética nacional, uma vez que o Brasil é um dos maiores produtores de oleaginosas do mundo e o segundo maior produtor de etanol, álcool de origem renovável. Neste sentido, o presente trabalho buscou promover a transesterificação de óleos vegetais por etanol assistido por líquidos iônicos sob diferentes fontes de aquecimento. O glicerol foi transformado em compostos de valor agregado e de interesse industrial. O mesmo foi modificado *in situ* após a reação de transesterificação gerando biodiesel *aditivado* pelos derivados da glicerina, conforme esquema 1.

Palavras-chave: Biodiesel etílico, glicerol, líquidos iônicos.

ABSTRACT

Zanin, F. G. **Ionic liquids in catalytic production of ethyl biodiesel and *additives***. 2012. (78 pages). Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The production of ethyl biodiesel is a strategic issue for the national energy policy, because Brazil is one of the largest producers of oilseeds and the second largest producer of ethanol, a renewable alcohol. In this way, this work aimed to promote the transesterification of vegetable oils with ethanol assisted by ionic liquids under different heat sources. Glycerol was transformed into valuable compounds of industrial interest. It was also modified in situ after the transesterification reaction generating *additive* ethyl biodiesel, as shown below.

Scheme 1: Additive biodiesel production.

Keywords: Ethyl biodiesel, glycerol, ionic liquids.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NMP	<i>N</i> -metil-2-pirrolidona
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
NaOH	Hidróxido de sódio
2,2-DMP	2,2-dimetóxi-propano
L.I.	Líquido iônico
L.I. ^{'s}	Líquidos iônicos
I.L.	Ionic liquid
MW	Microwave
TEE	Teor de ésteres etílicos
FSC	Fluído supercrítico
CO ₂ -sc	Dióxido de carbono supercrítico
N ₂ -sc	Nitrogênio supercrítico
BX	Percentual de biodiesel em diesel mineral
B100	Biodiesel sem diesel
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar
PIS	Programa de Integração Social
PASEP	Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público
COFINS	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
GC2014	Gas Chromatograph 2014
CG	Cromatografia gasosa
EM	Espectroscopia de massas
k	Constante de velocidade
K	Constante de equilíbrio
eq.	Equivalente molar
Et.	Etanol
Cat.	Catalisador
Min.	Minuto
vs	<i>Versus</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2.1: Coordenada de reação da transesterificação de um triglicerídeo.	21
Figura 1.3.6.1: Produção de derivados de glicerol de valor agregado	33
Figura 2.1: Foto da separação de fases entre L.I. mais glicerol (fase B, inferior) e biodiesel etílico de soja (fase A, superior).....	35
Figura 3.1.1: Teor de ésteres etílicos (%) vs tempo (h), etanol 54,3 eq. e 6 em 36,8 mol%.	39
Figura 3.1.2: $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h).	40
Figura 3.1.3: TEE (%) vs tempo (h).....	41
Figura 3.1.4: $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h), utilizando 54,3 eq. de etanol e 6 em 10 mol%.	41
Figura 3.1.5: TEE (%) vs tempo (h) para reações com diferentes quantidades de etanol e 6 em 10 mol%......	42
Figura 3.1.6: $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h). a) Etanol 16,3 eq. b) Etanol 5,4 eq. c) Etanol 2 eq. d) Etanol 1,25 eq.	43
Figura 3.1.7: L.I. (mmol/L) vs constante de velocidade, k (h^{-1}) para as reações listadas na figura 3.1.5.	44
Figura 3.1.8: TEE (%) vs tempo (h) para transesterificações de diversas fontes de oleoginosas.	45
Figura 3.1.9: TEE (%) vs tempo (h).....	46
Figura 3.1.10: TEE (%) vs tempo (h) para transesterificações catalisadas pelos L.I. 6 (metanossulfonato de <i>N</i> -metil-2-pirrolidônio) em azul e 7 (trifluorometanossulfonato de <i>N</i> -metil-2-pirrolidônio) em vermelho.	47
Figura 3.1.11: Conformações dos L.I.'s. A estrutura da esquerda é referente ao L.I. 6 , a estrutura da direita ao L.I. 7	48
Figura 3.1.12: Reutilização dos L.I.'s 6 e 7	49
Figura 3.1.13: Reutilização do L.I. 6 após extração do glicerol acetilado.	50
Figura 3.2.1: Gráfico de Pareto (relevância das variáveis).	53
Figura 3.2.2: Valores Preditos vs Valores Observados.....	54
Figura 3.2.3: Superfície de resposta para o planejamento Doehlert. Observa-se uma grande região de ótimo, com valores acima de 90% de conversão (TEE > 90%).....	55

Figura 3.2.4: Gráfico de contornos para o planejamento Doehlert. Este gráfico é construído fazendo cortes transversais no gráfico da Fig. 3.2.3 na direção do eixo da TEE (%). A seta indica a direção do vetor gradiente que indica a direção da máxima resposta.....	56
Figura 3.2.5: Valores Preditos vs Valores Observados.....	57
Figura 3.2.6: Superfície de resposta para o planejamento Doehlert expandido.....	58
Figura 3.2.7: Gráfico de contornos para o planejamento Doehlert. Este gráfico é construído fazendo cortes transversais no gráfico da Fig. 3.2.6.	58
Figura 3.3.1: L.I. ^s suportados. a) em sílica; b) em nanopartículas de sílica; c) em nanopartículas magnéticas.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Quantidades de reagentes para a reação otimizada, 12h de reação.	35
Tabela 3.1.1: Constante de velocidade das transesterificações catalisadas pelos compostos ácidos em 10 mol% e 5,4 eq. de etanol.	51
Tabela 3.2.1: Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental fatorial $2^{(5-1)}$	52
Tabela 3.2.2: Coeficientes da regressão linear.	55
Tabela 3.2.3: Níveis e resultados da otimização experimental pelo planejamento Doehlert. Linhas em preto são níveis experimentais do planejamento anterior e em vermelhos do planejamento Doehlert "expandido" (otimizado em direção do vetor gradiente), a linha em azul é o ponto central que tem mesmo nível que a entrada 8 (ponto central em triplicata) que também é um ponto em comum aos dois planejamentos.	57
Tabela 3.2.4: Obtenção de biodiesel etílico em diferentes meios reacionais.	59
Tabela 3.4.1: Resultados da produção de triacetina sob irradiação micro-ondas.	65
Tabela 3.4.2: Resultados da produção de derivados de glicerol (2,2-dimetil-1,3-dioxolano) sob irradiação micro-ondas.	67
Tabela 3.4.3: Resultados da produção de derivados de glicerol (2-propil-1,3-dioxolano) sob irradiação micro-ondas.	68

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.2.1: Reação geral de transesterificação.	20
Esquema 1.2.2: Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeos	22
Esquema 1.3.1: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido de um monoéster	26
Esquema 1.3.2: Mecanismo de transesterificação via catálise básica de um monoéster.	26
Esquema 1.3.3: Formação de sabões a partir da hidrólise dos triacilglicerídeos via catálise básica.	27
Esquema 1.3.1: Formação do L.I. metanossulfonato de <i>N</i> -metil-2-pirrolidônio em óleo vegetal.	37
Esquema 1.3.2: Formação do L.I. trifluorometanossulfonato de <i>N</i> -metil-2-pirrolidônio em benzeno.	37
Esquema 3.3.1: Preparação da sílica amino-funcionalizada.	61
Esquema 3.3.2: Preparação do sal de amônio da sílica amino-funcionalizada.	62
Esquema 3.3.3: Preparação da sílica funcionalizada pelo anel <i>N</i> -alquil-2- pirrolidônico.	62
Esquema 3.4.1: Esquema geral da preparação dos derivados de glicerol.	64
Esquema 3.4.2: Preparação da triacetina sob irradiação micro-ondas.	65
Esquema 3.4.3: Preparação dos acetais derivados do glicerol (2,2-dimetil-1,3- dioxolano).	67
Esquema 3.4.4: Preparação dos acetais derivados do glicerol (2-propil-1,3- dioxolano).	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	<i>Os óleos vegetais e sua utilização como combustível em motores de ciclo diesel...</i>	18
1.2	<i>Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais e o quadro energético nacional</i>	20
1.3	<i>Preparação de biodiesel e utilização do glicerol</i>	25
1.3.1	Catálise ácida	25
1.3.2	Catálise básica	26
1.3.3	Catálise enzimática.....	28
1.3.4	Catálise heterogênea.....	28
1.3.5	Reações em fluidos supercríticos.	30
1.3.6	Utilização do glicerol.....	31
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO PROJETO DE PESQUISA	34
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1	<i>Produção de biodiesel etílico via aquecimento convencional.</i>	38
3.2	<i>Produção de biodiesel etílico em CO₂-sc.....</i>	52
3.3	<i>Preparação de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel etílico.....</i>	61
3.4	<i>Conversão do glicerol a aditivos aos ésteres etílicos.....</i>	64
4	CONCLUSÕES	70
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
5.1	<i>Preparação dos líquidos iônicos metanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (6) e trifluorometanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (7).....</i>	72
5.2	<i>Preparação de biodiesel etílico assistido por 6 e sob aquecimento convencional</i>	72
5.3	<i>Preparação de biodiesel etílico de soja aditivado assistido por 6 e sob aquecimento convencional.....</i>	73
5.4	<i>Preparação de biodiesel etílico de soja assistido por 6 sob atmosfera de CO₂-sc....</i>	74
5.5	<i>Amino-funcionalização da sílica flesh, 8.</i>	74

5.6	Preparação do anel N-alkil-2-pirrolidônico (9) a partir da sílica amino-funcionalizada.	75
5.7	Preparação dos derivados do glicerol assistidos pelo L.I. 6 sob irradiação micro-ondas.	75
5.8	Escalonamento da produção de derivados do glicerol.	75
5.8.1	Preparação do acetal 2, 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano...	75
5.8.2	Preparação da triacetina (3).	76
5.8.3	Preparação do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).	76
5.8.4	Preparação do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).	77
6	ANEXOS	78
6.1	Cálculo de TEE (%) de acordo com a En14103, descrita no Application Book Biodiesel Quality Control Volume 4.	78
6.2	Cromatograma do Biodiesel Etílico de Soja de TEE > 97%.	78
6.3	Cromatograma superior: padrões dos ésteres etílicos de soja. Cromatograma inferior: expansão do cromatograma anterior.	79
6.4	Cromatograma superior: Biodiesel etílico de soja aditivado com triacetina. Cromatograma inferior: expansão do cromatograma anterior.	80
6.5	Cromatograma do biodiesel etílico de soja aditivado com 2,2-dimetil-4-metilacetato-1,3-dioxolano.	81
6.6	Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do óleo de soja.	81
6.7	Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do biodiesel etílico.	82
6.8	Coalecência dos sinais de hidrogênios α -metilênicos do óleo de soja e do biodiesel.	82
6.9	Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do L.I. metanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (6).	83
6.10	Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do L.I. metanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (6).	84
6.11	Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do ácido metanossulfônico.	85
6.12	Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do do ácido metanossulfônico.	86
6.13	Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do L.I. trifluorometanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (7).	87

6.14.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do L.I. trifluorometanossulfonato de N-metil-2-pirrolidônio (7).</i>	88
6.15.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do ácido trifluorometanossulfônico....</i>	89
6.16.....	<i>Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (2).....</i>	90
6.17.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (2).....</i>	91
6.18.....	<i>Espectro de ^1H RMN (200 MHz) da triacetina (3).</i>	92
6.19.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) da triacetina (3).....</i>	93
6.20.....	<i>Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).....</i>	94
6.21.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).....</i>	95
6.22.....	<i>Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).....</i>	96
6.23.....	<i>Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).....</i>	97
6.24.....	<i>Cromatograma do biodiesel etílico de soja degradado na catálise pelo ácido trifluorometanossulfônico.</i>	98
6.25.....	<i>Coeficientes da regressão linear do planejamento experimental fatorial $2^{(5-1)}$</i>	99

1 INTRODUÇÃO

1.1 Os óleos vegetais e sua utilização como combustível em motores de ciclo diesel

Durante a exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor diesel com óleo de amendoim sem nenhum tratamento prévio. A energia produzida pelo óleo foi equiparável a do petrodiesel. Não se sabe ao certo de onde surgiu tal ideia, entretanto o governo francês foi um grande incentivador. Vislumbrando a produção de óleo de amendoim em suas colônias na África com a finalidade de autonomia energética das mesmas, os franceses encomendaram pesquisas que demonstraram a geração de 8600 cal/kg de óleo. Esses valores são equivalentes aos alcançados com óleos minerais. Entretanto com mudanças políticas nos ministérios, os franceses abriram mão do projeto pela falta de competitividade dos óleos frente aos preços dos derivados do petróleo¹. Outros países como Bélgica, Itália, Reino Unido, Portugal, Alemanha, Brasil, Argentina, Japão e China utilizaram óleos vegetais como combustível em motores de combustão interna durante os anos de 1920 e 1930 e, posteriormente, durante a Segunda Guerra Mundial devido à escassez de petróleo².

Rudolf Christian Karl Diesel, o inventor do motor de ignição por compressão interna que leva o sobrenome de seu criador, no início do século XX, pouco antes de sua morte declarou - *“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais... pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo (estes óleos) tornar-se-ão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente”*.

Em consonância com a previsão de R. C. K. Diesel, o esgotamento progressivo das reservas mundiais de petróleo é uma realidade cada vez menos contestada. A projeção é que o consumo de petróleo seja crescente em todo o mundo. “Estima-se que em 2030, o consumo deva ser da ordem de 15,3 bilhões de toneladas de petróleo por ano, de acordo com o cenário base traçado pelo Instituto Internacional de Economia³. Sem alteração da matriz energética mundial, os

¹ Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krahl, J.; Ramos, L. P. *Manual de Biodiesel*. 1ª ed. São Paulo: Blucher, **2007**.

² Bisen, P. S.; Sanodiya, B. S.; Thakur, G. S.; Baghel, R. K.; Prasad, G. B. K. S. *Biotechnol Lett*. **2010**, 32, 1019.

³ Barros, E. *Engvista* **2007**, 9, 47.

combustíveis fósseis responderiam por 90% do aumento projetado na demanda mundial, até 2030. A matriz energética mundial tem participação total de cerca de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural, enquanto os outros 20% correspondem à soma das energias hidrelétrica, nuclear, biomassa e algumas outras fontes com participação muito pequena^{2, 4}.

Frente a este cenário, iniciou-se uma corrida por meios alternativos e viáveis de produção de energia, dentre eles o uso de óleos de origem vegetal em motores movidos a óleo diesel¹. Deste modo seria possível minimizar alguns problemas, tais como as mudanças climáticas e poluição associadas à liberação de gases provenientes da combustão de combustíveis fósseis, o preço cada vez maior do petróleo e conseqüentemente o aumento de todos seus derivados e a preocupação com o desenvolvimento sustentável.

Devido ao seu menor custo e à melhores propriedades físico-químicas em comparação aos óleos vegetais, o óleo mineral vem sendo o combustível mais adequado para motores diesel desde o início do século XX. Porém as mudanças climáticas associadas à liberação de gases da queima de combustíveis fósseis, o alto preço internacional do petróleo e a preocupação com o desenvolvimento sustentável proporcionaram a retomada da intenção do emprego de óleos vegetais em motores movidos basicamente a óleo mineral.

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente de substâncias conhecidas como triacilglicerídeos. Estes apresentam vantagens para uso como combustível, tais como elevado poder calorífico, ausência de enxofre em suas composições e são de origens renováveis⁵. Contudo, o uso direto como combustíveis para motores é impraticável, já que possuem altas viscosidade e densidade e baixa volatilidade^{6,3}. Estas características geram vários problemas tais como a combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição na eficiência de lubrificação, obstrução dos filtros de óleo dos sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de

⁴ BP - British Petroleum. Statistical Review of World Energy. Disponível em www.bp.com. Acessado em julho/2008

⁵ Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. *Quim. Nova*. **2005**, 28, 19.

⁶ Costa, N. P.; Rossi, L.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. *Quim. Nova*. **2000**. 23, 531.

acroleína (substância altamente tóxica e carcinogênica) formada pela decomposição térmica do glicerol.

1.2 Transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais e o quadro energético nacional

Várias abordagens diferentes têm sido consideradas para contornar os problemas do uso de óleos vegetais, tais como uso de misturas binárias (óleo vegetal mais óleo mineral), pirólise, microemulsões (ou adição de co-solvente) e transesterificação¹. Dentre elas, destaca-se a produção de ésteres de álcoois de cadeia curta (biodiesel), através da transesterificação de triacilglicerídeos de origem vegetal ou animal. Estes ésteres apresentam características físico-químicas semelhantes às do óleo mineral^{7a-c}. Este processo relativamente simples não só reduz a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade⁸. G. Chavanne, em agosto de 1937, patenteou o processo de transesterificação de óleos vegetais com etanol para finalidade combustível⁹.

O princípio do processo compreende uma reação na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos dos triacilglicerídeos de óleos e gorduras por outros oriundos de álcoois de cadeia curta, na presença de um catalisador, conforme esquema 1.2.1.

Esquema 1.2.1: Reação geral de transesterificação

⁷ a) Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1983**, 60, 1557. b) Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J.; Leporq, S. *US Patent* 5,908,946 **1999**. c) Tyson, K. S.; Bozell, J.; Wallace, R.; Petersen, E.; Moens, L. *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*, National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado, **2004**.

⁸ Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1313.

⁹ Patente belga 422.877, cujo nome em francês é: "Procédé de Transformation des Huiles Vegetales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants" citada por Knothe, G. *Inform.* **2001**, 12, 1103.

Esta é uma reação em equilíbrio que ocorre na presença de catalisadores (normalmente ácidos ou bases fortes) que aumentam a cinética da reação¹⁰. A transesterificação pode ser promovida por catalisadores ácidos, como o H_2SO_4 ¹¹, ou básicos, como o NaOH ¹². Apesar de apresentarem boas atividades catalíticas, o uso desses catalisadores tradicionais está associado a problemas de corrosão e formação de sabões e emulsões¹⁰, o que diminui a qualidade do combustível e onera a produção com adicionais de purificação.

O processo geral para formação do biodiesel é uma sequência de três reações consecutivas, na qual mono- e diacilglicerídeos são formados como intermediários, conforme pode ser visualizado na figura 1.2.1^{12c}.

Figura 1.2.1: Coordenada de reação da transesterificação de um triglicerídeo

Para uma transesterificação estequiométrica, uma proporção molar mínima de 3:1 de álcool por triacilglicerídeo é necessária.

¹⁰ a) Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199. b) Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresource. Technol.* **1999**, 70, 1. c) Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, 10, 248.

¹¹ a) Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1375. b) Harrington, K. J.; D'Arcy-Evans, C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 314. c) Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P. *Oléagineux* **1986**, 41, 457.

¹² a) Aksoy, H. A.; Becerik, I.; Karaosmanoglu, F.; Yamaz, H. C.; Civelekoglu, H. *Fuel* **1990**, 69, 600. b) Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638. c) Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L.; Rossi, A.; Schuchardt, U. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1374.

Esquema 1.2.2: Equação geral da reação de transesterificação de triacilglicerídeos.

Apesar de ser um processo reversível é possível alcançar ótimas conversões pelo fato do glicerol, co-produto da reação, ser imiscível no biodiesel e também pela utilização de excesso de álcool reagente o que desloca significativamente o equilíbrio do processo¹. Entretanto a presença de um grande excesso de álcool pode tornar difícil a recuperação do glicerol, de forma que a razão molar (álcool/óleo) deve ser estabelecida experimentalmente, considerando cada sistema reacional particular^{12c}.

A política energética brasileira, em torno deste biocombustível, foi alavancada em 2004, quando o governo lançou o Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB) que objetivava a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, com a geração de emprego e renda familiar. O projeto visa o desenvolvimento econômico de diversas regiões, uma vez que é possível explorar a melhor alternativa de matéria-prima. No caso das oleaginosas, óleo de amendoim, soja, mamona, dendê, girassol, algodão, pinhão manso, entre outros, dependendo da região.

Atualmente a soja é a principal oleaginosa empregada na produção de biodiesel no Brasil (aproximadamente 90%), entretanto a mesma possui uma baixa produtividade. Apenas 18% dos grãos são compostos pelos triacilglicerídeos, acarretando em uma grande produção de farelo que interfere em outros setores como o da nutrição animal. Sua cultura é extensiva, desenvolvida em grandes propriedades e não beneficia a agricultura familiar como o governo deseja. Por fim, a soja é uma *commodity*, cujo preço varia de acordo com a demanda e a especulação do mercado internacional.

No sentido de desenvolvimento regional e social, outras culturas são mais promissoras como o pinhão manso, dendê, mamona e girassol. Estas culturas têm maior aproveitamento comparadas à soja, com produtividades próximas a 40%. No entanto, suas produções em larga escala ainda é um desafio.

O pinhão manso não é originário do Brasil, ainda nos falta tecnologia para seu cultivo. O dendê, que há décadas sua produção está consolidada na Ásia, é produtivo em regiões próximas à linha equatorial, o que pode acarretar em desmatamento em sua expansão na região da Amazônia legal. Além disso, são necessários 8 anos para primeira colheita. Já o girassol ainda possui cultura incipiente em nosso país¹³.

A mamona poderia representar uma oleaginosa de caráter social, pelo fato da sua produção estar confinada em regiões de sertão. Entretanto é a menos viável, uma vez que seu óleo tem valor de mercado três vezes superior ao pago pelo biodiesel, e sua utilização como combustível não é a sua finalidade mais nobre, pois o mesmo tem aplicações nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos. O ácido ricinoleico, principal ácido graxo constituinte do óleo de mamona (entre 85% e 95%), é um ômega 9, possui insaturação no nono carbono da cadeia, e sua diferenciação química para o ácido oleico é que o ricinoleico possui um grupo hidroxila no décimo segundo carbono, que faz com que seus ésteres alquílicos de cadeia curta (biodiesel) tenham características desvantajosas frente a outros combustíveis como maior viscosidade e baixa estabilidade química.

Outra atitude no sentido de desenvolvimento sustentável e social do programa brasileiro de biodiesel foi a implementação do Selo Combustível Social. O Selo confere ao seu possuidor o caráter de promotor de inclusão social dos agricultores familiares enquadrados no PRONAF (Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar). Os produtores de biodiesel têm acesso às alíquotas de PIS/Pasep e Cofins com coeficientes de redução diferenciados para o biodiesel, que varia de acordo com a matéria prima adquirida e região da aquisição, incentivos comerciais e de financiamento. Porém, com a contrapartida dos beneficiários adquirirem um percentual mínimo de matéria prima dos agricultores familiares¹⁴. Entretanto tais medidas não estão proporcionando efeito positivo, pois muitas

¹³ Cabrini, G. *O que falta para o biodiesel decolar no Brasil*, Revista EXAME, 05/08/2009.

¹⁴ <http://www.mda.gov.br/portalsaf/programas/biodiesel/2286217>, acessado em 15/03/12.

empresas estão perdendo o Selo, devido não haver produção de insumos suficientes advindos da agricultura familiar.

O principal alicerce do PNPB para fortalecer a cadeia produtiva de biodiesel no Brasil foi a liberação para comercialização do B2 (adição de 2% de biodiesel no petrodiesel) entre 2005 e 2007, e a posterior obrigatoriedade para os dois próximos anos. Houve um boom na produção nacional do biocombustível que fez com que a oferta fosse maior que a necessidade do produto. Para minimizar a crise o governo antecipou a meta de 5% (implementação do B5) de 2013 para 2010.

Há sérios desafios a serem elucidados para consolidar a agroindústria de biodiesel no país, que vão desde a parte de gerenciamento e interesses (envolvimento da Petrobrás no mercado), até o desenvolvimento de novas tecnologias, como a utilização do etanol em vez do metanol (origem principalmente fóssil), uma vez que somos um dos maiores produtores desta *commodity*, fazendo dos ésteres etílicos um combustível chave para a futura matriz energética brasileira.

1.3 Preparação de biodiesel e utilização do glicerol

A produção de biodiesel por transesterificação é o objetivo de muitos grupos de pesquisa e recentemente, a busca por novos catalisadores, diferentes sistemas reacionais e agregar valor ao glicerol são os principais temas de investigação. Sistemas catalíticos heterogêneos, catálise enzimática, reações em fluidos supercríticos e novas fontes de oleaginosas vêm sendo amplamente pesquisados a fim de melhorar a competitividade do biodiesel frente ao petrodiesel. Esses estudos estão centrados principalmente na resolução de problemas tecnológicos que oneram o processo de transesterificação tais como a não reciclabilidade dos catalisadores e purificação dos produtos. Além disso, busca-se também agregar valor ao glicerol e melhoramento das propriedades físico-químicas do biodiesel, que está intrinsecamente ligado à proporção de determinados ésteres em sua composição.

1.3.1 Catálise ácida

Por meio de catálise ácida é possível obter excelentes rendimentos, entretanto as reações são lentas se comparadas àquelas que empregam bases fortes, sendo necessárias maiores temperaturas para modular a constante de velocidade^{7a}.

Pryde^{11a} demonstrou que para a conversão total do óleo de soja em biodiesel, por catálise com H_2SO_4 (1 mol%) numa razão molar álcool/óleo de 30:1 utilizando como fonte de grupos alcóxidos metanol, etanol e butanol em suas temperaturas de refluxo levou-se 50, 18 e 3 horas respectivamente.

O mecanismo de transesterificação por catálise ácida está representado no esquema 1.3.1.1. A protonação do grupo carbonila possibilita o ataque nucleofílico do álcool, gerando um carbono intermediário tetraédrico, que elimina uma molécula de álcool (glicerol) regenerando o catalisador. Entretanto se a carbonila ativada sofrer ataque de água é formado o ácido carboxílico, de tal forma, que é necessário condições anidras para se obter ótimos rendimentos.

Esquema 1.3.1: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácido de um monoéster

1.3.2 Catálise básica

A catálise básica para produção de biodiesel é vastamente usada na indústria, devido à associação de sua maior cinética com a menor corrosão dos reatores pelos catalisadores (alcóxidos de sódio, hidróxidos alcalinos e alcalinos terrosos e carbonatos de sódio ou potássio)^{11a-c}.

O mecanismo da reação consiste primeiramente na formação do alcóxido (desprotonação do álcool) com posterior ataque nucleofílico (ao tri-, di- ou monoacilglicerídeo), formando um intermediário tetraédrico. Pela eliminação do alcóxido derivado do glicerol, é formado o éster alquílico e regenerado o catalisador pela desprotonação do ácido conjugado da base catalítica, conforme ilustrado no esquema abaixo.

Esquema 1.3.2: Mecanismo de transesterificação via catálise básica de um monoéster.

Com a utilização de CH_3ONa^* (0,5 mol%) e seis equivalentes de metanol à 60°C foi possível obter excelentes rendimentos ($> 98\%$) em apenas 30 minutos^{11c}. No entanto para processos industriais, hidróxido de potássio e principalmente hidróxido de sódio são mais baratos e com um pequeno incremento na concentração molar para 1 ou 2 mol% é possível alcançar rendimentos excelentes em tempos similares.

A saponificação é extremamente acentuada em sistemas catalíticos básicos. O meio reacional precisa estar livre de água, para evitar a hidrólise dos ésteres e consequente formação do indesejado subproduto. O esquema abaixo ilustra a formação dos sabões.

Esquema 1.3.3: Formação de sabões a partir da hidrólise dos triacilglicerídeos via catálise básica.

Os sabões em solução são capazes de formarem micelas que são estruturas globulares anfipáticas, ou seja, possuem características polares (carboxilato metálico) e apolares (cadeia carbônica) que têm a capacidade de mediar as interações entre compostos polares e apolares gerando soluções coloidais (emulsificações). Na produção de biodiesel, esta reação paralela eleva os custos com gastos extras de separação e purificação dos produtos (biodiesel e glicerol).

Como já discorrido nesta seção, a produção de biodiesel metílico assistida por bases é uma tecnologia consolidada, entretanto esta metodologia não é eficaz na etanolise de triacilglicerídeos. A catálise básica para formação de ésteres etílicos não é trivial, pois o hidrogênio da função álcool do etanol tem pK_a maior que o correspondente do metanol e da água, portanto traços de água no meio reacional desfavorecem a primeira etapa do esquema 1.3.2.1, dificultando a formação do íon etóxido. Por outro lado, na presença de água serão facilmente formados íons

hidroxilas que levam à hidrólise dos ésteres, formação de sabões (esquema 1.3.2.2). Portanto a produção de biodiesel etílico industrialmente é um grande desafio, uma vez que o etanol anidro (99,5%) é muito mais caro que o metanol correspondente, e ainda assim o meio reacional contará com traços de água advindos do álcool e dos triacilglicerídeos. Desta maneira, a etanólise na produção comercial de biocombustíveis é preferível sob catálise ácida, e este foi o principal alvo deste projeto de pesquisa.

1.3.3 Catálise enzimática

Reações enzimáticas envolvendo lipases como biocatalisadores na transesterificação têm se mostrado como uma excelente alternativa para produção de biodiesel, pois permitem a obtenção de produtos de alta pureza e fácil recuperação da glicerina. Entretanto o custo da enzima ainda é uma barreira para a sua aplicação industrial. A fim de aumentar a rentabilidade do processo, enzimas estão sendo melhoradas geneticamente e ou imobilizadas em partículas de biomassa o que resulta em considerável aumento da eficiência e menores problemas de reutilização². No entanto, o glicerol produzido na reação e o metanol inibem os biocatalisadores e diminuem a eficiência da reação. Vários métodos têm sido desenvolvidos tais como a utilização de tert-butanol¹⁵ como co-solvente, o que minimiza o efeito do metanol, ou a remoção de glicerol por extração contínua de diálise. Entretanto a metodologia que demonstrou maior eficácia é a adição gradual de metanol na qual a concentração do mesmo no meio sempre será baixa¹⁶.

1.3.4 Catálise heterogênea

As pesquisas fundamentadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel estão em plena ascensão devido a alguns

* Alcóxidos metálicos são mais ativados que seus respectivos hidróxidos^{10a}.

¹⁵ a) Royon, D.; Daz, M.; Ellenrieder, G. *Bioresource Technol.* **2007**, 98, 648. b) Chen, J. W.; Wu, W. T. *J Biosci. Bioeng.* **2003**, 95, 466. c) Annapurna, K.; Paramita, M.; Vijay, K. *BMC Biotechnol Biofuels.* **2009**, 2, 1.

¹⁶ a) Park, E. Y.; Masayasu, S.; Seiji, K. *Bioresource Technol.* **2007**, 99, 3130. b) Xu, Y.; Du, W.; Zeng, J. *Biocatal. Biotransform.* **2004**, 22, 45.

entraves tecnológicos da produção sob catálise homogênea como a lavagem do biocombustível para remover o catalisador, o que resulta em geração de efluentes e perda do produto. Outro aspecto relevante da catálise heterogênea é a facilidade na separação do produto formado (sem necessidade de lavagem) e a reutilização do catalisador em outros ciclos catalíticos¹⁷.

Catalisadores heterogêneos básicos incluem um amplo grupo de compósitos de óxidos e hidróxidos de metais alcalino-terrosos¹⁸, hidrocalcitas/hidróxidos duplos lamelares¹⁹, alumina carregada com vários compostos²⁰, zeólitas²¹, e vários outros compostos que mostram basicidades elevadas. Tais metodologias têm demonstrado grande eficiência (altos rendimentos) e cinética. No entanto, eles são sensíveis à presença de ácidos graxos livres, formando emulsões (sabões). Melhorias são alcançadas com um pré-tratamento com catalisadores ácidos para efetuar a esterificação e consequentemente a diminuição dos ácidos graxos livres, e então é empregado o catalisador básico para promover as transesterificações, vez que a cinética em meio básico é maior²².

A catálise ácida para produção de biodiesel apresenta cinética desvantajosa em relação à mediada por base, entretanto catalisadores ácidos sólidos podem catalisar simultaneamente reações de esterificação e transesterificação^{18b}, de forma que a aplicação de metodologias ácidas são mais vantajosas em ambas as reações, sendo preferível em óleos com alto teor de ácidos graxos e óleos residuais de fritura. A catálise ácida heterogênea não é tão agressiva, corrosiva, nos procedimentos industriais quanto é a catálise ácida homogênea que geralmente utiliza ácidos fortes como o sulfúrico.

Em geral, como os catalisadores heterogêneos são insolúveis tanto em óleo como em metanol, reações que os empregam necessitam de altas temperaturas

¹⁷ a) Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. *Fuel* **2011**, 90, 1309. b) Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. *Biofuel. Bioprod. Bior.* **2011**, 5, 69.

¹⁸ a) Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X. *Fuel*. **2008**, 87, 216. b) Wei, Z.; Xu, C.; Li, B. *Bioresource. Technol.* **2009**, 100, 2883. c) Ngamcharussrivichai, C.; Wiwatnimit, W.; Wangnoi, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 276, 24.

¹⁹ a) Bejoy, N. *Resonance*. **2001**, 6, 57. b) Xie, W.; Peng, H.; Chen, L. *J Mol Catal A: Chem.* **2006**, 246, 24.

²⁰ a) Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S. *Catal. Today* **2004**, 93, 315. b) Ebiura, T.; Echizen, T.; Ishikawa, A.; Murai, K.; Baba, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 283, 111.

²¹ a) Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P.J.; Goff, M. J. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 257, 213.

b) Há, L.; Mao, J.; Zhou, J.; Zhang, Z. C.; Zhang, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 356, 52.

²² Alptekin, E.; Canakci, M. *Fuel* **2010**, 89, 4035.

para ótimos rendimentos, desfavorecendo sua aplicabilidade em escalonamento. O aspecto de lixiviação é outro critério importante que rege a adequação de um catalisador específico, portanto, há necessidade do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos facilmente preparados que possam produzir biodiesel em condições (por exemplo, temperatura e pressão) comparáveis às utilizadas em catálise homogênea.

De forma geral, um catalisador ácido sólido (para catálise heterogênea) deve ser seletivo, específico e resultar em esterificação/transesterificação com alta conversão no biodiesel. Ele deve possuir alta estabilidade, inúmeros sítios ácidos fortes, poros dilatados, uma superfície hidrofóbica proporcionando uma condição favorável para a reação, e também deve ser economicamente viável^{16a}.

1.3.5 Reações em fluidos supercríticos.

Muitos grupos de pesquisas estão trabalhando na produção de biodiesel em fluidos supercríticos (FSC). Esta metodologia é a única que proporciona altas conversões dos triacilglicerídeos em biodiesel sem a utilização de catalisadores^{17a}.

Estes fluidos possuem densidades comparáveis às dos líquidos e difusividades comparáveis às dos gases, proporcionando ótima atividade como solvente e pouca miscibilidade em temperaturas e pressões menores que as críticas²³.

Temperaturas e pressões de transição de fase líquido-vapor irão depender estritamente da composição do meio reacional (geralmente, a razão molar óleo/álcool). Tais parâmetros são extremamente altos, limitando sua utilização em plantas industriais, porém existem maneiras de minimização como a utilização de co-solventes (como CO₂ e propano) e catalisadores. Uma utilização industrial consolidada de utilização de fluidos supercríticos é o processo de descafeinação em CO₂ sc.

A utilização de FSC no processo de produção de biodiesel ainda é investigada apenas em escalas laboratoriais²⁴. Grande parte dos resultados consiste

²³ Varma, M. N.; Madras, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 1.

²⁴ Sawangkeawa, R.; Bunyakiata, K.; Ngamprasertsith, S. *J. of Supercritical Fluids.* **2010**, 55, 1.

na produção do biocombustível sem utilização de *aditivos* (co-solventes ou catalisadores), utilizando-se de um grande excesso do álcool para minimizar os parâmetros para um sistema supercrítico, entretanto pressões e temperaturas críticas dos álcoois (metanol e etanol) já são extremas, principalmente para finalidades industriais²⁵. Sendo assim, as pesquisas mais recentes focam na minimização efetiva destes parâmetros, com a utilização de CO₂ como co-solvente e catalisadores heterogêneos, resultando em ótimas conversões em temperaturas e pressões mais brandas²⁶.

1.3.6 Utilização do glicerol

Descoberto em 1779 por Carl Wilhelm Scheele através da hidrólise do azeite de oliva catalisada por óxido de chumbo (II), o glicerol teve sua estrutura elucidada apenas em 1823 pelo francês Eugene Chevreul. Entretanto a aplicabilidade química do poliálcool não foi descrita até Alfred Nobel, em meados do século XIX, que o empregou na preparação da nitroglicerina, que posteriormente deu origem à dinamite. Desde então a utilização do glicerol expandiu-se rapidamente e hoje encontra aplicação nos mais variados segmentos indo do farmacêutico ao de polímeros²⁷.

Com o advento da indústria oleoquímica, especialmente na produção de biocombustíveis, a produção de glicerol cresceu vertiginosamente. Sabe-se que um décimo da massa final do processo de produção do biodiesel corresponde ao glicerol. Atualmente a demanda por este co-produto é menor que a produção, fazendo que o valor desta *commodity* diminua bruscamente no mercado mundial.

A fim de consolidar a indústria oleoquímica é extremamente importante agregar valor ao glicerol. Ciente disto, a comunidade científica está investigando sobre possíveis transformações para o glicerol, entretanto tais trabalhos centraram-

²⁵ Pinnarat, T.; Savage, P. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6801.

²⁶ a) Kima, M.; Yan, S.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S. *Bioresource. Technol.* **2010**, 101, 4409. b) Lee, J.; Saka, S. *Bioresource. Technol.* **2010**, 101, 7191.

²⁷ a) Jérôme, F.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *ChemSusChem.* **2008**, 1, 586. b) McCoy, M. *Chem. Engin. News* **2009**, 87, 16.

se principalmente na sua transformação em reações de um único componente, como a redução, oxidação, hidrogenólise, oligomerização e gaseificação²⁸.

A derivatização do glicerol a blocos avançados de construção em síntese orgânica apresenta-se como um grande desafio. No entanto, sua utilização na química orgânica gera grandes inconvenientes relacionados, como por exemplo, à presença de três grupos hidroxila com valores de *pKa* semelhantes, o que requer, na maioria dos casos, o uso de grupos de proteção; sua alta hidrofiliidade, o que torna a sua interação com substratos orgânicos muito difícil; e a sua alta viscosidade, o que levanta alguns problemas associados com a difusão do substrato. Por estas razões, embora muitas estruturas orgânicas elaboradas contenham um grupamento orgânico como a do esqueleto do glicerol (por exemplo, polímeros anfifílicos²⁹, antifúngicos³⁰, componentes farmacêuticos³¹), este raramente é usado em síntese. Visando processos mais diretos e de melhores desempenhos é preferível empregar materiais de partida mais reativos e até mesmo mais tóxicos, como a epícloridrina, 3-cloro-1,2-propanodiol, ou glycidol. No entanto, do ponto de vista da viabilidade ambiental e econômica de tais processos, a utilização de glicerol seria muito mais atraente.

A grande e recente produção mundial, associada à queda de preço do glicerol fez com que algumas indústrias, especialmente norte americanas e europeias, passassem a investir pesado na produção de alguns derivados do glicerol. Na figura 1.3.6.1 é possível verificar o que algumas empresas estão preparando a partir do 1,2,3-propanotriol, embasadas no grande volume de matéria-prima e seu baixo preço^{27b}.

²⁸ a) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411. b) Kamm, B. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5146. c) Pagliaro, M.; Ciriminna, R.; Kimura, H.; Rossi, M.; Della Pina, C. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4516.

²⁹ a) Jones, M. C.; Tewari, P.; Blei, C.; Hales, K.; Pochan, D. J.; Leroux, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14599. b) Sunder, A.; KrXmer, M.; Hanselmann, R.; Mulhaupt, R.; Frey, H. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3758; c) *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3552.

³⁰ Len, C.; Postel, D.; Ronco, G.; Villa, P.; Goubert, C.; Jeufrault, E.; Mathon, B.; Simon, H.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 3.

³¹ Brandange, S.; Leijonmarck, H.; Minassie, T. *Acta Chem. Scand. Ser. A.* **1997**, *51*, 953.

Figura 1.3.6.1: Produção de derivados de glicerol de valor agregado.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS DO PROJETO DE PESQUISA

A busca por novos catalisadores na produção de biodiesel tornou-se importante recentemente, principalmente nos estudos envolvendo a produção de biodiesel etílico, cujos procedimentos catalíticos básicos convencionais implicam em processo de difícil obtenção do biocombustível em grau de pureza adequado para sua utilização. Os ésteres etílicos são de imensurável importância para a matriz energética brasileira, uma vez que são produzidos a partir de fontes renováveis, as quais somos uns dos maiores produtores mundiais.

Recentemente iniciamos um projeto relacionado à produção de biodiesel por rota etílica catalisada pelo líquido iônico, metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio ([NMPH]⁺[CH₃SO₃]⁻). Os L.I.^s são compostos iônicos (sais) no estado líquido. Eles têm demonstrado serem ótimas alternativas como solventes e catalisadores³². Os mesmos vêm sendo usados na síntese de biocombustíveis, especialmente como co-solventes nas reações catalisadas por lipases³³ e como catalisadores e agentes de separação de fase no final do processo³⁴.

Este L.I. ([NMPH]⁺[CH₃SO₃]⁻) é de fácil preparação e é capaz de promover a transesterificação do óleo vegetal com etanol³⁵. Nesses estudos foi observado que o catalisador pode ser preparado *in situ* empregando o próprio óleo vegetal como solvente seguido da adição de etanol e aquecimento para promover a transesterificação. Na figura 2.1 está apresentada uma foto da separação de fases observada após a reação de transesterificação entre o óleo de soja e etanol.

³² a) Corrêa, A. G.; Zuin, V. G. *Química Verde: Fundamentos e Aplicações*. 1ª. ed. São Carlos: EdUFSCar, **2009**. b) Seddon, K. R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 351. c) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071. d) Wasserheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int.* **2000**, 39, 3721. e) Gordon, C. M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 222, 101. f) Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quím. Nova* **2001**, 24, 830. g) Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 23, 2399. h) Ollivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, 182-183, 419. i) Dyson, P. J. *Trans. Metal Chem.* **2002**, 27, 353. j) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A. C.; Pilaquevent, J. C. *Tetrahedron-Asymmetr.* **2003**, 14, 308. l) Song, C. E. *Chem. Commun.* **2004**, 9, 1033. m) Zhang, H.; Xu, F.; Zhou, X.; Zhang, G.; Wang, C. *Green Chem.* **2007**, 9, 1208

³³ a) De Diego, T.; Manjon, A.; Lozano, P. *Green Chem.* **2011**, 13, 444. b) Lozano, P.; Bernal, J. M.; Piamtongkam, R. *Chemsuschem.* **2010**, 3, 1359.

³⁴ a) Zhang, L.; Xian, M.; He, Y.; Li, L.; Yang, J.; Yu, S.; Xu, X. *Bioresource. Technol.* **2009**, 100, 4368. b) Ghiaci, M.; Aghabarari, B.; Habibollahi, S. *Bioresource. Technol.* **2011**, 102, 1200.

³⁵ a) Projeto CNPq 575417/2008 – “Produção de Biodiesel por Rota Etílica Catalisada por Líquidos Iônicos: Um Processo de Fácil Separação de Fases e Isento de Emulsões e Sabões”. b) Macedo, A.; Wendler, E. P.; Dos Santos, A. A., depósito de patente solicitado em 30/03/2010, PI 1004396-9.

Figura 2.1.3: Foto da separação de fases entre L.I. mais glicerol (fase B, inferior) e biodiesel etílico de soja (fase A, superior)

A separação de fases ocorre imediatamente após a reação de transesterificação e remoção do excesso de etanol. A fase B (mais densa) é composta basicamente pelo glicerol, oriundo da reação de transesterificação e líquido iônico, e a fase A (apolar) pelos ésteres etílicos.

Essa reação foi realizada em escala laboratorial (10,5 mmol de triacilglicerídeos) em balões com agitação magnética e aquecimento por banho de óleo de silicone na temperatura de refluxo do álcool (78 °C), na tabela abaixo estão listadas as quantidades de reagentes.

Entrada	Quantidade de matéria (mmol)	Relação
Óleo	10,5	
Etanol	1708,0	54,3 eq.*
Catalisador	13,0	36,8 mol%*

*Referente a cada éster do triacilglicerídeo

Tabela 2.1: Quantidades de reagentes para a reação otimizada, 12h de reação

Sustentados por este estudo, nossos objetivos, de forma genérica, foi o desenvolvimento de metodologias otimizadas de reações de transesterificações de óleo vegetal, sendo o óleo de soja a principal fonte de triacilglicerídeos por etanol, assistido por diferentes L.I.^s ácidos (catálise homogênea e heterogênea) sob diferentes meios e fontes de calor, aquecimento convencional, sob atmosfera de

CO₂-sc e irradiação micro-ondas. Ao final do processo, espera-se que haja separação de fases em função da polaridade dos componentes do meio e tenham a capacidade de converter, após adição controlada de reagentes, o glicerol, em compostos de valor agregado.

Propusemos também preparar o líquido iônico derivado do ácido trifluorometassulfônico a fim de lhe conferir propriedades mais hidrofóbica e ácida para minimizar seu lixiviamento e tempo reacional.

Buscou-se unir as vantagens da catálise homogênea com as da heterogênea, propondo a preparação de líquidos iônicos nanoestruturados para posterior investigação de seus desempenhos catalíticos na produção de biodiesel etílicos e também da conversão do glicerol em *aditivos* ao combustível sob os diversos meios já descritos, inclusive sob irradiação micro-ondas³⁶. Também foi objeto dos estudos a reutilização dos catalisadores desenvolvidos em outros ciclos catalíticos.

³⁶ A catálise homogênea pelo L.I. metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio sob irradiação micro-ondas faz parte do projeto de mestrado profissional do aluno Marcos V. R. L. Archilha.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com nossos interesses em estudar o desempenho catalítico da reação de transesterificação, decidimos otimizar o método de preparo do L.I.. Para isso vislumbramos que o mesmo poderia ser preparado, ao invés de tolueno^{32m}, no próprio óleo vegetal que seria convertido em biodiesel. O esquema a seguir demonstra o preparo do metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio.

Esquema 1.3.1: Formação do L.I. metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio em óleo vegetal

O L.I. **6** além de ter sido preparado *in situ* para imediato utilização também foi possível prepará-lo em quantidades superiores mantendo-o estocado no próprio óleo vegetal. Na verdade, devido à grande diferença de polaridade e densidade, o L.I. assim preparado, por ser mais denso que o óleo, foi convencionalmente coletado, quando necessário, através de uma seringa, da porção inferior da mistura bifásica.

No entanto, o L.I. derivado do ácido trifluorometanossulfônico não pode ser sintetizado no óleo vegetal. Este ácido é muito forte (*pka* aproximadamente -13, ácido metanossulfônico tem *pka* aproximadamente -2) e a tentativa de preparar o catalisador *in situ* leva componentes do óleo de soja à degradação. Portanto, no caso deste L.I.(trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio, **7**) foi necessário prepará-lo em benzeno refrigerado e após a formação do produto, o solvente foi removido em bomba de alto vácuo, esquema 3.2.

Esquema 1.3.2: Formação do L.I. trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio em benzeno

3.1 Produção de biodiesel etílico via aquecimento convencional.

Estudos preliminares em nosso grupo de pesquisa, como já citado, demonstraram a eficiência do processo de transesterificação de óleos vegetais por etanol assistido pelo L.I. 6. Entretanto como pode ser visualizado na Tabela 2.1, as quantidades de catalisador e álcool foram elevadas, 36,8 mol% e 54,3 eq, respectivamente em 12 horas de reação. Desta maneira, o primeiro desafio deste projeto foi melhorar tais condições para a viabilidade econômica do processo.

Para entender melhor o comportamento da reação, foi necessário conhecer a cinética da mesma a partir do consumo dos triacilglicerídeos. O cálculo de consumo do tri-éster, foi mensurado indiretamente pelo teor dos ésteres etílicos formados. A quantificação dos últimos foi feita por cromatografia gasosa, utilizando um equipamento Shimadzu GC2014 equipado com detector de ionização de chama (FID) e acoplado a um injetor automático AOC20i e coluna DB5HT (30 m x 0,32 mm x 0,1 µm). O método utilizado foi o seguinte: 100 °C-350 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, permanecendo por 5 minutos (tempo total de análise 30 min.), pressão de 124,5 kPa e fluxo total de 35,2 mL.min⁻¹. O preparo da amostra para análise foi feito a partir da adaptação da norma europeia *En14103*³⁷. O heptadecanoato de metila não foi utilizado como padrão interno. Na sua falta foi sintetizado o palmitato de metila (através da esterificação do ácido palmítico com metanol, assistido por 6), que também atende os requisitos de padrão para a análise dos ésteres etílicos advindos do óleo de soja. O mesmo possui estrutura similar aos ésteres a serem analisados e não interfere na detecção dos analitos pela técnica de cromatografia gasosa. Estas adequações foram feitas com a finalidade de minimizar os gastos de reagente uma vez que foram feitas inúmeras análises, principalmente para os estudos de cinética de reação, nos quais alíquotas das reações foram retiradas em intervalos de tempo determinados, sendo impraticável a retirada de 250 mg³⁷ para cada análise.

O cálculo de TEE (teor de ésteres etílicos) foi feito seguindo a equação a seguir:

$$TEE = \frac{(\sum A)}{A_{ISTD}} \times \frac{C_{ISTD} \times V_{ISTD}}{m} \times 100\%$$

$\sum A$ é o valor da área correspondente aos ésteres etílicos, A_{ISTD} é o valor da área do padrão interno (palmitato de metila), C_{ISTD} é a concentração da amostra padrão (< 5 mg/mL), V_{ISTD} é o volume da solução do padrão utilizado (5 mL) e m é a massa da amostra de biodiesel (< 50 mg).

Foi feita uma diluição dos analitos para minimizar os erros (balança analítica, vidrarias e de manipulação) e gastos de reagentes. No anexo 6.1 está apresentada a fórmula para calcular TEE (%) de acordo com a *EN14103*³⁷.

A cinética da reação (condição experimental precedente a este projeto, Tabela 2.1) está ilustrada na figura 3.1.1.

Figura 3.1.1: Teor de ésteres etílicos (%) vs tempo (h), etanol 54,3 eq. e 6 em 36,8 mol%

Freedaman e colaboradores^{11a} demonstraram que as reações de transesterificações de óleos vegetais por álcoois de cadeia curta via catálise ácida têm comportamento cinético de pseudo-primeira ordem, sendo as constantes de velocidade independentes da concentração de etanol.

A lei de velocidade de reações de primeira ordem para o consumo de óleo é dada por:

$$\frac{d[\text{óleo}]}{dt} = -k[\text{óleo}]$$

Podendo ser reorganizada em:

³⁷ Application Book Biodiesel Quality Control Volume 4. Disponível em www.shimadzu.eu/products/chromato/gc/application/biodiesel/Application_Book_Biodiesel.pdf, acessado em setembro de 2010.

$$\frac{d[\acute{o}leo_f]}{d[\acute{o}leo_i]} = -kt$$

na qual $[\acute{o}leo_f]$ é a concentração instantânea do óleo, $[\acute{o}leo_i]$ é a concentração inicial do óleo, k é a constante de velocidade e t é tempo (h).

Os catalisadores (L.I.^{ts}) propostos neste projeto têm características ácidas (derivados de ácidos orgânicos fortes, metanossulfônico e trifluorometanossulfônico). Para verificar se esta transesterificação é de pseudo-primeira ordem, plotou-se o gráfico de $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h), figura 3.1.2.

Figura 3.1.2: $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h)

A constante de velocidade (k) da reação de primeira ordem é o negativo do coeficiente angular da reta de $\ln ([\acute{o}leo_f]/[\acute{o}leo_i])$ vs tempo (h). Como ilustrado no gráfico, é possível traçar uma reta ($R^2 = 0,976$) de coeficiente angular de -0,263, portanto a constante de velocidade (k) da reação é de $0,263.h^{-1}$.

Como já mencionado, as quantidades de etanol e catalisador utilizadas nesta condição experimental são elevadíssimas, de tal forma estudos de otimização desta transesterificação foram iniciados diminuindo-se a quantidade de catalisador para uma condição “aceitável” (10 mol% - referente a cada éster dos triacilglicerídeos). O comportamento cinético desta condição (54,3 eq. de etanol e 6 em 10 mol%) está apresentado no gráfico a seguir.

Figura 3.1.3: TEE (%) vs tempo (h).

A fim de confirmar o comportamento de pseudo-primeira ordem da reação plotou-se o gráfico de $\ln ([\acute{o}leo_i]/[\acute{o}leo_0])$ vs tempo (h), figura 3.1.4.

Figura 3.1.4: $\ln ([\acute{o}leo_i]/[\acute{o}leo_0])$ vs tempo (h), utilizando 54,3 eq. de etanol e 6 em 10 mol%

Foi possível traçar uma reta ($R^2 = 0,965$) obtendo constante de velocidade de $0,106.h^{-1}$, relativamente menor da que foi obtida com o L.I. em 36,8 mol% ($k = 0,263.h^{-1}$). Tal resultado já era esperado, uma vez que a cinética da reação é intrinsecamente dependente da concentração do ácido.

A partir desta condição de catálise (ácida) buscou-se solucionar a questão da quantidade de etanol. Qual seria a quantidade ótima de etanol para reação, na qual a constante de equilíbrio estaria deslocada para formação de ésteres etílicos em quantidades maiores que o mínimo necessário para comercialização do

biocombustível ($\geq 96,5\%$), ponderando, obviamente, a concentração do catalisador responsável pela cinética da reação. De posse de tais questões, buscou-se a otimização do processo com quantidades menores de etanol (concentração do L.I. no meio reacional). Os resultados estão ilustrados no gráfico da figura 3.1.5.

Figura 3.1.5: TEE (%) vs tempo (h) para reações com diferentes quantidades de etanol e 6 em 10 mol%

Analisando a figura 3.1.5 nota-se que a reação processa-se mais rapidamente diminuindo a quantidade de etanol. Observa-se que até mesmo quando é utilizado apenas 1,25 eq. a reação tem k alta (ilustrado na figura 3.1.6). Entretanto quando quantidades muito pequenas de etanol são utilizadas (menores que 3 eq.) as reações alcançam os equilíbrios com TEE menores que 80%, inviabilizando a comercialização deste biocombustível. Apenas em quantidades superiores a 5,4 eq. são alcançados TEE maiores que 96,5%, sendo assim, consideramos que esta quantidade de etanol é a ótima, uma vez que este pequeno excesso de álcool é facilmente destilado e reutilizado em um novo processo.

Com vasto leque de experimentos, foi possível averiguar se a ordem destas transesterificações são de pseudo-primeira ordem independentemente da quantidade de etanol, até mesmo quando o álcool foi utilizado quase que

estequiometricamente. Para tal, plotou-se os gráficos de $\ln ([\text{óleo}_i]/[\text{óleo}_f])$ vs tempo (h) das reações apresentadas na figura 3.1.5 e alguns dos resultados (os mais representativos) são apresentados na figura 3.1.6.

Figura 3.1.6: $\ln ([\text{óleo}_i]/[\text{óleo}_f])$ vs tempo (h). a) Etanol 16,3 eq. b) Etanol 5,4 eq. c) Etanol 2 eq. d) Etanol 1,25 eq.

Observou-se que as transesterificações do óleo de soja por etanol assistidas por **6** (em 10 mol%) apresentaram comportamento cinético de reações de pseudo-primeira ordem até mesmo quando o excesso de etanol é pequeno (1,25 eq.). As diferentes constantes de velocidades observadas são devido às diferentes concentrações de **6** nas reações. Em todas as reações apresentadas na figura 3.1.5 foram utilizados o L.I. **6** em 10 mol%, porém esta concentração é em relação aos triacilglicerídeos, e quando utilizou-se maiores quantidades de etanol o catalisador

foi diluído no meio reacional, tornando a reação mais lenta. A figura 3.1.7 mostra a relação da concentração do L.I. (mmol/L) no meio reacional vs constante de velocidade (h^{-1}) observadas das reações retratadas na figura 3.1.5.

Figura 3.1.7: L.I. (mmol/L) vs constante de velocidade, k (h^{-1}) para as reações listadas na figura 3.1.5.

A relação da concentração do catalisador (mmol/L) vs constante de velocidade (h^{-1}) ter comportamento linear até a reação que utiliza 4,5 eq. de etanol, obtendo uma reta de $R^2 = 0,984$ (reta de tendência em azul). Em concentrações maiores de catalisador, ou seja, em quantidades menores que 4,5 eq de etanol as constantes de velocidades apresentam decréscimo, e como já discorrido, as transesterificações alcançam o equilíbrio em TEE menores que 80% (figura 3.1.5).

Uma vez otimizada a metodologia, testou-se a transesterificação de diversas fontes de oleaginosas. A figura 3.1.8 expõe a formação dos TEE (%) vs tempo, utilizando-se de 5,4 eq. de etanol e metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio em 10 mol%.

Figura 3.1.8: TEE (%) vs tempo (h) para transesterificações de diversas fontes de oleoginosas

Observou-se que as constantes de velocidades foram similares (entre $0,36$ e $0,44.h^{-1}$), indicando que o processo desenvolvido mostrou-se ser muito eficiente e reprodutível para substratos análogos.

Também foi feito estudo com óleo residual de fritura, o mesmo foi arrecadado em uma campanha organizada pelo C.A. do IQ-USP (Centro Acadêmico dos alunos do Instituto de Química da USP). Esta fonte de glicerídeos foi tratada antes da transesterificação, passando primeiramente pela etapa de decantação (separação de fases) e posterior filtração à vácuo em um funil de Büchner com placas de vidro sinterizado preenchido com sulfato de sódio.

Após o tratamento, mensurou-se a quantidade de água pelo método Karl-Fisher, obtendo o óleo com teor de água de $0,92\% \pm 0,15$, valor similar ao óleo de soja comercial utilizado na otimização dos experimentos ($0,85\% \pm 0,17$). Entretanto óleos residuais de fritura têm altos teores de ácidos graxos livres que quando esterificados produzem água. Então a fim de averiguar o papel da água na reação, o modelo foi extrapolado realizando a transesterificação do óleo de soja com etanol 95%. O resultado da cinética desta reação está apresentado na figura 3.1.9.

Figura 3.1.9: TEE (%) vs tempo (h)

Observa-se que as cinéticas das reações presentes na figura 3.1.9 são menores que a transesterificação do óleo de soja otimizado ($k = 0,41 \text{ h}^{-1}$). Esta diferença pode ser explicada pela maior quantidade de água no meio reacional. A reação do óleo de soja com etanol 95% teve $k = 0,14 \text{ h}^{-1}$, isto foi devido à presença de água que leva à reação concorrente de hidrólise dos ésteres, entretanto isto não afetou a constante de equilíbrio (K), uma vez que foi obtido TEE (%) próximo do observado na reação otimizada.

No caso do óleo residual de fritura (curva em verde) obteve-se $k = 0,36 \text{ h}^{-1}$, velocidade pouco menor que a otimizada, pois óleos residuais de fritura têm teores de ácidos graxos livres maiores que os óleos originais (aproximadamente 2% e 0,1% respectivamente³⁸).

Após tais resultados, foi possível afirmar que o primeiro desafio, que seria melhorar as condições reacionais desenvolvidas antes da realização deste projeto, foi concluído com êxito. As quantidades de etanol, catalisador e tempo reacional foram minimizados substancialmente. O álcool foi reduzido em 90% da quantidade original e o L.I. em 3,7 vezes. O tempo reacional foi reduzido em 1/3, de 12 h para 8 h, uma diminuição significativa que acarreta em uma economia energética substancial.

³⁸ Osawa, C. C.; Gonçalves, L.; A. G.; Ragazzi, S. *Quim. Nova* **2006**, 29, 593.

Ainda não averiguou-se o custo desta nova metodologia, no entanto é um estudo muito importante, uma vez que o método mostrou-se promissor e de factível escalonamento.

Preparou-se o biodiesel, segundo a metodologia desenvolvida, em uma escala 200 vezes maior, utilizando um reator Radley Reactor Ready com vaso de 5 litros. Os TEE (%) obtidos foram similares aos da escala laboratorial. Esta quantidade foi preparada para quantificação dos parâmetros físico-químicos do B100 e biodiesel *aditivado* por derivados de glicerol que será tratado na seção 3.4.

Foi preparado o L.I. **7** a partir do ácido trifluorometanossulfônico e *N*-metil-2-pirrolidona. O ácido trifluorado tem *pka* substancialmente menor que o metanossulfônico, fato que embasa a ideia de que **7** deverá ter performance catalítico melhor que o L.I. metanossulfonato.

Desta maneira, utilizou-se o L.I. **7** na transesterificação do óleo de soja por etanol, segundo metodologia desenvolvida para o L.I. **6**, figura 3.1.10.

Figura 3.1.10: TEE (%) vs tempo (h) para transesterificações catalisadas pelos L.I. **6** (metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio) em azul e **7** (trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio) em vermelho

A cinética da reação catalisada pelo L.I. derivado do ácido trifluorometassulfônico é maior, $k = 0,53 \text{ h}^{-1}$. Enquanto a transesterificação catalisada por **6** levou 8 horas para completar-se, a que utilizou **7** se completou em **6**. Este fato pode ser explicado pela acidez dos catalisadores, sendo o L.I. **7** o mais ácido.

Segundo cálculos computacionais feitos pelo colaborador Prof. Dr. Rômulo Ando, o L.I. **7** é efetivamente formado gerando a amida protonada, devido ao grande efeito indutivo do grupamento CF_3 que acarreta em uma pequena densidade eletrônica no átomo de oxigênio, fazendo o hidrogênio ácido suficiente para protonar a amida. Já no caso do L.I. **6**, é apenas formada uma ligação de hidrogênio entre a amida (nitrogênio do anel pirrolidônico) e o hidrogênio do ácido metassulfônico. Tais modelagem possibilitam concluir que a espécie **7** é mais ácida que **6**. A figura 3.1.11 expõe as conformações mais estáveis calculadas para os catalisadores em questão.

Figura 3.1.11: Conformações dos L.I.^{'s}. A estrutura da esquerda é referente ao L.I. **6**, a estrutura da direita ao L.I. **7**.

Outro ponto investigado foi a reciclabilidade dos catalisadores. Desta maneira, testou-se a reutilização de **6** e **7** sem nenhum tratamento prévio. Após o término de cada ciclo reacional a fase apolar (biodiesel) foi extraída com solução 4:1 hexano/acetato de etila, e à fase polar composta pelo L.I. e glicerol foram adicionados mais óleo de soja e etanol. Os resultados estão apresentados no gráfico da figura a seguir.

*8 horas de reação; **6 h de reação
 Figura 3.1.12: Reutilização dos L.I.^s 6.e 7

Observa-se que o desempenho dos L.I.^s são distintos. O L.I. 6 rendeu maiores TEE (%) após cada ciclo. No quinto ciclo de 6 foi obtido TEE (%) similar ao obtido no terceiro ciclo de 7. Após cada ciclo foi observado o decréscimo de TEE (%) para ambos catalisadores, porém mais acentuado no caso do L.I. 7. Este último, por ter caráter mais iônico, como já tratado, é mais higroscópico, implicando em sua maior lixiviação e a hidrólise dos ésteres o que diminuiu o rendimento do processo.

A diminuição dos TEE (%), após cada ciclo, está relacionada ao incremento da quantidade de glicerol (co-produto da reação) nos próximos ciclos. Isto afeta a constante de equilíbrio que terá as concentrações de reagentes diferentes do ciclo inicial e principalmente a cinética da reação, pois haverá acréscimo substancial de volume em cada ciclo, acarretando na diluição do catalisador no meio reacional.

Na busca de reverter este empecilho (acúmulo de glicerol para a próxima etapa) decidiu-se acetilar o co-produto com cloreto de acetila na presença do biodiesel e posterior extração da fase apolar, agora composta pelo biodiesel *aditivado* pela triacetina. Entretanto, este procedimento foi feito apenas para a catálise utilizando o L.I. 6, pois este é mais barato. Os resultados estão no gráfico da figura 3.1.13.

*foi retirado uma aliquota anterior a acetilação do glicerol para ser analisada

Figura 3.1.13: Reutilização do L.I. 6 após extração do glicerol acetilado

A reutilização de **6**, após o tratamento, mostrou-se muito eficiente, pois obtivemos altos TEE em até 4 ciclos (90%) e o produto final foi um combustível *aditivado* com melhores propriedades físico-químicas, como será tratado na seção 3.4. Observou-se que os TEE (%) caíram bruscamente do quarto ciclo em diante. O trabalho foi realizado em escala laboratorial (10,5 mmol de óleo de soja) dificultando a manipulação das etapas e facilitando a lixiviação do L.I.. No entanto, observou-se também que quando o catalisador foi reutilizado sem tratamento prévio, aparentemente o glicerol atuou estabilizando-o, impedindo-o de ser lixiviado. Desta maneira, é plausível propor a adição de mais catalisador após cada ciclo, a fim de manter constante a concentração do L.I. e então monitorar o TEE (%). Isto anularia o fator cinético, pois o mesmo é apenas dependente da concentração do catalisador, entretanto pode afetar a constante de equilíbrio, pois a concentração de um dos produtos (glicerol) estará sempre maior após cada ciclo. Porém, até o momento não foi possível realizar este estudo.

A quantificação dos TEE (%) presentes na figura 3.1.13 foi feita antes da acetilação do glicerol. Utilizou-se uma pequena alíquota para mensuração por CG. O glicerol foi extraído na forma de triacetina juntamente com o biodiesel. Estudos que serão tratados na seção 3.4 demonstraram que em certas quantidades, triacetina

e/ou outros compostos derivados de glicerol (acetais), em B100 ou em diferentes blendas de biodiesel/petrodiesel, confere(m) propriedades aditivas aos combustíveis. Cromatogramas de biodiesel *aditivados* estão apresentados nos anexos 6.4 e 6.5 (biodiesel *aditivado* pela triacetina e 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano, respectivamente).

No intuito de finalizar os estudos de catálise homogênea (utilizando **6** e **7**) realizou-se os brancos reacionais com os respectivos ácidos orgânicos usados na preparação dos L.I.^{'s}. A tabela 3.1.1 apresenta os resultados de constante de velocidade, k (h^{-1}) das transesterificações catalisadas pelos L.I.^{'s} e os ácidos orgânicos.

Catalisador	k (h^{-1})*
6	0,41
H3CSO3H	0,43
7	0,53
F3CSO3H	0,56

Tabela 3.1.1: Constante de velocidade das transesterificações catalisadas pelos compostos ácidos em 10 mol% e 5,4 eq. de etanol.

Notou-se que as reações catalisadas pelos ácidos orgânicos têm constantes de velocidades maiores que as catalisadas por seus respectivos L.I.^{'s}, entretanto as diferenças são pequenas.

Por outro lado, a reutilização dos ácidos orgânicos não é factível. A separação dos produtos e do catalisador não é trivial, necessitando de tratamentos como lavagem e neutralização dos produtos, gerando custos adicionais e dificuldade em recuperar o catalisador. A catálise utilizando ácidos muito fortes como o trifluorometassulfônico por longo período pode levar à degradação dos ésteres insaturados, conforme ilustrado no cromatograma presente no anexo 6.24.

3.2 Produção de biodiesel etílico em CO₂-sc

Para o estudo preliminar da preparação do biodiesel etílico de soja catalisado por **6** em CO₂-sc foi utilizado um reator Thar Technologies, Inc. USA (412-967-5665 – capacidade: 250 mL) disponível no Grupo de Pesquisa em Química Ambiental – GPQA, coordenado pelo Prof. Dr. Reinaldo C. Bazito. Em colaboração com seu doutorando, Luiz Américo Vale, foi elaborado um planejamento exploratório experimental fatorial 2⁽⁵⁻¹⁾, com auxílio do programa Statistica 9.1 da StatSoft. Os níveis de cada variável são apresentados na tabela 3.2.1.

Nível	Variáveis				
	Temp. (°C)	Cat. (mL) - (mol%)	Etanol (mL) - (eq.)	Pressão (bar)	tempo (h)
-1	60	0,75 – 27,60	10,00 – 10,80	80	1,0
0	80	1,00 – 36,80	15,00 – 16,20	165	2,5
+1	100	1,25 – 46,00	20,00 – 21,60	250	4,0

Tabela 3.2.1: Níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental fatorial 2⁽⁵⁻¹⁾

Na realização de todos os experimentos foram utilizados 5,25 mmol de óleo de soja (5,00 mL). A determinação das respostas (TEE %) foi feita por CG, como apresentado na seção 3.1.

Os dados foram analisados por ANOVA e superfície de resposta, e as tabelas com os resultados estatísticos estão no anexo 6.25. No gráfico de Pareto para efeitos padronizados abaixo é possível verificar a relevância das variáveis em relação à resposta (TEE %), figura 3.2.1.

Figura 3.2.1: Gráfico de Pareto (relevância das variáveis).

Verificamos que a temperatura é a principal variável, seu efeito é muito maior que os outros. De fato, as transesterificações de óleos vegetais por álcoois de cadeias curtas sob catálise ácida são reações endotérmicas, portanto dependentes da temperatura³⁹.

Apesar do discrepante efeito da temperatura, observou-se boa linearidade entre os valores preditos e observados ($R^2 = 0,961$), com pequeno erro para os pontos centrais, como pode ser observado no gráfico da figura 3.2.2.

³⁹ a) Karmee, S. K.; Mahesh, P.; Ravi, R.; Chadha, A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, 81, 425. b) Hsieh, L. S.; Kumar, U.; Wu, J. C. S. *Chem. Eng. J.* **2010**, 158, 250. c) Xiao, Y.; Gao, L. J.; Xiao, G. M. *Energ. Fuel* **2010**, 24, 5829.

Figura 3.2.2: Valores Preditos vs Valores Observados

Estes experimentos iniciais serviram para verificar o comportamento da reação descrita em uma ampla faixa experimental. Dentro da faixa explorada, as variáveis quantidades de catalisador (mL) e etanol (mL), pressão (bar) e as combinações das variáveis foram insignificantes em relação à temperatura (°C). Como já mencionado, a reação em discussão é extremamente termo-dependente, de tal forma, foi decidido fixar o fator temperatura em 100 °C, uma vez que o reator tem limitações em alcançar temperaturas superiores.

Observou-se que as variáveis etanol e pressão têm significâncias estatísticas nulas (Figura 3.2.1), portanto por questão de economia energética, ambas foram fixadas nos níveis mínimos testados, 10 mL (10,8 eq.) e 80 bar, respectivamente.

Para o processo de otimização da reação, utilizou-se o planejamento Doehlert. Este tipo de planejamento tem a vantagem de explorar uma grande faixa experimental com poucos pontos e pode ser redirecionado à regiões de ótimos aproveitando os pontos varridos. As variáveis mensuradas serão quantidades de L.I. (mL) e tempo reacional (min). Espera-se encontrar uma equação polinomial, conforme descrição abaixo.

$$Y = \beta_0 + \beta_i x_i + \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{ii} x_i^2$$

Y é a resposta, TEE (%); os β 's são os coeficientes da regressão linear múltipla e x_i e x_j são as variáveis. A tabela abaixo apresenta os coeficientes do polinômio.

	Efeito	Erro-padrão	t(3)	P
Média/Intercepto	88,6333	5,1668	17,1544	0,0004
(1)Catalisador (mL) (L)*	3,5000	5,1668	0,6774	0,5467
Catalisador (mL) (Q)**	-1,4417	4,0847	-0,3529	0,7475
(2)Tempo (min) (L)	9,1000	8,9491	1,0169	0,3841
Tempo (min) (Q)	-6,3250	12,2541	-0,5162	0,6414
1L vs 2L	-5,6000	8,9491	-0,6258	0,5758

* L, coeficiente linear; ** Q, coeficiente quadrático

Tabela 3.2.2: Coeficientes da regressão linear

A significância estatística dos coeficientes de regressão linear nos fornece a seguinte equação polinomial:

$$\text{TEE (\%)} = 88,6333 + 3,5000 \cdot \text{Cat} + 9,1000 \cdot \text{Tempo} - 1,4417 \cdot \text{Cat}^2 - 6,3250 \cdot \text{Tempo}^2 - 5,6000 \cdot \text{Cat} \cdot \text{Tempo}.$$

O polinômio acima foi utilizado para construir a superfície de resposta apresentada no gráfico a seguir.

Figura 3.2.3: Superfície de resposta para o planejamento Doehlert. Observa-se uma grande região de ótimo, com valores acima de 90% de conversão (TEE > 90%)

A imagem superior (gráfico de contornos) possibilita a melhor visualização dos pontos experimentais, conforme apresentado na figura 3.2.4.

Figura 3.2.4: Gráfico de contornos para o planejamento Doehlert. Este gráfico é construído fazendo cortes transversais no gráfico da Fig. 3.2.3 na direção do eixo da TEE (%). A seta indica a direção do vetor gradiente que indica a direção da máxima resposta

Os pontos azuis na figura acima indicam os pontos experimentais. A seta indica direção do vetor gradiente (melhores respostas, resultados). Assim, percebe-se que a região de ótimo está parcialmente dentro do planejamento.

Uma característica interessante do planejamento Doehlert é a possibilidade do deslocamento do mesmo para uma região de ótimo aproveitando-se dos pontos experimentais varridos. Desta forma, deslocou-se o planejamento em direção ao vetor gradiente adicionando-se mais três pontos experimentais e um novo ponto central, conforme tabela abaixo.

Ent.	X ₁	X ₂	L.I. (mL) - mol%	tempo (min)	TEE (%)
1	0,0	0,000	0,69 - 28,4	120	84,5
2	1,0	0,000	1,06 - 43,9	120	94,1
3	-0,5	-0,866	0,50 - 20,6	75	88,1
4	0,5	-0,866	0,88 - 36,1	75	84,2/92,5/89,2
5	0,5	0,866	0,88 - 36,1	165	96,6

6	-1,0	0,000	0,31 - 12,9	120	84
7	-0,5	0,866	0,50 - 20,6	165	93,6
8	0,0	0,000	0,69 - 28,4	120	85,5/88,3

Tabela 3.2.3: Níveis e resultados da otimização experimental pelo planejamento Doehlert. Linhas em preto são níveis experimentais do planejamento anterior e em vermelhos do planejamento Doehlert "expandido" (otimizado em direção do vetor gradiente), a linha em azul é o ponto central que tem mesmo nível que a entrada 8 (ponto central em triplicata) que também é um ponto em comum aos dois planejamentos.

Os coeficientes de regressão linear forneceram o polinômio TEE (%):

$$\text{TEE (\%)} = 119,45 - 11,60 \cdot \text{Cat.} - 0,61 \cdot \text{Time} + 0,0029 \cdot \text{Time}^2.$$

A predição do sistema foi satisfatória como pode ser visualizada no gráfico da figura 3.2.5.

Figura 3.2.5: Valores Preditos vs Valores Observados.

A partir da equação polinomial é possível obter a superfície resposta, gráficos das figuras 3.2.6 e 3.2.7.

Figura 3.2.6: Superfície de resposta para o planejamento Doehlert expandido

Figura 3.2.7: Gráfico de contornos para o planejamento Doehlert. Este gráfico foi construído fazendo cortes transversais no gráfico da Fig. 3.2.6

No gráfico de contornos acima é possível visualizar alguns pontos experimentais com teor de ésteres etílicos superiores a 90%.

A legislação brasileira (em concordância com a norma europeia *EN14103*)³⁷ exige o mínimo de 96,5% de ésteres metílicos (ou etílicos) para a comercialização do biocombustível. Desta forma, o experimento da entrada 5 (96,6%) foi adotado como ótimo reacional, uma vez que este atende o mínimo exigido pela norma. Para verificar a reprodutibilidade do sistema, fez-se a triplicata do ponto e os resultados foram similares, 96,6% $\pm$ 0,1 (média $\pm$ desvio padrão).

Para elucidar o desempenho do CO₂-sc neste sistema, foi preciso testar esta transesterificação em outros fluidos supercríticos que não tenham a característica de solvente como é o caso do N₂-sc.

Em duplicata, foram feitas as reações em N₂-sc (condição experimental ótima para CO₂-sc), e os resultados estão apresentados na tabela 3.2.4. Os TEE (%) obtidos são apenas pouco menores que em CO₂-sc, evidenciando que a natureza dos FSC não estão melhorando a performance da reação, e possivelmente trata-se apenas de um efeito térmico, uma vez que a temperatura no reator (celado) é maior que a alcançada em sistemas abertos (sob pressão atmosférica). Para comprovar tal hipótese, testou-se em duplicata a reação sem adição de fluidos supercríticos, os resultados, listados na tabela 3.2.4, confirmam que a temperatura é o principal fator operante no sistema.

Ótimo reacional	TEE (%)	Média $\pm$ desvio padrão
em CO ₂ -SC	96,5 - 96,6 - 96,7	96,6% $\pm$ 0,1
em N ₂ -SC	90,5 - 93,5	91,9% $\pm$ 2,0
sem solvente	98,0 - 99,2	98,6 $\pm$ 0,8

Tabela 3.2.4: Obtenção de biodiesel etílico em diferentes meios reacionais.

Antes de afirmar que o CO₂-sc não proporciona melhoria no desempenho da reação, é preciso saber qual a homogeneidade do meio reacional. Em meio totalmente solúvel, ou seja, diluído, a concentração do L.I. será menor e consequentemente a cinética também. Em meio pouco solúvel (ou insolúvel) em CO₂-sc, o catalisador estará concentrado acarretando em maior cinética. Portanto, caso o meio em CO₂-sc esteja homogêneo e com os resultados similares aos do meio heterogêneo (em N₂-sc) o desempenho da reação em CO₂-sc, considerando a diluição, seria muito melhor que em N₂-sc. Para esta elucidação, utilizamos o monitor de fases Thar Instruments SPM20, formado por uma cela de alta pressão

com agitação mecânica acoplada, controlador de pressão e cartuchos de aquecimento. A cela foi monitorada por câmera CCD através de uma janela de safira e alimentada por CO₂ pressurizado por uma bomba de seringa Teledyne Isco 260D. Adicionou-se os reagentes na cela (volume fixo em 15 mL) e por aproximadamente uma hora a solubilização dos reagentes ou produtos não foi observada. A não diluição do meio reacional em CO₂-sc confirma que para o sistema estudado estes FSC (N₂-sc e CO₂-sc) não proporcionam melhores desempenhos reacionais, tratando-se apenas de um fator térmico.

3.3 Preparação de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel etílico

O uso e preparo de catalisadores heterogêneos é algo bastante almejado, já que estes possuem vantagens como a facilidade de separação dos produtos sem necessidade de lavagem (com água para remover o catalisador, o que resulta em geração de efluentes e perda dos produtos) e a facilidade na reutilização em outros ciclos catalíticos.

Os catalisadores projetados são L.I.^{'s} nanoestruturados suportados em sílica, nanopartículas de sílica e nanopartículas magnéticas, suas estruturas estão apresentadas na figura abaixo.

Figura 3.3.1: L.I.^{'s} suportados. a) em sílica; b) em nanopartículas de sílica; c) em nanopartículas magnéticas.

A síntese dos catalisadores heterogêneos teve início pelos L.I.^{'s} suportados em sílica. A sílica flesh ativada termicamente (300 °C por 3h) foi suspensa em tolueno e a mistura foi adicionado o 3-aminopropil-trimetóxisilano. A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 24 horas (esquema 3.3.1)⁴⁰.

Esquema 3.3.1: Preparação da sílica amino-funcionalizada

⁴⁰ Yan, J.; Wang, L. *Chirality*, **2009**, 21, 413.

A quantificação da amino-funcionalização foi feita por análise elementar (CHN%). As amostras foram enviadas à Central Analítica do IQ-USP e analisadas em duplicatas. A funcionalização obtida foi de $1,48 \text{ mmol.g}^{-1} \pm 0,01$, ou seja, para cada grama de amostra tem-se 1,48 mmol de nitrogênio como amina.

De posse da sílica amino-funcionalizada, testou-se inicialmente o efeito catalítico de seu sal de amônio. À sílica suspensa em tolueno adicionou-se o ácido metanossulfônico, e após serem agitados magneticamente por 30 minutos o solvente foi rotaevaporado (Esquema 3.3.2). Adicionou-se o óleo de soja ao sal (em 10 mol%) e etanol conforme metodologia desenvolvida na seção 3.1. No entanto a reação teve desempenho baixo, com TEE menor que 2%.

Esquema 3.3.2: Preparação do sal de amônio da sílica amino-funcionalizada

Desta forma, investiu-se na preparação do anel *N*-alquil-2-pirrolidônico funcionalizado em sílica para posterior formação do L.I. suportado. O esquema 3.3.3 ilustra as reações para formação do anel a partir da amina funcionalizada.

Esquema 3.3.3: Preparação da sílica funcionalizada pelo anel *N*-alquil-2-pirrolidônico

A reação processou-se em refluxo de DMF por 30 horas e carbonato de potássio foi utilizado como base (5 eq.) para desprotonação da amida intermediária e posterior ciclização (formação do anel pirrolidônico). Ao final do processo os sólidos foram lavados com três alíquotas de água destilada para remoção do carbonato de potássio e três alíquotas de acetona para remoção de água, e deixou-

se para secagem em uma estufa a 100 °C por doze horas. Uma amostra seca do produto foi enviada para a Central Analítica para análise elementar de CHN% e Cl% a fim de quantificar qual o percentual de nitrogênio na forma de amida cíclica.

O teor de Cl% foi menor que a 0,3%. Este valor está na faixa de imprecisão do equipamento e é equivalente à presença de menos que $8,46 \cdot 10^{-2}$ mmol de cloro por grama de amostra. A análise de N% implicou em funcionalização de 1,06 mmol.g⁻¹. Dividindo a concentração de cloro por nitrogênio obtém-se o rendimento da ciclização, pois indica a quantidade de nitrogênio na forma de anel pirrolidônico, que foi maior que 92%.

Pretende-se efetuar outras análises como Infravermelho e RMN de ¹³C de sólidos para averiguar a existência da ligação C-Cl, vez que o teor de Cl% está na faixa de imprecisão do equipamento. Amostras serão enviadas para os colaboradores Prof. Rômulo Ando e Prof. Dr. Tiago Venâncio para realizar as respectivas análises.

Para a preparação dos L.I.^{'s} suportados em nanopartículas de sílica será seguida a mesma metodologia apresentada acima, com o diferencial na preparação inicial das nanopartículas de sílica. Estas são facilmente obtidas a partir da metodologia desenvolvida pela colaboradora Prof. Dra. Liane Rossi⁴¹.

A preparação das nanopartículas magnéticas é mais complexa; primeiramente são preparadas as nanopartículas de magnetita (Fe₂O₃) com posteriores revestimentos com ácido oleico e sílica respectivamente⁴². Após o último revestimento as nanopartículas são estáveis e podem ser funcionalizadas por procedimento similar ao descrito acima.

De posse das nanoestruturas *N*-alquil-pirrolidônio-funcionalizadas, em solução de tolueno, serão adicionados os ácidos orgânicos (trifluoro- e metanossulfônico) para formação dos L.I.^{'s} nanoestruturados (Figura 3.3.1) e serão testadas as catálises por cada composto na produção dos ésteres etílicos sob aquecimento convencional, irradiação micro-ondas e sob atmosfera de CO₂-sc. Também serão averiguadas as reutilizações dos mesmos em outros ciclos catalíticos.

⁴¹ Rossi, L. M.; Shi, L.; Quina, F. H.; Rosenzweig, Z. *Langmuir* **2005**, 21, 4277.

⁴² M. Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Sampaio, L. C.; Macedo, M. A.; Nakamura, M.; Toma, H. E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 279, 210.

3.4 Conversão do glicerol a aditivos aos ésteres etílicos

O glicerol, principal subproduto oriundo da produção de biodiesel em processos de transesterificação, foi convertido em diversos compostos que apresentam propriedades aditivas a combustíveis, esquema 3.4.1. As transformações foram assistidas por catálise com o líquido iônico 6 (metanosulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio), sob irradiação micro-ondas (escala laboratorial, mmol), permitindo a obtenção dos correspondentes produtos em altos rendimentos, seletividades e baixos tempos reacionais⁴³.

Esquema 3.4.1: Esquema geral da preparação dos derivados de glicerol

Inicialmente, estudou-se a conversão do glicerol na triacetina (**3**) sob diferentes condições e empregando acetato de etila ou ácido acético como agentes acetilantes por catálise ácida com **6**. A triacetina⁴⁴ é de grande importância e de variada aplicação, classicamente produzida por catálise com ácido sulfúrico^{44f}. Essa substância tem sido usada em formulações de biodiesel, resultando em um combustível final com melhor desempenho a baixas temperaturas e melhores

⁴³ Zanin, F. G.; Dos Santos, A. A. *Revista Processos Químicos* **2011**, 9, 31.

⁴⁴ a) Li, L.; Yu, S.-T.; Xie, C.-X.; Liu, F.-S.; Li, H.-J. *J. Chem. Technol. Biot.* **2009**, 84, 1649. b) Delgado, J. *US Pat. 0167681*, **2003**. c) Wessendorf, R. *Erdol Kohle Erdgas P.* **1995**, 48, 138. d) Delfort, B.; Hillion, G.; Durand, I. *F. R. Patent 2866654* **2004**. e) Melero, J. A.; van Grieken, R.; Morales, G.; Paniagua, M. *Energ. Fuel* **2007**, 21, 1782. f) Maikhail, K. San, L. P. *US Pat. 5777157*, **1998**.

propriedades de viscosidade⁴⁵. Os resultados de sua preparação estão apresentados na tabela 3.4.1.

Esquema 3.4.2: Preparação da triacetina sob irradiação micro-ondas

Ent.	Doador de acetato	6 (mol%)*	Condição experimental	3a : 3b : 3 (%)**
1	AcOEt 66,7 eq.	30	170°C, 60 min.	1 : -- : 98
2	AcOH 2,0 eq.	10	170°C, 20 min.	-- : 3 : 96

*Referente a cada éster do triacilglicerídeo. **Determinado por CG

Tabela 3.4.1: Resultados da produção de triacetina sob irradiação micro-ondas

Como se pode observar, a distribuição entre os produtos mono- (**3a**) e diacetilados (**3b**) é muito pequena em ambos os casos e apresenta favorecimento para o produto triacetilado (**3**). Com ácido acético foi possível obter o produto de interesse em excelente rendimento, menor tempo reacional (20 minutos), menor quantidade do catalisador (1/3 do requerido quando acetato de etila foi empregado) e uma relação estequiométrica entre glicerol e o doador de acetato de 1:2, ao passo que quando acetato de etila foi empregado como agente acetilante, a relação estequiométrica entre glicerol e acetato de etila foi de 1:66,7 para que houvesse conversão completa. Esses resultados sugerem fortemente que o ácido acético pode tanto estar agindo como reagente quanto como co-catalisador da transformação, vez que o catalisador age como um ácido de Brønsted, assim como estaria agindo o próprio ácido acético.

Essas reações foram conduzidas com amostras puras de glicerol e também com misturas glicerol/L.I. provenientes de reações de transesterificação de óleos vegetais com etanol, apresentando mesmo desempenho. Nestes casos, depois de terminada a reação de transesterificação, a fase mais densa (glicerol mais líquido iônico) foi separada da menos densa (biodiesel etílico) e à fase polar foi acrescida

⁴⁵ Garcia, E.; Laca, M.; Perez, E.; Garrido, A.; Peinado, J. *Energ. Fuel.* **2008**, 22, 4274.

quantidade apropriada do agente acetilante e submetido à reação por irradiação micro-ondas.

Terminadas essas reações, a triacetina pode ser facilmente recuperada por extração da mistura reacional com hexano/acetato de etila (4:1), mas visando desenvolver processos mais práticos e que pudessem encontrar apelo industrial, os experimentos foram conduzidos de modo que o próprio biodiesel fosse empregado como solvente para a extração, o que resultaria em biodiesel *aditivado* e recuperação do líquido iônico para sua reutilização. Esse tratamento foi bastante eficiente, uma vez que a triacetina, assim como o biodiesel, é bem menos polar que o líquido iônico. Entretanto a reutilização do catalisador em outro ciclo catalítico não teve mesmo desempenho, pois as condições experimentais extremas levaram a degradação parcial do L.I..

Garcia e colaboradores⁴⁵ reportaram a preparação e formulação de blends de diesel/biodiesel (B20, B50, B100) com o acetal-acetato **2** (2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano) e demonstraram que este, isoladamente ou em associação com a triacetina, confere melhorias em algumas propriedades do combustível final. Vários parâmetros foram avaliados e foi observado que o composto **2** não traz melhorias nas propriedades de refrigeração como **3**, contudo não exerce qualquer efeito negativo. Por outro lado, **2** produz efeito positivo sobre a viscosidade do combustível o que está de acordo com as exigências estabelecidas (Padrões *ASTM D6751* e *EN14214*) para ponto de ignição e estabilidade a oxidação de combustíveis.

Assim, investigou-se a conversão do glicerol ao acetal-acetato **2** sob irradiação micro-ondas por ação de **6**. Em uma primeira investigação, os experimentos foram conduzidos a fim de encontrar as condições ótimas para total conversão do glicerol no hidróxi-acetal **1** (2,2-dimetil-4-metanol-1,3-dioxolano), precursor de **2**, por reação com propanona e/ou 2,2-DMP e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.4.2.

O composto **1** foi empregado em estudos anteriores com o intuito de testar suas propriedades aditivas para combustíveis e embora alguns parâmetros tenham sido aceitáveis foi observado que sob as condições experimentais de análise (95 °C, borbulhamento de O₂ a uma razão de 3 L/h por 16 h) o mesmo sofre hidrólise levando ao seu precursor, glicerol⁴⁵. Com base nisso e do bom resultado observado

na produção de **1** optou-se por produzir o composto **2** por reação concomitante de glicerol, reagentes doadores das funções acetal e acetila e **6** sob irradiação micro-ondas com o propósito de verificar se seria possível obter diretamente o composto **2** em uma etapa reacional, conforme apresentado no esquema 3.4.3.

Esquema 3.4.3: Preparação dos acetais derivados do glicerol (2,2-dimetil-1,3-dioxolano)

Ent.	AcOEt : Acetona: 2,2-DMP (eq.)	6 (mol%)*	Condição experimental	Produtos (%)**
1	-- : 50,0 : --	10 mol%	150°C, 5 min.	1(99)
2	-- : 5,1 : 1,0	5 mol%	150°C, 3 min.	1(99)
3	20,0 : 50 : --	27 mol%	100°C, 5 min. + 170°C, 15 min.	2 (94); 3b (1%); 3 (4)
4	100,0 : -- : 2,0	27 mol%	170°C, 30 min.	2 (99)

*Referente a cada éster do triacilglicerídeo. **Determinado por CG

Tabela 3.4.2: Resultados da produção de derivados de glicerol (2,2-dimetil-1,3-dioxolano) sob irradiação micro-ondas

O composto **2** foi produzido, exclusivamente, quando glicerol, acetato de etila e 2,2-DMP foram submetidos à irradiação micro-ondas por 30 minutos. Uma observação importante se refere ao fato de que a alta seletividade notada nessas condições em que apenas 2 eq. do reagente doador do grupo acetal foi empregado em presença de 100 equivalentes de acetato de etila (doador de grupo acetato) que poderia dar origem aos acetatos de glicerol (**3**, **3a**, **3b**).

Em 2010, Mota e colaboradores reportaram a preparação e ação anti-congelante de acetais de aldeídos alquílicos de glicerol⁴⁶. Dos cinco pares de acetais investigados, os que apresentaram melhores resultados foram os obtidos da reação

⁴⁶ Silva, P. H. R.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. *Bioresourcece Technol.* **2010**, 101, 6225.

entre glicerol e butanal. De acordo com os autores, a adição de 5% (vol.) dos isômeros de **4** (dioxolanos de 5 e 6 átomos) ao biodiesel de gordura animal, reduziu seu ponto de fluidez em 5 °C. Com base nisso decidiu-se investigar a transformação de glicerol em **4** por reação com butiraldeído catalisada por **6** (esquema 3.4.4). Estudos relacionados à preparação dos correspondentes acetatos também foram conduzidos e os resultados estão apresentados a seguir na tabela 3.4.3.

Esquema 3.4.4: Preparação dos acetais derivados do glicerol (2-propil-1,3-dioxolano)

Ent.	Butanal : AcOEt	6 (mol%)*	Condição Experimental	Produtos (%)**
1	1,1 : --	10 mol%	120°C, 5 min.	4 e 4a (98)
2	1,1 : 20,0	27 mol%	170°C, 15 min.	3 (4); 5 e 5a (95)

*Referente a cada éster do triacilglicerídeo

Determinado por CG, não foi quantificado a relação entre **4 e **4a** e entre **5** e **5a**

Tabela 3.4.3: Resultados da produção de derivados de glicerol (2-propil-1,3-dioxolano) sob irradiação micro-ondas

Como apresentado na tabela 3.4.3, o hidróxi-acetais **4** e **4a** foram obtidos, exclusivamente como únicos produtos, em alto rendimento e baixo tempo reacional quando a reação foi conduzida na ausência de acetato de etila. No trabalho reportado por Mota, esses compostos foram obtidos por aquecimento a 85°C durante 48 horas de reação empregando Amberlyst-15 como catalisador, em rendimento de 75%.

Ao se conduzir a reação em presença de acetato de etila os correspondentes acetatos foram obtidos como produtos majoritários e pequena quantidade da triacetina foi formada como subproduto e nesse caso, os hidróxi-acetais **4** e **4a** foram totalmente consumidos. Ainda não há relatos na literatura sobre ensaios envolvendo a utilização dos acetatos **5** e **5a** como *aditivos* de combustíveis.

Como descrito em toda esta seção, os derivados de glicerol foram preparados sob irradiação micro-ondas de forma seletiva e com altos rendimentos. Contudo, no intuito de efetuar os ensaios (dentre eles viscosidade cinemática, ponto de fulgor, estabilidade a oxidação, ponto de entupimento, massa específica e índice de acidez) do B100 e este em blendas com os *aditivos* produzidos neste estudo, escalonou-se a derivatização do glicerol, porém seguindo metodologias clássicas (apresentados na seção de materiais e métodos), e grandes quantidades destes produtos (B100, 3 litros, derivados do glicerol de **1 - 5**, 40 mL de cada) foram enviadas para os ensaios no Laboratório de Combustíveis da FURB coordenado pelo Prof. Dr. Edésio L. Simionatto. Porém não foram finalizados a tempo de serem expostos nesta dissertação e em breve serão publicados.

4 CONCLUSÕES

A otimização da metodologia prévia a este projeto foi feita com sucesso. Os parâmetros reacionais foram melhorados consideravelmente. Minimizamos a quantidade de etanol em 90%, a quantidade de catalisador utilizada foi 3,7 vezes menor e o tempo reacional reduzido em 1/3. Foi feito o escalonamento da reação utilizando um reator Radley com vaso de 5 litros e a reação teve a mesma performance da escala laboratorial. Entretanto o estudo de análise de custo e escalonamento para uma escala piloto, ainda não foi viabilizado.

Foi preparado o L.I. oriundo da NMP e do ácido trifluorometassulfônico a fim de comparar suas propriedades ácida e hidrofóbica com as do L.I. metanossulfonado. O L.I. **7** é comprovadamente mais ácido que o anterior como exposto pelos cálculos de conformações feitos pelo Prof. Dr. Rômulo Ando, além de ter sido observado o aumento da cinética da reação de transesterificação. Nas condições reacionais otimizadas com o L.I. **6** (5,4 eq. de etanol, L.I. em 10 mol% e 8h de reação), a catálise pelo L.I. **7** levou 6h. Por outro lado, o L.I. trifluorado por ter maior caráter iônico que **6** é mais higroscópico, de tal maneira que teve desempenho pior nos estudos de reutilização; foi mais facilmente lixiviado e proporcionou a hidrólise dos ésteres, diminuindo as cinéticas das transesterificações nos novos ciclos catalíticos. A reutilização de **6**, proporcionou a produção de biodiesel *aditivado in situ* por triacetina e por 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano, os métodos demonstraram eficiência permitindo que o catalisador fosse reciclado em até 4 ciclos com ótimos rendimentos.

As transesterificações com etanol em CO₂-sc mostrou-se muito eficiente, com ótimos resultados. Em uma rápida busca na literatura, verificou-se que as temperaturas utilizadas para reações em FSC são muito altas (de 250°C à 400°C)²³. Apenas um trabalho descreve temperatura menor que as citadas (160°C)⁴⁷, porém maior que os 100°C utilizados neste trabalho. A quantidade de etanol (10,8 eq.) também foi muito menor que os resultados publicados²³. No entanto, para os sistemas estudados, o fator mais relevante foi a temperatura e não os fatores

⁴⁷ Yin, J. Z.; Xiao, M.; Wang, A. Q.; Xiu, Z. L. *Energ. Convers. Manage.* **2008**, 49, 3512.

relacionados ao CO₂-sc, contudo, foram resultados interessantes em um ramo de pesquisa incipiente e importante para a sustentabilidade do planeta.

A descoberta de novas transformações e aplicações para o glicerol é um processo essencial para o sucesso da indústria oleoquímica. Neste sentido, obteve-se alguns sucessos neste projeto, demonstrando a transformação do glicerol *in situ* em diversos compostos que possuem atividade aditiva ao combustível. Os compostos foram preparados sob irradiação micro-ondas de forma seletiva e com altos rendimentos como descrito na seção 3.4. Infelizmente os ensaios de B100 e blendas deste *aditivado* não foram finalizados (no Laboratório de Combustíveis da FURB) a tempo de serem apresentados nesta dissertação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Preparação dos líquidos iônicos metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (6) e trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (7)

O L.I. 6 foi preparado pela adição lenta de 0,1 mol (6,54 mL) de ácido metanossulfônico a um balão de 200,00 mL, contendo benzeno (30,00 mL) e *N*-metil-2-pirrolidona (0,10 mol, 9,72 mL), em banho de gelo, sob agitação magnética. Após 4 h de reação, o benzeno foi removido sob aquecimento (90°C) a 1-5 mmHg por 1h.

([NMPH]⁺[CH₃SO₃]⁻) : δ_H (200 MHz, CDCl₃) 2,10 (quint, $J=7,9$ Hz, 2H); 2,61 (t, $J=7,9$ Hz, 2H); 2,90 (s, 3H); 3,50 (t, $J=7,3$ Hz, 2H); 16,05 (s, 1H); δ_C (50 MHz, CDCl₃) 17,4; 30,1; 30,3; 39,2; 50,2; 176,5.

O L.I. 7 foi preparado seguindo o procedimento descrito acima. No entanto foi utilizado 0,1 mol de ácido trifluorometassulfônico (8,85 mL) em vez de ácido metanossulfônico.

([NMPH]⁺[CF₃SO₃]⁻) óleo amarelo claro δ_H (200 MHz, CDCl₃) 2,05 (quint, $J=7,4$ Hz, 2H); 2,42 (t, $J=8,1$ Hz, 2H); 2,86 (s, 3H); 3,42 (t, $J=7,1$ Hz, 2H); 15,45 (s, 1H); δ_C (50 MHz, CDCl₃) 17,46; 29,56; 30,50; 49,52; 111,9 – 130,9 (quart, $J=319,1$); 175,28.

5.2 Preparação de biodiesel etílico assistido por 6 e sob aquecimento convencional

A um balão de duas bocas de 250,00 mL bocas contendo óleo vegetal (10,50 mmol - volume aproximado de 10,00 mL, dependente do óleo utilizado) e NMP (quantidade dependente da metodologia) foi adicionado lentamente o ácido metanossulfônico (mesma quantidade molar da NMP) e foram mantidos sob agitação magnética por 10 minutos. Foi adicionado o etanol (quantidade variável, dependente da metodologia) e conectado um condensador de refluxo, a outra boca foi adaptado um tubo extensor de 10 cm que foi vedado com um septo de borracha. O meio reacional foi mantido sob refluxo (78°C, temperatura de ebulição do etanol) por um banho de óleo de silicone aquecido por uma chapa de aquecimento.

Alíquotas (aproximadamente 0,20 mL) foram retiradas com auxílio de uma agulha de aço inox através do septo em momentos determinados para monitorar a cinética das reações. As alíquotas foram diluídas em 5,00 mL de acetato de etila e extraídas com 5,00 mL de solução aquosa saturada de NaHCO_3 em um funil de separação de 60,00 mL. A fase orgânica foi secada com sulfato de magnésio e filtrada, auxiliada por um funil analítico, para um balão de 25,00 mL e em seguida a amostra foi concentrada. Preparou-se as amostras para análise de TEE (%) conforme descrito na seção 3.1.

5.3 Preparação de biodiesel etílico de soja *aditivado* assistido por 6 e sob aquecimento convencional

A um balão de vidro (50,00 mL) contendo óleo de soja (10,50 mmol, 10,00 mL) e NMP (3,15 mmol, 0,31 mL) foi adicionado lentamente o ácido metanossulfônico (3,15 mmol, 0,21 mL) e foram mantidos sob agitação magnética por 10 minutos. Adicionou-se o etanol (5,4 eq. molar, 10,00 mL) e então foi conectado um condensador de refluxo. O meio foi mantido sob refluxo (78°C) por um banho de óleo de silicone aquecido por uma chapa de aquecimento. Após 8 horas de reação, o excesso de álcool foi rotaevaporado e adicionado o agente derivatizante do glicerol.

Produção de triacetina *in situ*. Foi adicionado o agente acetilante (33,00 mmol de anidrido acético, 3,71 mL ou 33,00 mmol de cloreto de acetila, 2,35 mL) à mistura de glicerol e biodiesel, sob agitação magnética, refrigerado por um banho de gelo e mantidos sob agitação por 10 minutos (já sem refrigeração).

Produção do 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano *in situ*. Foi adicionado o agente acetalizante 2,2-DMP (12,00 mmol, 1,50 mL) sobre o meio composto por glicerol, biodiesel e L.I. e mantidos sob agitação por 30 minutos. O metanol produzido foi rotaevaporado e a seguir, adicionado o agente acetilante (12,00 mmol de cloreto de acetila, 0,85 mL). Manteve-se sob agitação por 10 minutos.

Os meios apolares *aditivados* pelos derivados de glicerol foram transferidos separadamente a funis de separação. As fases orgânicas foram extraídas por três alíquotas de 5,00 mL de solução aquosa saturada de NaHCO_3 . As fases apolares

foram secadas com sulfato de magnésio e filtradas, auxiliadas por um funil analítico, para balões de 25 mL. As soluções foram concentradas.

5.4 Preparação de biodiesel etílico de soja assistido por CO_2 -sc.

A um reator (Thar Technologies, Inc. USA 412-967-5665, 250 ml reactor) foi adicionado 5,00 mL de óleo de soja (5,25 mmol) e o L.I. (variável do planejamento). A cela foi aquecida à 100 °C, e pressurizada com CO_2 até 70 bar para então ser adicionado o etanol (10,8 equivalente molar, 10,00 mL) com auxílio de uma seringa de pressurização. O reator foi então pressurizado à 80 bar e mantido sob agitação mecânica (600 rpm).

Ao final do tempo reacional (variável), o sistema foi pressurizado à 258 bar e despressurizado para retirada do meio reacional que foi coletado em um trap. O excesso de etanol foi rotaevaporado. A fase apolar foi diluída em 5,00 mL de acetato de etila e extraída com 3 alíquotas de 5,00 mL de solução saturada de NaHCO_3 , secada com MgSO_4 e filtrada. O TEE (%) foi mensurado segundo cálculos descritos na seção 3.1.

5.5 Amino-funcionalização da sílica flesh, 8.

A um balão de 500,00 mL contendo 20,00 mL de tolueno e 175,00 mmol (10,50 g) de sílica flesh tratada termicamente em mufla (300°C por 3 horas) foi adicionado o 3-aminopropil-trimetoxisilano (45,60 mmol, 8,00 mL). Foi conectado um condensador de refluxo e a mistura resultante mantida sob agitação magnética e refluxo (110°C) por 24 horas. Os sólidos foram filtrados em um funil de Büchner com placa sinterizada sob vácuo e lavados com tolueno (30,00 mL), acetato de etila (50,00 mL), água destilada (100,00 mL) e acetona (50,00 mL). O sólido foi transferido para um bequer que foi acondicionado em uma estufa a 100 °C por 12 h para secagem e enviados para análise de CHN% na Central Analítica do IQ-USP. As análises foram feitas em duplicatas.

N%: 2,07 e 2,09, funcionalização de $1,48 \text{ mmol.g}^{-1} \pm 0,01$.

5.6 Preparação do anel N-alkil-2-pirrolidônico (9) a partir da sílica amino-funcionalizada.

A um balão de 250,00 mL contendo DMF (30,00 mL), sílica amino-funcionalizada (0,98 mol de função amina, 660 mg) e carbonato de potássio (690 mg, 5 eq.) foi adicionado 4-cloro cloreto de butanoíla (2,43 mmol, 0,27 mL, 2,5 eq.) e mantidos sob agitação magnética e refluxo (153°C) por 30 horas. Em um funil de Büchner com placa sinterizada sob vácuo, o meio reacional foi filtrado e lavado com água (150,00 mL) e acetona (50,00 mL). O composto **9** foi armazenado em estufa (100 °C) por 12 horas. Uma alíquota (20 mg) foi enviada para análise de CHN% e Cl% na Central Analítica do IQ-USP.

N%: 1,47 e 1,49, funcionalização de 1,06 mmol.g⁻¹. Cl%: <0,3, presença de cloro menor que 8,46.10⁻² mmol.g⁻¹. Ciclização maior que 92%.

5.7 Preparação dos derivados do glicerol assistidos pelo L.I. 6 sob irradiação micro-ondas.

Os compostos **1**, **2**, **3**, **4** e **5** foram preparados segundos as metodologias descritas nas tabelas 3.4.1, 3.4.2 e 3.4.3 em um aparelho de micro-ondas CEM Discover.

5.8 Escalonamento da produção de derivados do glicerol.

O hidróxi-acetal **1**, 2,2-dimetil-4-metanol-1,3-dioxolano (nome comercial solketal) foi comprado da empresa Sigma-Aldrich.

CAS number: 100-79-8

5.8.1 Preparação do acetal **2, 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano.**

A um balão de 2 L contendo solketal (0,30 mol, 37,50 mL) e trietilamina (2,40 mol, 360,00 mL) foi adicionado, com auxílio de funil de adição de 125 mL, anidrido acético (0,60 mol, 57,00 mL) e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 6 h.

Foi adicionado lentamente solução aquosa saturada de NaHCO_3 (200,00 mL) e mantidos sob agitação por 10 minutos. O meio reacional foi extraído com acetato de etila (5 x 100,00 mL). A fase orgânica foi secada com MgSO_4 , filtrada e concentrada. (Rendimento 90%, 47,01 g) óleo incolor. δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 1,37 (s, 3H); 1,44 (s, 3H); 2,10 (s, 3H); 3,73 (dd, $J = 6,2$ Hz, 6,2 Hz, 1H); 3,97-4,07 (m, 4H); δ_{C} (50 MHz, CDCl_3) 20,7; 25,2; 26,5; 64,7; 66,1; 73,5; 109,7; 170,7. EM (m/z, %): 159 ($\text{M}^{\text{-Met}}$, 72,7), 117 (3,9), 101 (40,4), 83 (7,1), 72 (30,4), 57 (31,8), 43 (100,0).

5.8.2 Preparação da triacetina (3).

A um balão de 1 L contendo glicerol (0,25 mol, 23,00 g) e L.I. **6** (2,50 mmol, 0,40 mL) foi adicionado, com auxílio de funil de adição de 125 mL, anidrido acético (0,83 mol, 79,00 mL) e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 3 h. Foi adicionado lentamente solução aquosa saturada de NaHCO_3 (200,00 mL) e mantido sob agitação por 10 minutos. O meio reacional foi extraído com acetato de etila (5 x 100,00 mL). A fase orgânica foi secada com MgSO_4 , filtrada e concentrada. (Rendimento 98%, 53,40 g) óleo incolor. δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 2,10 (s, 6H); 2,10 (s, 3H); 4,10-4,36 (m, 4H); 5,20-5,31 (m, 1H); δ_{C} (50 MHz, CDCl_3) 20,7; 20,9; 62,2; 170,1; 170,5. EM (m/z, %): 159 ($\text{M}^{\text{-OAc}}$, 0,2), 145 (7,2), 116 (3,8), 103 (8,2), 86 (1,7), 73 (1,3), 43 (100,0).

5.8.3 Preparação do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).

A um balão de 1 L contendo glicerol (0,90 mol, 108,00 g) e L.I. **6** (9,00 mmol, 1,44 mL) foi adicionado, com auxílio de funil de adição de 125 mL, butiraldeído (1,02 mol, 90,00 mL) e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 4 h. O meio reacional foi diluído em acetato de etila (300,00 mL) e extraído com uma alíquota de água (25,00 mL). A fase orgânica foi secada com MgSO_4 , filtrada e concentrada. (Rendimento 92%, 120,85 g) óleo amarelo claro. δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,94 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H); 1,30-1,51 (m, 2H); 1,52-1,73 (m, 2H); 2,36 (s, 1H); 2,62 (s, 2H); 3,25-4,28 (m, 5H); 4,34-5,07 (m, 1H); δ_{C} (50 MHz, CDCl_3) 13,8; 13,9; 17,1; 17,3; 17,4; 35,8;

36,0; 36,2; 36,8; 40,6; 61,0; 62,5; 63,9; 66,4; 66,5; 71,5; 71,6; 76,0; 76,2; 101,7; 102,5; 104,5; 104,9. EM (m/z, %): 146 (M^+ , 8,1), 103 (75,4), 73 (30,8), 57 (45,5), 43 (100,0).

5.8.4 Preparação do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).

A um balão de 1 L contendo 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (0,40 mol, 58,43 g) e trietilamina (3,20 mol, 475,00 mL) foi adicionado com auxílio de funil de adição de 125 mL, anidrido acético (1,00 mol, 95,00 mL). A mistura foi mantida sob agitação magnética por 6 h. Foi adicionado lentamente solução aquosa saturada de NaHCO_3 (200,00 mL) e mantido sob agitação por 10 minutos. O meio reacional foi extraído com acetato de etila (8 x 100,00 mL). A fase orgânica foi secada por MgSO_4 , filtrada e concentrada.

(Rendimento 70%, 48,74 g) óleo incolor. δ_{H} (200 MHz, CDCl_3) 0,94 (t, $J=7,25$ Hz, 3H); 1,44 (sext, $J=7,6$ Hz, 2H); 1,53-1,74 (m, 2H); 2,09 (s, 3H); 3,30-4,50 (m, 5H); 4,54-5,05 (m, 1H); δ_{C} (50 MHz, CDCl_3) 13,8; 13,9; 14,0; 17,1; 17,2; 17,3; 20,7; 21,2; 35,8; 36,2; 36,7; 62,8; 64,2; 66,1; 66,9; 68,1; 68,6; 73,3; 73,4; 102,0; 104,5; 105,2; 170,7; 170,8; 170,9. EM (m/z, %): 188 (M^+ , 1,5), 145 (44,5), 115 (4,1), 99 (1,8), 85 (1,6), 71 (7,0), 57 (15,4), 43 (100,0).

6 ANEXOS

6.1 Cálculo de TEE (%) de acordo com a *En14103*, descrita no Application Book Biodiesel Quality Control Volume 4.

$$TEE = \frac{(\sum A) - A_{ISTD}}{A_{ISTD}} \times \frac{C_{ISTD} \times V_{ISTD}}{m} \times 100\%$$

$\sum A$ é o valor da área corresponde aos ésteres etílicos, A_{ISTD} é o valor da área do padrão interno (palmitato de metila), C_{ISTD} é a concentração da amostra padrão (10 mg/mL), V_{ISTD} é o volume da solução do padrão utilizada (10 mL) e m é a massa da amostra de biodiesel (250 mg).

6.2 Cromatograma do Biodiesel Etílico de Soja de TEE > 97%.

6.3 Cromatograma superior: padrões dos ésteres etílicos de soja.

Cromatograma inferior: expansão do cromatograma anterior.

As áreas de cada éster são apenas ilustrativas, não correspondem as quantidades de cada ácido graxo na composição do óleo de soja.

6.4 Cromatograma superior: Biodiesel etílico de soja aditivado com triacetina.
Cromatograma inferior: expansão do cromatograma anterior.

6.5 Cromatograma do biodiesel etílico de soja *aditivado* com 2,2-dimetil-4-metilacetato-1,3-dioxolano.

6.6 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do óleo de soja.

6.7 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do biodiesel etílico.

6.8 Coalecência dos sinais de hidrogênios α -metilênicos do óleo de soja e do biodiesel.

6.9 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do L.I. metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (6).

6.10 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do L.I. metanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (6).

6.11 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do ácido metanossulfônico.

6.12 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do do ácido metanossulfônico.

6.13 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do L.I. trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (7).

6.14 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do L.I. trifluorometanossulfonato de *N*-metil-2-pirrolidônio (7).

6.15 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do ácido trifluorometanossulfônico.

6.16 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (2).

6.17 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2,2-dimetil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (2).

6.18 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) da triacetina (3).

6.19 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) da triacetina (3).

6.20 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).

6.21 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2-propil-4-metanol-1,3-dioxolano (4).

6.22 Espectro de ^1H RMN (200 MHz) do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).

6.23 Espectro de ^{13}C RMN (50 MHz) do 2-propil-4-metil-acetato-1,3-dioxolano (5).

6.24 Cromatograma do biodiesel etílico de soja degradado na catálise pelo ácido trifluorometanossulfônico.

6.25 Coeficientes da regressão linear do planejamento experimental fatorial 2⁽⁵⁻

1).

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	p
(1) Temperatura (°C)	23263,88	1	23263,88	70,96496	0,003510
(2) Catalisador (mL)	188,38	1	188,38	0,57462	0,503539
(3) Etanol (mL)	38,13	1	38,13	0,11631	0,755556
(4) Pressão (bar)	0,77	1	0,77	0,00234	0,964493
(5) tempo (h)	409,05	1	409,05	1,24777	0,345381
1 by 2	70,98	1	70,98	0,21652	0,673401
1 by 3	0,23	1	0,23	0,00069	0,980718
1 by 4	92,64	1	92,64	0,28259	0,631854
1 by 5	79,66	1	79,66	0,24298	0,655885
2 by 3	0,95	1	0,95	0,00290	0,960440
2 by 4	13,88	1	13,88	0,04233	0,850169
2 by 5	55,88	1	55,88	0,17044	0,707451
3 by 4	57,38	1	57,38	0,17503	0,703821
3 by 5	0,18	1	0,18	0,00055	0,982747
4 by 5	4,52	1	4,52	0,01377	0,913988
Error	983,48	3	327,83		
Total SS	25259,96	18			

Análise de Variância 2-way.

SÚMULA CURRICULAR

NOME EM CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS: ZANIN, F. G.

SEXO: MASCULINO

IDADE: 25 ANOS

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: FERNANDÓPOLIS, SÃO PAULO. 11/06/1986

FORMAÇÃO E TITULAÇÃO

2001 – 2003 ENSINO MÉDIO. COLÉGIO COOPERE, FERNANDÓPOLIS-SP

2005 – 2009 LICENCIATURA EM QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

03/2010 – 05/2012 MESTRADO EM QUÍMICA, COM ÊNFASE EM QUÍMICA ORGÂNICA. INSTITUTO DE QUÍMICA – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.

PUBLICAÇÕES, ARTIGOS COMPLETOS EM PERIÓDICOS:

ZANIN, F. G.; DOS SANTOS, A. A. *REVISTA PROCESSOS QUÍMICOS* **2011**, 9, 31.

RESUMOS EM CONGRESSOS:

SOUSA, B. A.; ZANIN, F. G.; DOS SANTOS, A.A. ORGANOCALCOGENOLATOS DE LÍTIO EM REAÇÕES *TANDEM* TIPO MICHAEL-ALDOL-O-ACILAÇÃO: APLICAÇÕES SINTÉTICAS. APRESENTADO NO III ESTE, 3^o ENCONTRO SOBRE SELÊNIO E TELÚRIO, 2010, FLORIANÓPOLIS.

SOUSA, B. A.; ZANIN, F. G.; DOS SANTOS, A. A. LITHIUM ORGANOCHALCOGENIDES PROMOTING MICHAEL-ALDOL *TANDEM* REACTIONS. APRESENTADO NO 14TH BRAZILIAN MEETING ON ORGANIC SYNTHESIS, 2011, BRASÍLIA.

ZANIN, F. G.; VALE, L. A. S.; BAZITO, R. C.; DOS SANTOS, A. A.. SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO EM CO₂-SC E LÍQUIDO IÔNICO. APRESENTADO NA 34^A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011,

FLORIANÓPOLIS.

ZANIN, F. G.; VALE, L. A. S.; BAZITO, R. C.; DOS SANTOS, A. A. PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO CATALISADA POR LÍQUIDO IÔNICO SOB IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS APRESENTADO NA 34^A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011, FLORIANÓPOLIS.