



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA DA REDE BIONORTE**



**SÍNTESE DE BIOÉTERES DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES E
ENERGIA DE MICRO-ONDAS**

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

São Luís - MA

Agosto/2018

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

**SÍNTESE DE BIOÉTERES DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES E
ENERGIA DE MICRO-ONDAS**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.

São Luís - MA

Agosto/2018

SERGIANE DE JESUS ROCHA MENDONÇA

**SÍNTESE DE BIOÉTERES DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU
UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES E
ENERGIA DE MICRO-ONDAS**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. FERNANDO CARVALHO SILVA.

Banca examinadora

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Orientador – Presidente da banca

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Examinador 2 – interno

Prof. Dr. Flávio Santos Damos
Examinador 3 – interno

Prof.^a Dra. Rita de Cássia Silva Luz
Examinador 4 – interno

Prof. Dr. José Hilton Gomes Rangel
Examinador 5 – externo

**São Luís – MA
Agosto/2018**

Dedico este trabalho aos meus lindos e amados filhos Tácio Robert e Mirela Sofia, pelo amor imenso que sinto por eles, pelo carinho e por serem meu incentivo a crescer cada vez mais na minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar os meus passos permitindo a realização deste trabalho e conclusão deste curso.

Aos meus queridos pais, Benedito e Maria dos Reis, pela educação, pelo incentivo aos estudos, pela amizade e amor ao longo de toda a minha vida.

Ao meu esposo Márcio Robert pelo amor, amizade, companheirismo e apoio sempre e em todo o tempo dedicado a este trabalho.

Aos meus filhos Tácio e Mirela, pelo amor e carinho, que me conforta.

Aos meus irmãos Cristiano, Benedito, Dilbert, Albert e Hilbert pela amizade, carinho e colaboração que sempre tive quando precisei.

A minha amiga e secretária Maria pela amizade, amor, dedicação e por estar com meus filhos nos momentos que estive ausente.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pela orientação em meios a inúmeras atividades exercidas, no entanto sempre incentivando à pesquisa científica.

Ao apoio da FAPEMA, SECTI e do Governo do Estado do Maranhão, que devido seus incentivos financeiros a este projeto, possibilitou mais efetividade nos resultados da pesquisa.

A Prof^a. Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça, pela colaboração, amizade e parceria durante a realização desta pesquisa.

Aos professores da UFMA, Ulisses, Adeilton, Cícero e Nilce pelas sugestões que sempre foram muito válidas e pela colaboração ao longo dessa pesquisa.

Aos professores Caio Paranhos e Antonio Gilberto Ferreira pelas análises térmicas e de RMN realizadas no laboratório da UFSCar.

Aos professores da UFMA do Campus de Bacabal, em especial aos de Ciências Naturais, pelo apoio ao afastamento para realização desta pesquisa, pelo carinho e amizade.

Aos amigos doutorandos Cássio Dias e Geyse, pela ajuda nas análises solicitadas e pela amizade construída ao longo dos anos.

Aos colegas do Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental (NCCA) pelo companheirismo, pela ajuda no desenvolvimento de um bom trabalho em equipe, em especial aos meus amigos Angela, Neurene, Franschristiany e Carlos, pela amizade, companhia, bons momentos juntos e colaboração durante minha pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente, também, contribuíram para a realização deste trabalho de forma prazerosa e efetiva.

“A única maneira de se fazer um ótimo trabalho é amando aquilo que se faz.”

Steve Jobs

MENDONÇA, Sergiane de Jesus Rocha. **Síntese de bioéteres da glicerina do biodiesel de babaçu utilizando líquidos iônicos como catalisadores e energia de micro-ondas.** 2018. 148 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

RESUMO

O Brasil é um grande produtor de glicerina, subproduto obtido no processo de produção de biodiesel. Devido ao seu reduzido valor agregado, a glicerina pode ser transformada em outros produtos comerciais implicando na valorização de toda cadeia produtiva. A síntese de éteres de glicerina na presença de catalisadores ácidos e fazendo uso de processos biotecnológicos gera importantes produtos industriais, pois constituem aditivos potencializadores no rendimento da combustão tanto do diesel, quanto do biodiesel. O presente trabalho aborda um estudo sobre o tratamento e purificação da glicerina de babaçu e soja e sua conversão em bioéteres, utilizando o álcool benzílico como agente eterificante e líquidos iônicos como catalisadores em reações com aquecimento convencional e assistida por micro-ondas. A glicerina do biodiesel de babaçu foi tratada com ácido fosfórico e purificada com os adsorventes carvão ativado e talco comercial, caracterizados através de análises físico-químicas, FTIR, TG/DTG, DSC e CG-MS, sendo obtido um glicerol com pureza superior a 96%. O líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio sintetizado apresentou uma boa atividade catalítica e foi caracterizado por FTIR, RMN ^1H e ^{13}C e TG/DTG. Os ensaios das reações de eterificação foram realizados usando um planejamento experimental completo e delineamento composto central, visando encontrar melhores condições reacionais para obtenção de bioéteres de glicerina de babaçu. Os parâmetros reacionais investigados foram temperatura (90 a 180 °C), razão molar álcool benzílico:glicerina (1:1 a 4:1) e quantidade de catalisador líquido iônico (5 a 15%). Os principais produtos das reações foram identificados e quantificados através de CG-EM e CG-DIC. A conversão da glicerina em éteres, purificadas com carvão e talco e utilizando aquecimento convencional foi respectivamente, 72,81% e 89,78% em 6h de reação. A eterificação da glicerina do biodiesel de babaçu assistida por micro-ondas favoreceu a produção de mono e diéteres de glicerina, com conversão de 87,40% utilizando as seguintes condições reacionais determinadas pela metodologia de superfície de resposta com delineamento composto central otimizadas: 170 °C, razão AB:G (4:1), 7,8 % do LI $[\text{Py}^+][\text{p-TSA}^-]$, 1200 W e 60 minutos de reação. Os resultados obtidos demonstraram que a glicerina proveniente do biodiesel do óleo do babaçu gerou uma excelente efetividade no que tange a produção de bioéteres, implicando em um melhor aproveitamento financeiro no processo industrial como um todo.

Palavras-Chave: Babaçu. Bioéteres. Eterificação. Glicerina. Micro-ondas.

MENDONÇA, Sergiane de Jesus Rocha. **Synthesis of bioethers of glycerin from babassu biodiesel using ionic liquids as catalysts and microwave energy.** 2018. 148 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

Brazil is a great glycerin producer, a byproduct obtained in the process of biodiesel production. Due to its reduced added value, glycerin can be transformed in other commercial products, implying on the appreciation of the whole productive chain. The glycerin ethers synthesis in presence of acid catalysts and using biotechnological processes generates important industrial products, because they constitute potentiating additives in the combustion yield both in diesel and biodiesel. The present work addresses a study about the treatment and purification of babassu and soybean glycerin and its conversion in bio-ethers, using benzylic alcohol as an etherification agent and ionic liquids as catalysts in conventional heating and microwave assisted reactions. The babassu biodiesel glycerin was treated with phosphoric acid and purified with activated charcoal and commercial talc as adsorbents, characterized through physicochemical analyzes, FTIR, TG/DTG, DSC and CG-MS, obtaining glycerol with purity superior to 96%. The synthesized p-toluenosulfonate of pyridinium ionic liquid presented a good catalytic activity and was characterized by FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR and TG/DTG. The etherification reaction tests were realized using a complete experimental planning and a central composite design, aiming to find better reactive conditions with the objective of obtaining babassu glycerin bioethers. The investigated reactional parameters were temperature (90 - 180 °C), benzyl alcohol:glycerin molar ratio (1:1 - 4:1) and liquid ionic catalyst amount (5 - 15 wt%); The main products of the reactions were identified and quantified through the CG-EM and CG-DIC. The glycerin conversion in ethers, purified with charcoal and talc using conventional heating was of 72,81% and 89,78% respectively in 6h of reaction. The etherification of babassu glycerin biodiesel assisted by microwave favored the production of monoethers and diethers of glycerin with conversion of 87,40%, using the following reactional conditions determined by the surface response methodology experimental design with central composite design: 170 °C, ratio AB:G (4:1), 7,8% of LI [Py⁺][p-TSA⁻], 1200 W and 60 minutes of reaction. The obtained results demonstrate that the glycerin from babassu oil biodiesel generated an excellent effectiveness as regards of the production of bioethers, implying in a better financial exploitation in the industrial process as a whole.

Keywords: Babassu. Bioethers. Etherification. Glycerin. Microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações da glicerina no setor industrial	22
Figura 2 - Glicerina (m ³) gerada da produção de biodiesel no Brasil entre 2010 e 2017.....	24
Figura 3 - Produção de glicerina a partir do propileno.....	25
Figura 4 - Produção de glicerina através da reação de saponificação	26
Figura 5 - Produção de glicerina através da reação de hidrólise	26
Figura 6 - Produção de glicerina através da reação de transesterificação	27
Figura 7 – Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil	28
Figura 8 - Conversões da glicerina por diferentes reações químicas	31
Figura 9 - Esquema da reação de esterificação da glicerina com álcool benzílico em meio ácido	36
Figura 10 - As três gerações dos líquidos iônicos	39
Figura 11 – Esquema para elaboração de um planejamento fatorial completo	45
Figura 12 – Planejamento composto central para duas variáveis codificadas.....	46
Figura 13 - Equipamento Reator Parr utilizado nas reações com aquecimento convencional .	62
Figura 14 - Equipamento Synthwave utilizado nas reações assistidas por micro-ondas.....	65
Figura 15 - Glicerina após tratamento com H ₃ PO ₄ (a) de babaçu (b) da soja	73
Figura 16 - Carvão ativado (a) Microfotografia (b) EDS	73
Figura 17 - Talco comercial (a) Microfotografia (b) EDS	74
Figura 18 - Cromatograma CG-EM da glicerina de babaçu purificada com carvão ativado (GB_CA), da glicerina purificada com talco comercial (GB_TC) e da glicerina bruta de babaçu (GB_bruta)	77
Figura 19 - Cromatograma CG-EM da glicerina da soja purificada com carvão ativado (GS_CA), da glicerina purificada com talco comercial (GS_TC) e da glicerina bruta de soja (GS_bruta)	78
Figura 20 – Cromatograma CG-EM dos ácidos graxos presentes nas amostras da glicerina de babaçu e soja.....	79
Figura 21 - Espectro na região do FTIR das amostras da glicerina: (a) de babaçu e (b) da soja	82
Figura 22 - Curva termogravimétrica para a perda de massa com a temperatura (cor preta) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor azul) da glicerina de babaçu (a) purificada com carvão ativado e (b) e purificada com talco comercial	84
Figura 23 - Curvas DSC das amostras de glicerina de babaçu bruta sobreposta às amostras da glicerina purificada com carvão, com talco e da glicerina P.A.	86
Figura 24 - Curva termogravimétrica para a perda de massa com a temperatura (cor preta) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor azul) da glicerina da soja (a) purificada com carvão ativado (b) purificada com talco comercial.....	87
Figura 25 - Curvas DSC das amostras de glicerina da soja bruta sobreposta às amostras da glicerina purificada com carvão, com talco e glicerina pura.	88

Figura 26 - Reação de síntese do líquido iônico [Py ⁺][p-TSA ⁻]	89
Figura 27 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [Py ⁺][p-TSA ⁻]	90
Figura 28 - Espectro de RMN de ¹ H do [Py ⁺][p-TSA ⁻] em DMSO a 400 MHz	91
Figura 29 - Espectro de RMN de ¹³ C do [Py ⁺][p-TSA ⁻] em DMSO a 101 MHz	92
Figura 30 - Curvas termogravimétricas para a perda de massa com a temperatura (cor azul) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor vermelha) para o LI [Py ⁺][p-TSA ⁻]	93
Figura 31 - Reação de síntese do líquido iônico [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	95
Figura 32 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	95
Figura 33 - Espectro de RMN de ¹ H do [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻] em DMSO a 400 MHz	96
Figura 34 - Espectro de RMN do ¹³ C do [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻] em DMSO a 101 MHz	97
Figura 35 - Curvas termogravimétricas para a perda de massa com a temperatura (cor azul) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor vermelha) para o LI [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻]	98
Figura 36 - Reação de síntese do líquido iônico [TPy ⁺][p-TSA ⁻]	99
Figura 37 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [TPy ⁺][p-TSA ⁻]	100
Figura 38 - Reação de síntese do líquido iônico [Morf ⁺][HCOO ⁻]	101
Figura 39 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [Morf ⁺][HCOO ⁻]	101
Figura 40 - Cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco utilizando aquecimento convencional	103
Figura 41 - Curvas analíticas linear para os padrões dos principais produtos reacionais da eterificação da glicerina com álcool benzílico	105
Figura 42 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 2 ³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando aquecimento convencional para a conversão da glicerina	109
Figura 43 - Gráfico de valores preditos x valores observados do planejamento fatorial completo 2 ³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando aquecimento convencional para a conversão da glicerina	110
Figura 44 - Superfície de resposta (lado esquerdo) e gráficos de contorno (lado direito) para conversão da glicerina em função das variáveis (a) temperatura x razão AB:G, (b) temperatura x catalisador e (c) catalisador x razão AB:G	111
Figura 45 - Produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu utilizando aquecimento convencional	113
Figura 46 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 2 ³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas, para seletividade dos éteres de glicerina	116
Figura 47 - Gráfico de valores preditos x valores observados do planejamento fatorial completo 2 ³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas, para seletividade dos éteres de glicerina	117
Figura 48 - Superfície de resposta (lado esquerdo) e gráficos de contorno (lado direito) para conversão da glicerina em função das variáveis (a) temperatura x razão AB:G, (b) temperatura x catalisador e (c) catalisador x razão AB:G	118
Figura 49 - Gráfico de Pareto do planejamento composto central das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas para a seletividade dos éteres de glicerina	121

Figura 50 - Gráfico dos valores preditos x valores observados no planejamento composto central para a seletividade dos éteres de glicerina, utilizando energia de micro-ondas	124
Figura 51 - Superfície de resposta do planejamento composto central das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas para a seletividade dos éteres de glicerina	124
Figura 52 - Gráfico da produção de bioéteres de babaçu purificado com carvão e talco.....	125
Figura 53 - Reação de eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco comercial nos tempos 15, 30, 60 e 120 min realizadas com energia de micro-ondas	126
Figura 54 - Produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas	127
Figura 55 – Cromatograma CG-DIC do produto reacional da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas	128
Figura 56 - Cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas	128
Figura 57 - Espectro de massa por impacto de elétrons (EI) dos produtos (R)-(\pm)-1-benzilglicerol (a) e do 1,3-dibenziloxi-2-propanol (b) obtido na reação de eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas	129
Figura 58 - Mecanismo proposto para fragmentação do composto (R)-(\pm)-1-benzil glicerol	130
Figura 59 - Mecanismo de fragmentação do composto 1,3-dibenziloxi-2-propanol	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas da glicerina	22
Tabela 2 - Produção de biodiesel (B100) e glicerina no Brasil nos anos 2010 a 2017	23
Tabela 3 - Características das oleaginosas babaçu e soja no Brasil	29
Tabela 4 – Propriedades físicas e constantes dielétricas de alguns solventes na frequência de 2,5 GHz e temperatura 20-25 °C.	43
Tabela 5 - Condições instrumentais das análise CG-EM	58
Tabela 6 - Programação de temperatura do forno cromatográfico do CG-EM.....	59
Tabela 7 - Condições experimentais das reações testes da eterificação da glicerina com álcoois utilizando aquecimento convencional	63
Tabela 8 - Níveis e valores de variáveis independentes do planejamento fatorial realizado com aquecimento convencional	64
Tabela 9 - Programa de aquecimento utilizado para reação de eterificação do glicerol com 30 minutos de reação	66
Tabela 10 - Condições experimentais das reações testes da eterificação da glicerina (G) com álcool benzílico (AB) utilizando energia de micro-ondas.	66
Tabela 11 - Condições experimentais do planejamento fatorial realizado no micro-ondas, com fatores, níveis e ponto central codificados e não codificados.....	67
Tabela 12 - Composição percentual dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos através da transesterificação dos óleos de babaçu e soja.....	71
Tabela 13 - Análise percentual da composição química dos adsorventes carvão ativado e talco comercial	74
Tabela 14 - Características dos adsorventes carvão e talco comercial	75
Tabela 15 - Composição da glicerina bruta de babaçu e da glicerina purificada com os adsorventes carvão ativado (CA) e talco comercial (TC).....	76
Tabela 16 - Composição da glicerina bruta da soja, dos ácidos graxos presentes na glicerina e da glicerina após purificação com os adsorventes carvão ativado (CA) e talco comercial (TC)	77
Tabela 17 - Ácidos graxos presentes nas amostras da glicerina de babaçu e soja	79
Tabela 18 - Análises físico-químicas da glicerina de babaçu e da soja*.....	80
Tabela 19 - Deslocamentos químicos da ressonância de ^1H e ^{13}C para o líquido iônico $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$	93
Tabela 20 - Deslocamentos químicos da ressonância de ^1H e ^{13}C para o catalisador líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	98
Tabela 21 - Resultados com informações do cromatograma do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco utilizando aquecimento convencional	103
Tabela 22 – Média e desvio padrão das áreas dos padrões da glicerina, MBG e DBG	104
Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) para os dados da curva de calibração analítica	106

Tabela 24 - Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central com respostas para as reações de eterificação da glicerina pura com líquido iônico $[Py^+][p-TSA^-]$ utilizando aquecimento convencional	108
Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para conversão da glicerina utilizando aquecimento convencional	110
Tabela 26 - Conversão da glicerina de babaçu e da soja e seletividade para monoéter benzil glicerina (MBG) e diéter benzil glicerina (DBG) nas reações de eterificação da glicerina de babaçu e da soja utilizando aquecimento convencional	113
Tabela 27 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 com cinco repetições no ponto central da reação de eterificação do glicerol assistida por micro-ondas	115
Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para produção de éteres de glicerina utilizando energia de micro-ondas.....	117
Tabela 29 - Planejamento experimental de composto central para eterificação da glicerina assistidas por micro-ondas.....	121
Tabela 30 - Efeitos dos fatores na seletividade dos éteres de glicerina.....	122
Tabela 31 – Análise de variância (ANOVA) para seletividade de éteres de glicerina utilizando energia de micro-ondas.....	123
Tabela 32 - Resultados com informações do cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco, assistida por micro-ondas.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APTS	Ácido p-tolueno sulfônico
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATS	Ácido 4-amino-tolueno-3-sulfônico
[ATS ⁺][H ₃ PO ₄ ⁻]	Diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico
Bmim	Metil imidazólio
CA	Carvão Ativado
CEA	Central de Energia e Ambiente
CG-DIC	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
DBG	Di-benzilglicerol
DBZ	Éter dibenzílico
DMSO d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTBG	Di-tercbutilglicerol
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier)
GB	Glicerina de babaçu bruta
GB-CA	Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado
GB-TC	Glicerina de babaçu purificada com talco comercial
GS	Glicerina de soja bruta
GS-CA	Glicerina de soja purificada com carvão ativado
GS-TC	Glicerina de soja purificada com talco comercial
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
LIs	Líquidos Iônicos
MBG	Mono-benzilglicerol
[Morf ⁺][HCOO ⁻]	Formiato de morfolínio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTBE	Éter metil terc-butílico

MTBG	Mono-tercbutilglicerol
NCCA	Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental
AB:G	Álcool benzílico:Glicerina
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PTFE	Politetrafluoretileno
Py	Piridina
[Py ⁺][p-TSA ⁻]	p-toluenosulfonato de piridínio
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
TC	Talco Comercial
[TP _y ⁺][p-TSA ⁻]	p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
TTBG	Tri-terc-butilglicerol
USP	United States Pharmacopeia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
2.1	Glicerina.....	21
2.1.1	Produção da glicerina no Brasil.....	23
2.1.2	Processos de produção da glicerina.....	25
2.1.3	Babaçu e soja como matérias-primas para produção de biodiesel e glicerina....	27
2.1.4	Purificação da glicerina obtida da produção de biodiesel	29
2.1.5	Processos de transformação da glicerina	30
2.2	Eterificação da Glicerina.....	32
2.2.1	Rotas de eterificação da glicerina com álcoois.....	33
2.2.2	Éter de glicerina como aditivos para combustíveis	37
2.3	Líquidos Iônicos como catalisadores	38
2.3.1	Síntese dos líquidos iônicos.....	40
2.4	Micro-ondas	42
2.5	Quimiometria	44
3	OBJETIVOS.....	49
3.1	Objetivo Geral.....	49
3.2	Objetivos Específicos.....	49
4	JUSTIFICATIVA	51
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	54
5.1	Síntese da Glicerina do Biodiesel de Babaçu e da Soja.....	54
5.1.1	Determinação da composição dos ácidos graxos dos óleos de babaçu e soja ...	55
5.2	Purificação da Glicerina.....	55
5.2.1	Purificação da glicerina do biodiesel de babaçu e da soja	55
5.2.2	Caracterização físico-química das amostras da glicerina de babaçu e da soja ...	56
5.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de glicerina de babaçu e da soja	57
5.2.4	Análise térmica das amostras de glicerina de babaçu e da soja.....	57
5.2.5	Cromatografia Gasosa com espectrometria de Massas	58
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDS) dos adsorventes carvão ativado e talco comercial.....	59
5.3	Síntese dos Líquidos Iônicos	59
5.3.1	p-toluenosulfonato de piridínio	59
5.3.2	Diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico.....	60
5.3.3	p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio	60
5.3.4	Formiato de morfolínio.....	60
5.4	Caracterização dos Líquidos Iônicos	61

5.4.1	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	61
5.4.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	61
5.4.3	Análises Termogravimétricas (TG/DTG).....	61
5.5	Eterificação da Glicerina com aquecimento convencional.....	62
5.5.1	Reações testes de eterificação da glicerina pura utilizando aquecimento convencional.....	62
5.5.2	Planejamento fatorial da eterificação da glicerina com álcool benzílico utilizando aquecimento convencional	63
5.5.3	Eterificação do glicerina de babaçu e da soja com álcool benzílico utilizando aquecimento convencional	64
5.6	Eterificação da Glicerina assistida por Micro-ondas	65
5.6.1	Reações testes de eterificação da glicerina pura utilizando energia de micro-ondas	65
5.6.2	Planejamento fatorial da eterificação da glicerina com álcool benzílico com utilização de energia de midro-ondas	67
5.6.3	Eterificação do glicerina de babaçu e de soja com álcool benzílico com utilização de energia de midro-ondas	68
5.7	Cálculo para Conversão da Glicerina e Seletividade dos éteres de glicerina	68
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
6.1	Obtenção da Glicerina do Biodiesel de Babaçu e da Soja.....	71
6.2	Tratamento e Purificação da glicerina do biodiesel de babaçu e soja.....	72
6.2.1	Caracterização Físico-Química do Glicerina de Babaçu e da Soja	80
6.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de glicerina de babaçu e da soja	81
6.2.3	Análise térmica das amostras de glicerina de babaçu e da soja.....	84
6.3	Síntese e Caracterização dos Líquidos Iônicos.....	89
6.3.1	Líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio [Py ⁺][p-TSA ⁻].....	89
6.3.2	Líquido iônico 4-aminotolueno-3-sulfônico [ATS ⁺][H ₂ PO ₄ ⁻].....	94
6.3.3	Líquido iônico p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridíneo [TPy ⁺][p-TSA ⁻] .	99
6.3.4	Líquido iônico formiato de morfolíneo [Morf ⁺][HCOO ⁻].....	100
6.4	Método para determinação de éteres de glicerina.....	102
6.4.1	Análise qualitativa dos éteres de glicerina usando CG-EM	102
6.4.2	Curvas analíticas utilizando CG-DIC	103
6.5	Eterificação da Glicerina com aquecimento convencional.....	107
6.5.1	Reações testes de eterificação da glicerina pura.....	107
6.5.2	Planejamento fatorial da eterificação da glicerina pura com LI [Py ⁺][p-TSA ⁻] utilizando aquecimento convencional	107
6.5.3	Eterificação da glicerina de babaçu e da soja com LI [Py ⁺][p-TSA ⁻] utilizando aquecimento convencional	112
6.6	Eterificação da Glicerina Assistida Por Micro-ondas.....	115

6.6.1	Planejamento fatorial 2^3 da eterificação da glicerina pura com LI [Py ⁺][p-TSA ⁻] utilizando energia de micro-ondas.....	115
6.6.2	Planejamento composto central da eterificação da glicerina pura com LI [Py ⁺][p-TSA ⁻] utilizando energia de micro-ondas.....	120
6.6.3	Eterificação da glicerina de babaçu com LI [Py ⁺][p-TSA ⁻] utilizando energia de micro-ondas	125
7	CONCLUSÃO.....	133
	REFERÊNCIAS	136
	ANEXOS	144

INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

O Governo Federal através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) determinou a obrigatoriedade da adição de 2% (B2) do biodiesel ao diesel comum em 2008, aumentando gradativamente o percentual durante os anos seguintes e atingindo 10% (B10) em março de 2018. A crescente produção industrial de biodiesel contribui para um elevado volume da glicerina, seu subproduto, que teve aumento de 32,3%, no período de 2010 a 2017, na produção da glicerina no Brasil, alcançando 379.303 m³ no ano de 2017 (ANP, 2018).

O aumento do percentual de 10% (B10) de biodiesel ao diesel, em março deste ano (ANP, 2018) gera oportunidades para o agronegócio brasileiro, considerando que a produção do biodiesel ocorre principalmente a partir de oleaginosas, como a soja, devido se tratar de um combustível renovável, no qual favorece a redução de poluentes atmosféricos no ambiente, além do Brasil ter grandes chances de reduzir a importação de óleo diesel, segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2018).

Por outro lado, se o excedente da glicerina proveniente da produção de biodiesel não tiver um destino ou aplicação viável, poderá se transformar em um resíduo indesejável e complicador para o meio ambiente.

A glicerina de pureza comercial possui diversas aplicações nas indústrias de cosméticos, de limpezas e perfumarias, mas o mercado da glicerina, consome cerca de 30 mil toneladas do produto por ano, segundo Duarte Filho (2016), quantidade muito inferior ao volume produzido pelas usinas de biodiesel, acarretando em preços baixos e desvalorização da glicerina. Portanto se faz necessário o aproveitamento deste resíduo industrial, onde implica na valorização de toda a cadeia produtiva.

Há um grande interesse por parte dos pesquisadores em buscar alternativas viáveis e ambientalmente atrativas para converter este resíduo do biodiesel em novos produtos. Uma das possibilidades seria a conversão da glicerina em compostos oxigenados, como éteres, que atuariam como aditivos para combustível, no qual consiste em uma substância química que ajuda na limpeza do carburador, válvula de admissão e injetor de combustível, além de evitar a combustão incompleta (RIBEIRO, 2007).

A esterificação da glicerina é uma reação muito atrativa, no sentido que transforma a glicerina em compostos oxigenados (NOUREDDINI, 2001), favorecendo o aumento das octanas na gasolina e a qualidade da combustão, reduzindo a emissão de monóxido de carbono (RIBEIRO, 2007).

Alguns pesquisadores tem testado a atividade catalítica em reações de Eterificação da glicerina usando resinas de troca iônica Amberlyst e zeólitas, porém neste trabalho será utilizado líquidos iônicos, que são sais formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos e/ou inorgânicos (WELTON, 1999), com alta estabilidade térmica e química, não inflamabilidade, insignificante pressão de vapor, além da variedade de possibilidades de modificação usando vários cátions ou ânions (SAHINER e YASAR, 2017).

Por meio de levantamento bibliográfico, verificou-se que o tempo reacional para conversão em éteres de glicerina ocorre nos tempos de 4, 8 e até 24 horas de reação, na grande maioria dos casos através de aquecimento convencional, portanto neste trabalho as reações de eterificação terão como foco principal a redução desse tempo utilizando para conversão da glicerina a energia de micro-ondas, pois o uso dessa tecnologia em sínteses orgânicas reduz o tempo de reação e produz reações mais limpas com menor quantidade de produtos secundários (SEDDON, 1997).

Além disso a glicerina possui perda de tangente de 0,651, na frequência de micro-ondas padrão de 2,45 GHz (CINTAS et al., 2014), tornando-se favorável ao aquecimento por radiação micro-ondas, uma característica de moléculas que possuem elevado momento dipolo (GUO et al., 2011).

A maior quantidade de extração vegetal de amêndoas de babaçu no Brasil concentra-se no estado do Maranhão, com predominância nos municípios de Vargem Grande, Pedreira e Porção de Pedras. A soja no Maranhão corresponde a um percentual aproximado de 1,29 % do total do Brasil, predominante no município de Balsas, sendo a produção agrícola da soja no país tem predominância no estado do Mato Grosso (SIDRA, 2018).

Este trabalho apresenta uma metodologia para tratamento e purificação da glicerina proveniente da síntese do biodiesel de babaçu e da soja, para efeito de comparação, pois a soja é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil (BIODIESELBR, 2016) e a extração do óleo de babaçu mais abundante no Maranhão, sendo uma promissora oleaginosa, com estudos comprovados sobre a importância de suas propriedades físico-química como os valores para o óleo de babaçu refinado, como índice de acidez (<0,3% de ácido oleico), índice de peróxido (< 10 mEq/Kg) e índice de iodo (10-18 g I₂ /100g), estando de acordo com os valores estabelecidos pela ANVISA (2017).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a produção de bioéteres através de reações de eterificação, inicialmente utilizando a glicerina de pureza comercial, fazendo-se uso de planejamento experimental com superfície de resposta, a fim otimizar as condições reacionais e então utilizá-las na produção de um bioproduto a partir da glicerina do biodiesel de babaçu sob ação de catalisadores líquidos iônicos (sintetizados e caracterizados),

através de aquecimento convencional e energia de micro-ondas, transformando dessa forma a glicerina residual em aditivo oxigenado, um bioproduto valioso para indústria de biocombustíveis.

REFERENCIAL TEÓRICO



2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 GLICERINA

O termo glicerol aplica-se apenas ao composto químico puro propano-1,2,3-triol, cuja fórmula molecular é $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$, enquanto o termo glicerina refere-se aos produtos comerciais purificados contendo normalmente $\geq 95\%$ de glicerol (MORRISON et al., 2000).

O glicerol, glicerina, 1,2,3-trihidroxiopropano ou propano-1,2,3-triol (nomenclatura IUPAC) (PUBCHEM, 2017) é um composto oxigenado, polar, um poliálcool muito solúvel em água (LOPES *et al.*, 2014), um líquido higroscópico claro e viscoso à temperatura ambiente (MORRISON et al., 2000).

O químico sueco Carl Wilhelm Scheele identificou a glicerina em 1779 e a denominou como “*o doce princípio das gorduras*” por estar presente em todos os óleos e gorduras naturais (PAGLIARO; ROSSI, 2008) e em 1811, o químico francês Chevrel definiu o líquido doce por glicerina, além de fórmulas químicas da glicerina em óleo vegetal e gordura animal (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JUNIOR, 2013).

A glicerina é um líquido incolor à castanho, viscoso e higroscópico, inodoro, miscível em água, etanol, ligeiramente solúvel em éter etílico, insolúvel em benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e éter de petróleo. A glicerina pura não oxida sob condições normais, mas decompõe-se por aquecimento em composto tóxico, denominado acroleína (PUBCHEM, 2017).

Quanto às propriedades químicas da glicerina, os dois grupos hidroxilas primários da extremidade são ligeiramente mais reativos do que o grupo hidroxila secundário. (CHRISTOPH et al., 2006). Na fase aquosa, o glicerol é estabilizado por uma combinação de ligações de hidrogênio intramoleculares e solvatação intermolecular dos grupos hidroxilas (PAGLIARO; ROSSI, 2008).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas da glicerina notando-se características similares da glicerina segundo Pubchem (2017) e Pagliaro e Rossi (2008).

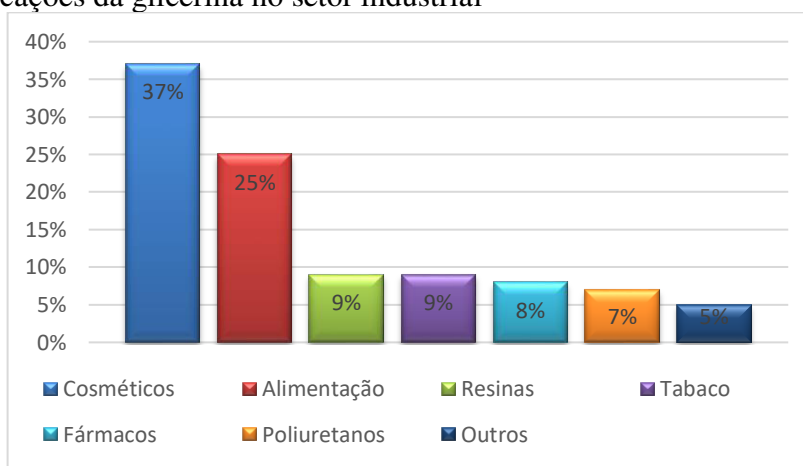
Tabela 1 - Propriedades físicas da glicerina

PROPRIEDADES	PUBCHEM (2017)	(PAGLIARO; ROSSI, 2008)
Fórmula molecular	$C_3H_8O_3$	$C_3H_5(OH)_3$
Massa molar	92,094 g/mol	92,09382 g/mol
Ponto de ebulição	290°C	290°C
Ponto de fusão	18,1°C	18,2°C
Ponto de fulgor	177°C	160°C
Densidade	1,2613g/cm ³	1,261 g/cm ³
Pressão de vapor	$1,68 \cdot 10^{-4}$ mmHg a 25°C	<1 mm Hg a 50°C
Viscosidade	954 centipoises a 25°C	1,5 Pa.s a 20°C

Fonte: Elaborada pela autora

Devido à combinação de propriedades químicas e físicas, a glicerina é usada em uma grande variedade de aplicações. A glicerina pura tem uso na indústria de cosméticos, alimentos, resinas, tabaco, produtos farmacêuticos, poliuretano, dentre outros (Figura 1) (BAGNATO et al., 2017).

Figura 1 - Aplicações da glicerina no setor industrial



Fonte: Adaptado de Bagnato et al. (2017)

Por outro lado, a glicerina bruta tem aplicações limitadas, devido à presença de impurezas, além do seu potencial como combustível ser baixo (TAN; AZIZ; AROUA, 2013). Segundo Pagliaro e Rossi (2008) a glicerina proveniente do biodiesel contém uma mistura de glicerol, metanol, água, sais inorgânicos (resíduo de catalisador), ácidos graxos livres, mono-, di- e triglicérides não reagidos, ésteres metílicos e uma variedade de outros materiais orgânicos em proporções variadas.

2.1.1 PRODUÇÃO DA GLICERINA NO BRASIL

A glicerina proveniente da produção de biodiesel, corresponde em média 10 Kg para cada 100 Kg de biodiesel e possui pureza de 50 a 55% (OOI; YONG; DZULKEFLY, 2001), devido a presença de sais, álcool, sabões, ácidos graxos, compostos oleosos e alcalinos (AMIN et al., 2010) não podendo ser aplicada em produtos farmacêuticos ou outros fins, que necessitam de um grau de pureza acima de 95%.

A Tabela 2 apresenta a produção de biodiesel (B100) no Brasil e a quantidade de glicerina gerada a partir dessa produção nos anos 2010 a 2017.

Tabela 2 - Produção de biodiesel (B100) e glicerina no Brasil nos anos 2010 a 2017

Ano	Produção de biodiesel (B100) e glicerina no Brasil (m ³)	
	Biodiesel (B100) (m ³)	Glicerina (m ³)
2010	2.386.399	256.884
2011	2.672.660	273.353
2012	2.717.483	274.683
2013	2.917.488	290.260
2014	3.419.938	311.827
2015	3.937.269	346.839
2016	3.801.339	341.911
2017	4.291.294	374.529

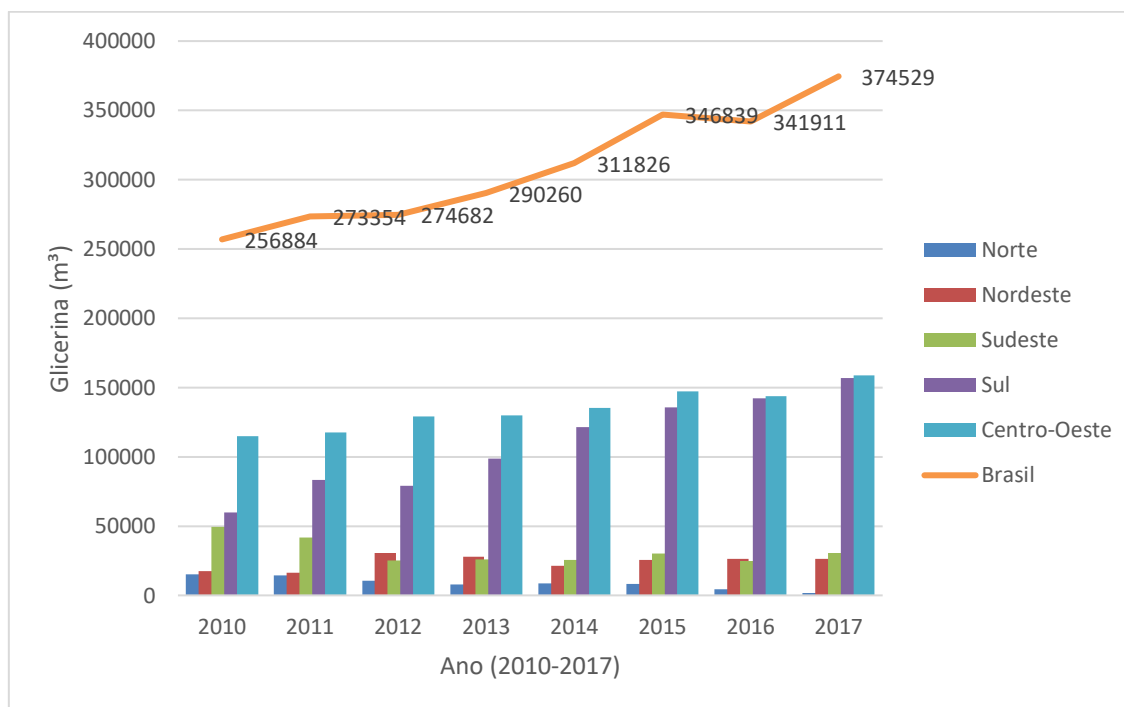
Fonte: ANP (2018)

Observa-se no decorrer dos anos um aumento progressivo da produção de glicerina (m³) devido milhões de toneladas de biodiesel (B100) produzidos no período de 2010 a 2017.

Em 2016 houve um decréscimo da produção de glicerina em 1,4% em relação a 2015, que produziu 346839 m³, conforme dados da ANP, devido à redução na atividade econômica do País, que atingiu o consumo de combustíveis, como o diesel B, no qual consiste na mistura de diesel mineral e biodiesel, usados no transporte de cargas (SNA, 2018).

A glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) voltou a subir em 2017, alcançando 374529 m³, portanto 8,7% a mais que no ano 2016.

A Figura 2 apresenta a produção de glicerina (m³) no período de 2010 a 2017 nas grandes regiões do Brasil, em consequência da obrigatoriedade do acréscimo de biodiesel ao óleo diesel, de 5% em 2010 a 8% em 2017 adotado em todo o território nacional, conforme Lei 13.263/2016 (ANP, 2017).

Figura 2 - Glicerina (m³) gerada da produção de biodiesel no Brasil entre 2010 e 2017

Fonte: Adaptado da ANP (2017)

A região Centro-Oeste lidera com a quantidade de glicerina gerada na produção de biodiesel, com 42,38% do total, seguido das regiões Sul (41,91%) em 2017, enquanto que a região Sudeste e Nordeste alternaram suas posições no decorrer dos anos, ressaltando que a Sudeste ficou com a geração de glicerina consideravelmente maior nos anos 2010 e 2011, diminuindo a diferença no decorrer dos anos em relação à região Nordeste, mas ainda com maior produção (8,21%) que a região Nordeste (7,07%), seguido da Norte (0,42%) no ano 2017.

A evolução da produção de biodiesel (B100) nos últimos anos resultou em uma queda significativa dos preços da glicerina refinada e bruta e a uma preocupação com a utilização deste produto com impurezas (SDRULA, 2010). A glicerina bruta proveniente do biodiesel, mesmo com uma pureza de 80%, não pode ser usada por refinadores oleoquímicos tradicionais, pois prejudicaria o equipamento de armazenamento e tubulação. Portanto antes deve ser refinada a um nível de pureza aceitável em refinarias, como glicerina refinada "de qualidade técnica" ou, mais convenientemente, refinada para grau USP (United States Pharmacopeia) ou glicerina bidestilada com certificado Kosher.

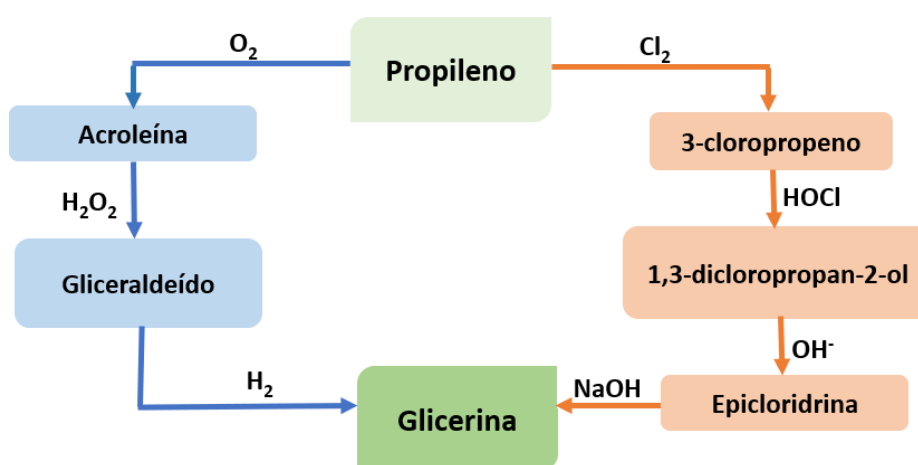
Em 2000 o preço da glicerina refinada (99,5% Kosher) de 4000 €/t reduziu para menos de € 450/t no início de 2010, tornando-se um produto de desperdício sem valor econômico, cujo único uso era combustível de conteúdo de baixa energia para incineração ou para alimentação de gado (CIRIMINNA et al, 2014). Em 2016 os preços da glicerina refinada no noroeste da Europa estavam 410 €/t, enquanto a bruta 150-175 €/t. Há um grande estoque

de glicerina no mercado internacional, em países como Argentina, Malásia e Indonésia, no qual os preços tiveram queda de 200 dólares por tonelada, ressaltando que na China, atualmente está em torno de 250-260 dólares por tonelada, com previsão maiores quedas nos preços (GREENEA, 2018).

2.1.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DA GLICERINA

A glicerina pode ser obtida através de reações de transesterificação por catálise ácida, básica e enzimática, por saponificação, por hidrólise (TAN; AZIZ; AROUA, 2013) e através da síntese de propileno, sendo representada na Figura 3 as duas rotas principais, que envolvem a utilização de O_2 e Cl_2 (SHUKLA; SRIVASTAVA, 2017).

Figura 3 - Produção de glicerina a partir do propileno



Fonte: Adaptado de Bagnato et al. (2017)

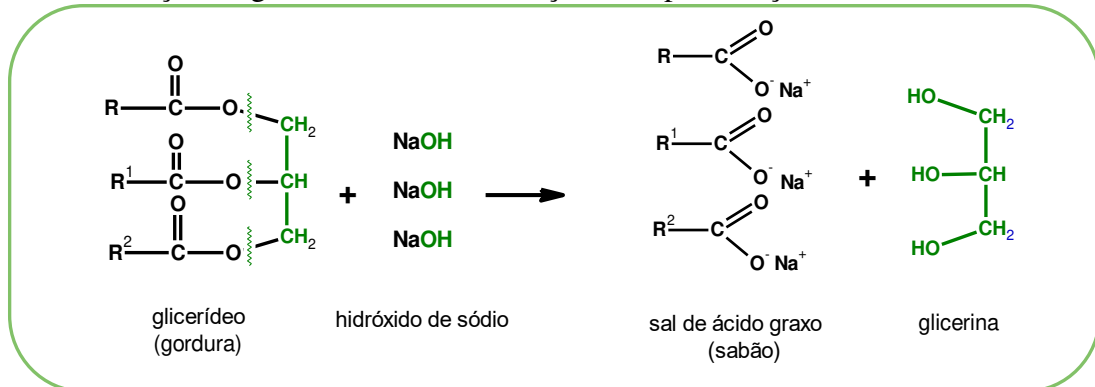
Segundo Morrison et al. (2000), o glicerol sintético foi desenvolvido no final da década de 1930, por Farben na Alemanha e pela Shell nos Estados Unidos, correspondendo a 10% da produção da glicerina, enquanto os 90% correspondem à produção da glicerina natural, obtida através de processos químicos a partir do óleo vegetal, gordura ou sebo animal (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JUNIOR, 2013).

2.1.2.1 Hidrólise básica e ácida

A reação de Saponificação é a hidrólise de óleos e gorduras em meio básico produzindo sabão, que são sais de ácidos graxos e glicerina (TAMALAMPUDI et al., 2008). Na reação de saponificação, apresentada na Figura 4, há uma quebra na ligação do éster e devido

a eletronegatividade do oxigênio, que atrai o cátion Na^+ do hidróxido de sódio, forma sal orgânico, enquanto que o ânion hidroxila se liga ao carbono positivo formando a glicerina.

Figura 4 - Produção de glicerina através da reação de saponificação

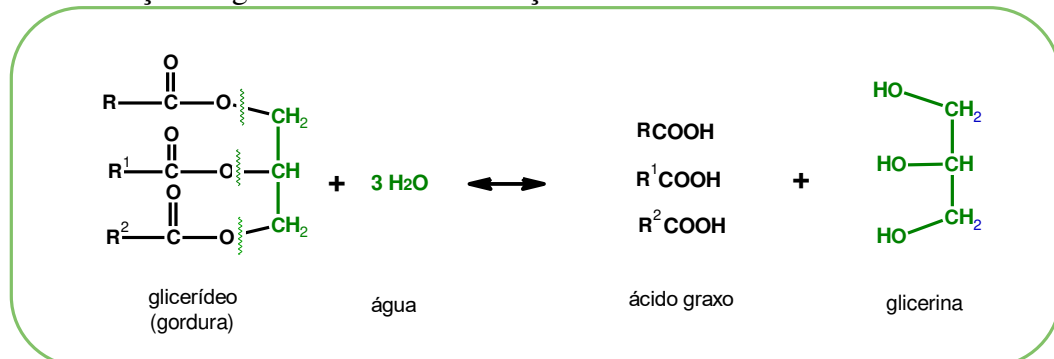


Fonte: Adaptado de Tan, Aziz e Aroua (2013)

Na reação de hidrólise ácida, a gordura ou óleo reage com a água para produzir ácidos graxos e glicerina, um sistema bifásico em que a glicerina consiste na fase inferior, mais densa, com impurezas como água e ácidos graxos livres (GREGG; GOODWIN, 2008).

A reação de hidrólise ácida pode ser representada pelo esquema, como mostrado na Figura 5, em que cada molécula de gordura ou óleo produzirá três mols de ácidos graxos e um mol de glicerina. A reação de hidrólise é semelhante à reação de saponificação, mas neste caso, a gordura ou óleo reage com a água para produzir um ácido graxo e glicerina (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

Figura 5 - Produção de glicerina através da reação de hidrólise

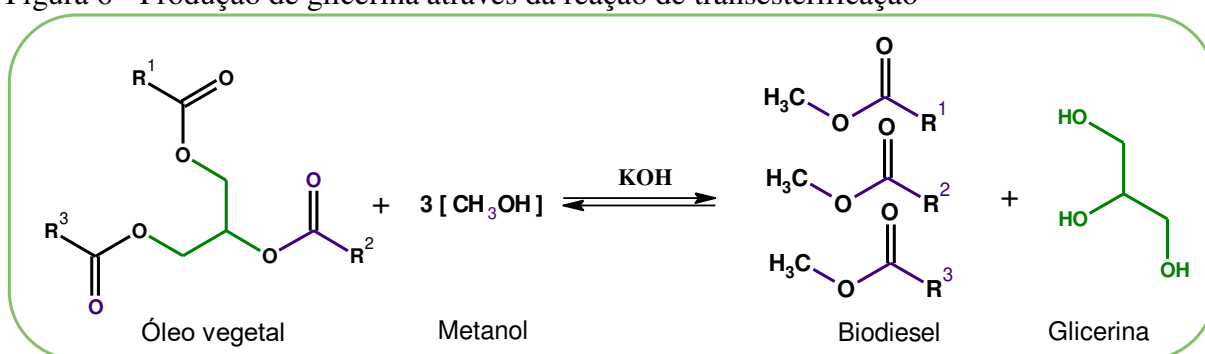


Fonte: Adaptado de Tan, Aziz e Aroua (2013)

2.1.2.2 Transesterificação

O biodiesel é produzido pela transesterificação, que é uma reação química no qual os triglicerídeos (óleos) ou gorduras reagem com álcool (metanol ou etanol) na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos para produzir ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina, como subproduto (WANG et al., 2009). Devido a diferença de polaridade e densidade a fase da glicerina é separada com facilidade do biodiesel. A Figura 6 representa a reação de transesterificação dos triglicerídeos dos óleos vegetais com metanol sob catálise básica para produção de biodiesel e glicerina.

Figura 6 - Produção de glicerina através da reação de transesterificação



Fonte: Elaborada pela autora

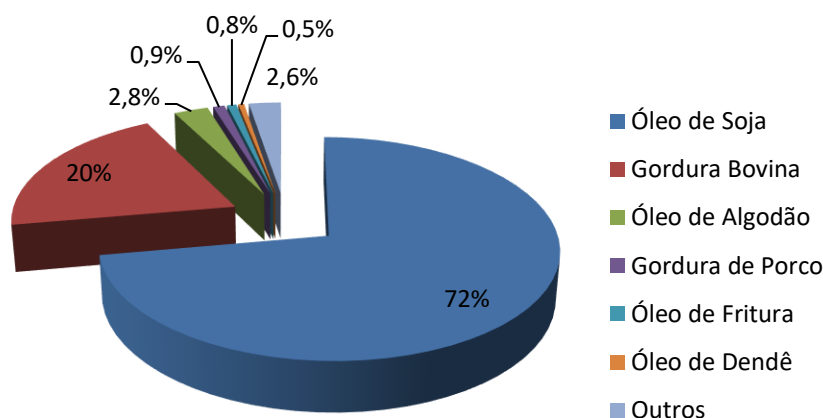
A glicerina proveniente das reações de transesterificação, saponificação ou hidrólise possui baixo teor de glicerol, que segundo Hájek e Skopal (2010) tem concentração geralmente entre 30 e 60%, dependendo do método de produção utilizado.

Essa baixa concentração é devido a presença de impurezas, portanto necessita que sejam aplicadas técnicas de purificação para remoção destas impurezas e então oferecer uma maior aplicabilidade para a glicerina produzida.

2.1.3 BABAÇU E SOJA COMO MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL E GLICERINA

As matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel e glicerina no Brasil através de reações de transesterificação são: soja, gordura bovina (sebo) e algodão (Figura 7), embora outras matérias-primas como gordura de porco, óleo de fritura, óleo de dendê e óleo de babaçu são utilizadas na produção de biodiesel, desde que atendam às especificações do regulamento técnico para produção de biocombustíveis (CRUZ; MENDONÇA; SILVA, 2016).

Figura 7 – Matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado de BIODIESELBR (2016)

A maior produção de biodiesel no Brasil é com a utilização do óleo da soja (*Glycine max L.*), cujo conteúdo de óleo é 18 a 20% (CAMARGOS, 2005), com predominância de ácidos graxos insaturados linoléico e oléico, enquanto o óleo de babaçu contém 60-65% (CAMARGOS, 2005), rico em ácidos graxos saturados, como láurico e mirístico.

O babaçu possui nome científico *Attalea speciosa Mart. ex Spreng*, de acordo com ficha técnica apresentada por Almeida Júnior et al. (2016) e outros nomes científicos identificados por outros autores como: *Orbignya martiana* (MACHADO, 2005) e *Orbignya phalerata Mart.* (SOUZA et al., 2011).

A palmeira do babaçu é de origem brasileira, predominante do Estado do Maranhão (93%), seguido do Piauí (6%) e menos de 1% nos Estados de Tocantins, Bahia, Ceará e Pará. (SIDRA, 2018). A quantidade produzida na extração vegetal de amêndoas do babaçu no Brasil no ano de 2016 foi 61390 toneladas, sendo 57191 toneladas no Estado do Maranhão, no qual as maiores quantidades produzidas na extração vegetal da amêndoa de babaçu são predominantes nos municípios Vargem Grande, Pedreira, Porção de Pedras e Bacabal (SIDRA, 2018).

Segundo Machado (2005) os frutos do babaçu são constituídos de epicarpo (15%), mesocarpo (20%), endocarpo (60%) e amêndoas (6%), onde está presente o óleo de babaçu rico em ácido láurico e apresenta boa estabilidade térmica e oxidativa (SANTOS, 2008).

Estudos realizados por Mouzinho (2007) com o óleo de babaçu para produção de biodiesel confirmaram a importância de suas propriedades físico-química como os valores de índice de acidez 0,26 mgKOH/g de óleo, índice de peróxido 6,50% e índice de iodo

12,40 g/100g de óleo, estando de acordo com os valores estabelecidos pela resolução ANP nº 45, referente às especificações do biodiesel.

As práticas agrícolas utilizadas nos cultivos de espécies são fundamentais em termos econômico e energético para o processo de produção de biodiesel. O Brasil possui grande extensão territorial e diversidade climática favorecendo cultivo de plantas oleaginosas para produção de biodiesel no país, como pode-se citar algodão, amendoim, babaçu, canola, coco, dendê, girassol, mamona e soja (SILVA; FREITAS, 2008).

A Tabela 3 lista características das oleaginosas babaçu e soja e seu potencial produtivo no Brasil.

Tabela 3 - Características das oleaginosas babaçu e soja no Brasil

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de coleta/ano	Rendimento (t óleo há⁻¹)	Maior produtor	Ácidos graxos majoritários
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3	Maranhão	Ácido láurico (C12:0)
Soja	Grão	18	3	0,2 – 0,4	Mato Grosso	Ácido linoléico (C18:2)

Fonte: Adaptado de Silva e Freitas (2008)

O estudo de técnicas para eliminação de impurezas da glicerina proveniente da reação de transesterificação de oleaginosas, em especial dos óleos de babaçu e soja, como tratamentos físicos e químicos são necessários, pois proporcionam um aumento da pureza do glicerol, contribuindo para transformação desta glicerina residual em um produto de alto valor agregado.

2.1.4 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA OBTIDA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A glicerina bruta é inadequada para ser utilizada como matéria-prima para novas aplicações, além de causar problemas para planta de biodiesel (TAN; AZIZ; AROUA, 2013), diante deste fato, se faz necessária a purificação da glicerina bruta a fim de obter uma pureza adequada para futuras aplicações. Vários pesquisadores têm realizado estudos sobre diferentes métodos para purificar a glicerina bruta, como: destilação, filtração, tratamento químico, adsorção com uso de carvão ativado, utilização de resina de troca iônica, extração, decantação e cristalização (KAMM e HÖFER, 2011).

Para obtenção de uma purificação eficaz é necessário a realização de mais de um método, que segundo Kamm e Höfer (2011) a recuperação do álcool através da destilação,

assim como a remoção dos sais utilizando resinas de troca iônica e adsorção com carvão ativado é uma combinação de métodos ideal para uma purificação da glicerina.

Manosak e colaboradores (2011) utilizaram, para purificar a glicerina bruta obtida do biodiesel produzido com óleo usado, processos de acidificação, extração com solvente polar e adsorção com carvão ativado. A acidificação foi realizada com ácido fosfórico (H_3PO_4) até pH 2,5, seguido de extração com solvente propanol e adsorção com carvão ativado comercial para eliminação da cor, obtendo uma pureza 95,74% em peso do glicerol (MANOSAK; LIMPATTAYANATE; HUNSOM, 2011).

Ferreira (2009) realizou estudos sobre pré-purificação da glicerina bruta, oriunda do biodiesel de algodão foram realizados utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 4,0, obtendo separação de fases de ácidos graxos e glicerina, seguido de neutralização com hidróxido de sódio (NaOH) e salting-out na razão molar álcool:glicerina (2:1) e evaporação do álcool. Na purificação foram utilizadas resinas catiônicas forte C-160 e aniônicas fracas A-133, além de uma resina mista para deionizar água, depois a amostra passou por carvão ativado para remover pigmentos, odor e metais.

Rocha (2009) utilizou o ácido clorídrico (HCl) no tratamento da glicerina proveniente do biodiesel produzido com óleos usados e neutralizou a mistura com hidróxido de sódio (NaOH) obtendo uma glicerina com coloração mel translúcido. Para valorização desta glicerina, fez reações de esterificação do glicerol com ácido acético na presença de Amberlyst-36 obtendo conversão de 63,4% e reações da glicerina com ácido oléico e ácido p-tolueno sulfônico (APTS) resultando em 54,3% de conversão.

Hájek e Skopal (2010) realizou procedimentos no tratamento da glicerina com os ácidos fosfórico, sulfúrico, clorídrico e acético até pH 3 - 4, seguido de saponificação de ésteres por produtos alcalinos e neutralização, destacando entre os ácidos utilizados, o ácido fosfórico, no qual foi obtido 84% de concentração de glicerol. A fase superior da separação de fases após tratamento foi analisada e constatada que possuía 95% de ácidos graxos livres e uma pequena quantidade de ésteres, enquanto a fase inferior compreendida por fosfato de potássio possui grande vantagem, pois pode ser utilizada como fertilizante.

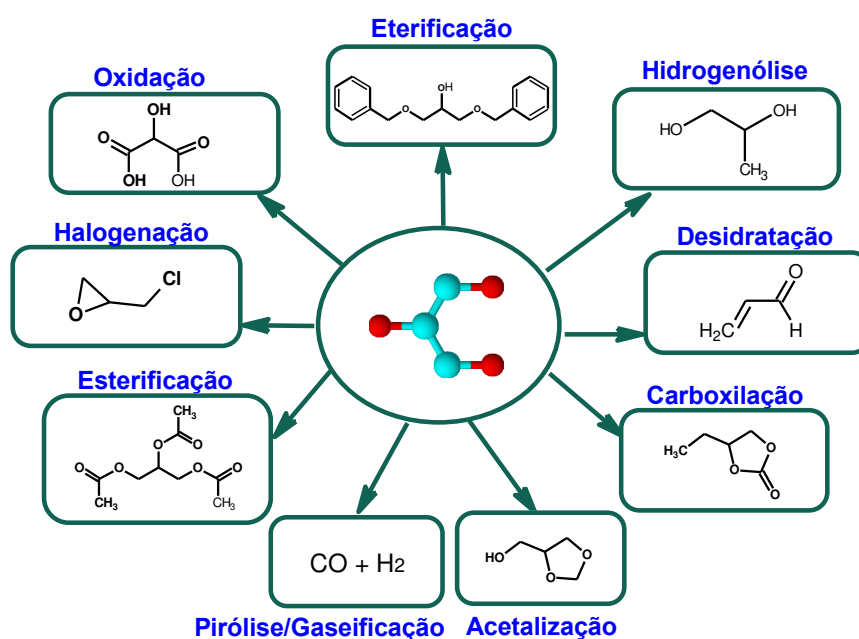
2.1.5 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA

A glicerina para ser transformada em aditivo deve passar por transformações químicas, já que não pode ser adicionada de forma direta ao combustível devido sua natureza de decomposição e polimerização, que causariam problemas no motor a altas temperaturas.

Portanto, algumas rotas para sua conversão se fazem necessárias (RAHMAT, ABDULLAH e MOHAMED, 2010).

A conversão da glicerina, obtida na produção do biodiesel, em produtos químicos de maior valor agregado é de suma importância industrial e possibilita abrir novos mercados na produção de éteres, polímeros, e outros compostos finos. A glicerina tem estrutura e propriedades, que podem ser adaptadas por várias rotas diferentes de reações químicas, como hidrogenólise, desidratação, carboxilação, acetalização, pirólise, gaseificação, esterificação, halogenação, oxidação e eterificação, conforme apresentado na Figura 8, combinados com um catalisador, que seja eficiente na ativação para transformação deste triol (ZHOU et al., 2008).

Figura 8 - Conversões da glicerina por diferentes reações químicas



Fonte: Elaborada pela autora

Por meio da hidrogenólise seletiva do glicerol na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio podem ser obtidos os compostos 1,2-propanodiol (propilenoglicol) e 1,3-propanodiol (etileno glicol), ressaltando que o propilenoglicol é usado para resinas de poliéster, detergentes líquidos, produtos farmacêuticos, cosméticos, humectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, cuidados pessoais, tintas e alimentos para animais (KIM et al., 2012).

A desidratação catalítica do glicerol produz a acroleína, um intermediário químico importante e versátil para a produção de ésteres de ácido acrílico, polímeros ou detergentes (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

A partir da carboxilação do glicerol obtém-se um composto cíclico constituído dos grupos carbonato e hidroxila, resultando no produto carbonato de glicerol, no qual tem grande aplicação na indústria química como monômeros de poliuretanos, como solvente na indústria de cosméticos e no setor farmacêutico (VELUTURLA et al., 2016).

O processo de pirólise produz combustíveis líquidos a baixas temperaturas e produtos gasosos a altas temperaturas. A gaseificação é um processo relacionado à pirólise, mas a maior diferença entre ambos os processos é que a gaseificação é conduzida na presença de oxigênio, sob a forma de ar ou vapor, tendo como principais produtos o monóxido de carbono, gás hidrogênio, etileno e metano (WANG et al., 2008).

A esterificação seletiva do glicerol origina monoglicérides e ésteres de poliglicerol, que consistem em uma parte da cadeia hidrofílica e outra hidrofóbica, atribuindo características de detergente, portanto os monoglicérides e os seus derivados têm muitas aplicações como emulsionantes nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (KONG; AROUA; DAUD, 2016).

A partir da oxidação dos grupos hidroxilas da molécula do glicerol podem ser obtidos importantes produtos químicos. A oxidação dos grupos hidroxílicos primários produz ácido glicérico e ácido tartrônico, ambos são compostos comercialmente úteis, enquanto a oxidação do grupo hidroxila secundário produz o composto diidroxiacetona, e das três hidroxilas proporciona o ácido mesoxálico, altamente funcionalizado (PAGLIARO et al., 2007).

Outro processo importante de transformação da glicerina é por meio da reação de eterificação com álcoois ou alcenos em compostos oxigenados, entre eles os éteres terc-butílicos, que têm potencial para serem utilizados como aditivos na gasolina e oferecem uma alternativa aos oxigenados como o éter de metil terc-butílico (MTBE) e éter terc-butílico de etila (ETBE), que atualmente são adicionados aos combustíveis (ZHOU et al., 2008).

2.2 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA

Os éteres de glicerina podem ser utilizados como aditivos aos combustíveis biodiesel e derivados de petróleo, melhorando suas propriedades de combustão e reduzindo o impacto ambiental dos combustíveis fósseis (KESLING JR; KARAS; LIOTTA JR, 1994). Os éteres de glicerina obtidos com o uso do etanol têm grande potencial de aplicação em mistura com combustíveis, já que são formados a partir de matérias-primas renováveis, além de que os compostos produzidos pela eterificação do glicerol possuem menor viscosidade e são menos polares em comparação ao glicerol (MOTA et al., 2009).

Em geral, os processos de conversão da glicerina em éteres são realizados na presença de catalisadores ácidos homogêneos e aquecimento por condução térmica com tempos de reação prolongados. O catalisador homogêneo ácido p-tolueno sulfônico ($\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), por ser um ácido orgânico forte foi utilizado em processos de conversão da glicerina produzindo mono-terc-butilglicerol (MTBG), di-terc-butilglicerol (DTBG) e tri-terc-butilglicerol (TTBG) (KLEPÁČOVÁ et al., 2007).

Por meio da Classificação Internacional de Patentes (IPC) foi verificado que os resultados de depósitos de patentes na base de dados do Derwent relacionadas a produção de éteres de glicerol classificam-se, na sua maioria na Seção C (Química), Classe C07 (Química Orgânica), Subclasse C07C (Compostos Acíclicos ou Carboxílicos) e nos códigos C07C-41 (preparação de éteres) e C07C-043 (éteres), não havendo depósitos quando relacionado os termos glicerol e líquido iônico (MENDONÇA et al., 2017).

Portanto há uma necessidade de desenvolver estudos com a utilização de catalisadores líquidos iônicos para transformar a glicerina em aditivos para combustíveis, uma possibilidade de descoberta de novos produtos para aproveitamento deste resíduo industrial

2.2.1 ROTAS DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA COM ÁLCOOIS

Jaworski et al. (2015) fez estudos da eterificação do glicerol com álcool benzílico com diferentes catalisadores ácidos heterogêneos à base de zircônia, com o objetivo de produzir éteres de glicerol. As condições reacionais foram em diferentes temperaturas ($120\text{-}140^\circ\text{C}$), usando 25 g / kg de catalisador em relação à massa inicial total de reagentes e razões de massa inicial dos reagentes álcool:glicerina variando de 1:1 e 2:1 durante 6 horas de reação sob fluxo de gás nitrogênio (N_2) para evitar a oxidação de glicerol e para remover a água formada a partir da reação. O aumento da temperatura de 120°C para 140°C aumentou a conversão do glicerol e seletividade para o éter benzílico.

Silva e colaboradores (2009) fizeram estudos da eterificação do glicerol com álcool benzílico utilizando catalisadores zeólitas, resina ácida Amberlyst-35, argila K-10, ácido p-tolueno sulfônico e ácido níobico, obtendo monoéteres de glicerol na presença de zeólitas e Amberlyst-35, pois foram os catalisadores que apresentaram maior acidez, embora não havendo produção de di e tri-éteres benzílicos de glicerol.

Gonzalez-Arellano et al. (2015) realizou estudos da eterificação do glicerol com álcool benzílico utilizando 25 mg de zeólitas a 120°C por 8 horas de reação, obtendo como produtos principais os éteres 3-benzyloxy-1,2- propanodiol (mono-éter-benzil-glicerol) e 1,3-

dibenzoyloxi-2-propanol (di-éter-benzil-glycerol) e éter dibenzílico (DBz), sendo obtido 62% de conversão e 84% de seletividade para o monoéter.

Estudos sobre a influência de diferentes catalisadores heterogêneos ácidos foram realizados em reações de esterificação do glicerol com álcool benzílico, sendo utilizado razões molares dos reagentes álcool benzílico:glicerol (3:1 e 1:3), temperaturas 80-100°C, concentrações de catalisadores 3,45 - 14,4% em peso, obtendo maior conversão do glicerol com uso de resinas de troca iônica Amberlyst-15, sendo observado que a seletividade do monoéter diminuiu quando houve produção de diéteres e que a produção de éter dibenzílico foi maior quando o álcool benzílico foi o reagente majoritário, portanto a proporção de reagentes 1:1 foi a mais favorável baseado na conversão do glicerol e seletividade de subproduto (PICO et al., 2013).

A conversão do glicerol, quando foi utilizado glicerol de soja não purificado, diminuiu consideravelmente, devido à desativação do catalisador com os grupos hidroxilas, então os grupos hidroxilas e cátions metálicos foram neutralizados, em seguida adicionado ácido sulfúrico e resina de troca iônica Amberlyst 15, então realizado reação com 4,6% de catalisador obtendo resultado semelhantes aos obtidos com glicerol puro. Portanto temperaturas mais altas levam a maior seletividade de reagentes, bem como uma maior produção do diéter, assim como o aumento da concentração de catalisador produz uma alta conversão de reagentes e formação de produtos desejados (PICO et al., 2013).

Reações de esterificação da glicerina com álcool terc-butílico foram estudadas com a utilização de um forno de micro-ondas doméstico, adaptado para reações químicas, com utilização de catalisadores de nióbia suportado com alumina, no qual não apresentou atividade catalítica, sendo então aplicando técnicas quimiométricas na otimização da terc-butilação da glicerina catalisada por ácido sulfúrico, observando seletividade para di e tri-éteres, com quantidades superiores de catalisador e maiores tempos de reação (CAVALCANTE, 2011).

Reações de esterificação do glicerol com álcool tert-butílico (TBA) usando catalisador ácido Amberlyst-15 foram otimizados através de algoritmo, com peso total dos produtos de éteres mono-butíloxi de glicerol (MTBG) e éteres di-butíloxi de glicerol (DTBG), utilizando como variáveis de controle a temperatura (60-100°C), a quantidade de catalisador (2 a 10% em peso) e proporções diferentes de solvente hexano (0-30%) e como condições fixas o tipo de catalisador, razão molar álcool:glicerina (4:1) em 8 horas de reação, realizadas em reator com agitação (CHANG e CHEN, 2011).

O desempenho catalítico de catalisadores à base de resina e zeólitas foram avaliados em relação à esterificação do glicerol com álcool butílico terciário, mostrando que os catalisadores à base de resina exibiram conversões mais elevadas e seletividades de éteres a

uma temperatura de 75° C, comparados com catalisadores baseados em zeólitas (90 a 110 ° C). O catalisador de zeólita Nano-beta (N-BEA) apresentou 95% de conversão de glicerol com 45% e 54% de seletividade para éteres di e tri-tercbutil, respectivamente, que são compostos oxigenados utilizados como aditivos para combustíveis diesel, ressaltando que a produção preferencial seria para o di-tercbutil, pois são obtidos compostos oxigenados de alta qualidade com menos consumo de álcool terc-butílico (VISWANADHAM; SAXENA, 2013).

Em estudos realizados por Gonçalves et al. (2015) foram utilizados como precursores para obtenção de catalisadores à base de carbono, resíduos de glicerina, de grãos de café e tereftalato de polietileno (PET), que foram tratados quimicamente com ácido sulfúrico, contendo cerca de 20% de SO₃ para transformar o glicerol bruto do biodiesel em compostos de valor agregado através da eterificação do glicerol. Os catalisadores a base de glicerina residual de biodiesel foram preparados por síntese hidrotérmica usando uma mistura de glicerina e ácido sulfúrico (96%) a uma proporção de massa de 1: 3 a 150°C por 2 horas, promovendo 79% de conversão de glicerol após 8 horas de reação, sendo seletivos para produção de mono-éter tercbutil glicerol (68%), di-éter tercbutil glicerol (25%) e tri-éter tercbutil glicerol (7%).

As reações na presença de catalisadores a partir de PET apresentaram grande quantidade de grupos de enxofre, o que pode explicar a conversão do glicerol de 80% após 8 horas e seletividade para o mono-éter tercbutil glicerol (3-terc-butoxi-1,2-Propanodiol) de 70%. Os catalisadores preparados a partir de grãos de café seco atingiram o equilíbrio após cerca de 4 horas de reação, com rendimento de 43% para o mono-éter tercbutil glicerol, logo todos os carbonos ácidos preparados apresentaram atividade catalítica para a eterificação de glicerol (GONCALVES et al., 2015).

Veiga e colaboradores (2017) avaliaram o desempenho catalítico de zeólitas USY, HZSM-5 e H-beta em reações de eterificação do glicerol com o álcoois terc-butílico e etílico obtendo conversões de 75% com álcool terc butílico e 81% com álcool etílico com seletividade para éteres mono- e di- substituídos. As reações ocorreram em reator Parr a 90°C, na razão molar álcool:glicerol (4:1), concentração do catalisador 7,6% por 4 horas, no entanto com o uso do álcool etílico a temperatura foi 200°C, razão molar álcool:glicerol (9:1), quantidade de catalisador 3,5% em 6 horas de reação (VEIGA et al., 2017).

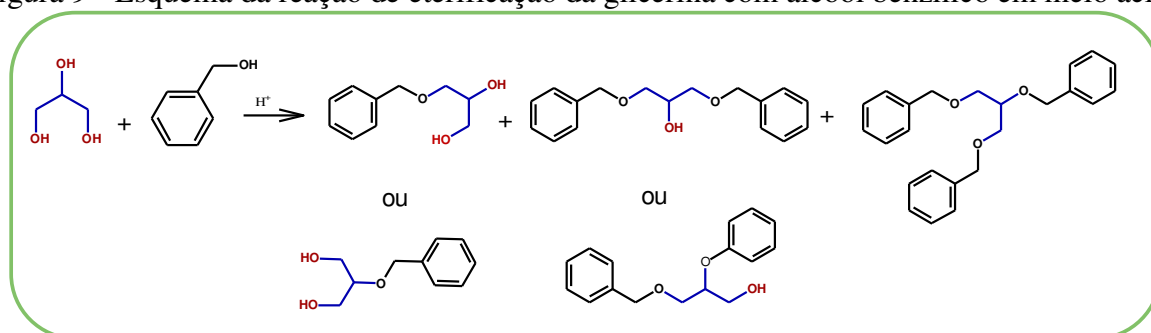
Reações de eterificação de glicerol com isoamilenos e misturas de glicerol / isoamilenos / álcool terc-amílico foram estudadas utilizando catalisadores ácidos de resinas de troca iônica. As reações foram realizadas em reator de aço inoxidável em temperaturas entre 25 a 75°C e tempo de reação de 1 a 24 horas, utilizando 10% de catalisador em relação ao glicerol. A otimização de misturas de glicerol com álcool terc amílico resultaram em 51% de conversão

do glicerol a 40°C em 24 horas de reação, enquanto utilizando a proporção 1:1:3 da mistura glicerol:isoamílico:terc-butílico obtiveram conversões de 69% em 24 horas de reação (IZQUIERDO et al., 2017).

Através do levantamento bibliográfico realizado, verifica-se que as reações de eterificação da glicerina tem sido bastante estudada nos últimos anos com a utilização de alguns álcoois como: terc-butílico, terc-amílico, benzílico, metílico, etílico, pentanol e alílico utilizando catálise ácida homogênea ou heterogênea, como resinas, zeólitas, heteropoliácidos e carbono sulfatado. As pesquisas baseiam-se no estudo da temperatura, razão álcool/glicerol e quantidade de catalisador utilizados nas reações, sendo que boa parte dos artigos descrevem a produção de catalisadores para tal conversão, embora as resinas de troca iônica comerciais (Amberlyst 15 e 35) tem apresentado atividade catalítica com boa seletividade em muitas reações de eterificação do glicerol, que segundo KLEPÁČOVÁ et al. (2007) é devido ao fato de possuir estrutura macro reticulada, grande diâmetro de poros e utilizados de forma seca, a fim de evitar que a água proveniente do catalisador ou gerada na própria reação, podendo ocasionar uma hidrólise e deslocamento de equilíbrio para o lado dos reagentes, diminuindo assim a seletividade dos éteres

Grande parte das pesquisas descrevem a alquilação de uma ou duas hidroxilas e em menor quantidade das três hidroxilas do glicerol, para conversão em aditivos oxigenados para combustíveis, sendo que os possíveis produtos obtidos da eterificação do glicerol são dois isômeros de posição para mono e diéter de glicerol e um triéter, quando acontece a substituição nas três hidroxilas do glicerol, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema da reação de eterificação da glicerina com álcool benzílico em meio ácido



Fonte: Adaptado de Kubota et al. (2014)

2.2.2 ÉTER DE GLICERINA COMO ADITIVOS PARA COMBUSTÍVEIS

Pesquisas sobre rotas químicas à base de glicerol para produção de aditivos tem sido desenvolvida por estudiosos no intuito do aproveitamento do excesso de glicerina gerada na produção de biodiesel, que pode comprometer o mercado econômico das indústrias de biodiesel. Uma descoberta atrativa seria um aditivo de combustível inovador, que contribuiria positivamente para produção, além de aumentar a receita das indústrias de biocombustíveis e produção de um bioaditivo de alta qualidade que auxiliaria na eficiência do motor (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010).

Éter de glicerina são compostos oxigenados, que poderiam melhorar a qualidade da combustão, aumentando a taxa de octano, reduzindo tanto a emissão de partículas como produção de monóxido de carbono (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010).

Os grupos funcionais álcool, éter e éster são os aditivos oxigenados mais utilizados, embora os álcoois metanol, etanol, propanol e butanol possam ser utilizados em combustíveis, apenas o metanol e etanol são amplamente disponíveis e tecnicamente econômico para serem utilizados em motor de combustão interna (DEMIRBAS, 2008).

O etanol, denominado bioetanol produzido a partir da fermentação e hidrólise de matérias-primas renováveis possui vantagens como redução de emissões de gás carbônico (CO₂) e do Efeito Estufa (WHEALS, 1999) e desvantagens por vaporizar facilmente podendo agravar a camada de ozônio além de aumentar a emissão de aldeídos (HE et al., 2003) e de ácido acético (POULOPOULOS et al., 2000).

O metanol produzido a partir do gás natural e da biomassa não é tão benéfico para o meio ambiente comparado com o etanol, além de ser facilmente inflamável podendo facilitar uma pré-ignição e batida do motor (DEMIRBAS, 2008).

O éter metil terc-butílico (MTBE) produzido a partir da reação do metanol com isobutileno foi um composto oxigenado bastante utilizado como aditivo para gasolina, no entanto em 2000 foi considerado um risco para a saúde, que segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA apesar de reduzir emissões tóxicas para o ambiente, contribui para emissão de formaldeído, que é tóxico, alergênico e cancerígeno (FRANKLIN, 2000).

Rahmat e colaboradores (2010) relatam que aditivos a base de glicerina são capazes de melhorar as propriedades de resfriamento e viscosidade dos combustíveis líquidos, como aditivos para gasolina, aumentando o teor de octanas, diminuindo ponto de nuvem do combustível, reduzindo emissões de gases do efeito estufa, além de substituir o éter metil terc-butílico (MTBE).

Estudos sobre eterificação da glicerina foram realizados com os agentes eterificantes álcool tercbutílico e álcool benzílico, na presença da resina de troca iônica Amberlyst-15, do ácido p-tolueno sulfônico e catalisador de alumina modificado com cério, sendo que os melhores resultados foram obtidos usando Amberlyst-15, no qual os éteres produzidos foram adicionados ao óleo diesel nas concentrações 0,5% e 5,0% (v/v) e verificado que o índice de cetano, teor de enxofre e controle de viscosidade estão de acordo com as especificações do óleo diesel interior (MENDONÇA, 2010).

Segundo Cornejo et al. (2017), as características dos éteres de glicerol como conteúdo de oxigênio, solubilidade e densidade podem restringir a quantidade adicionada ao combustível, porém combinados com etanol podem diminuir limitações relacionadas à pressão de vapor do álcool.

A produção de éter proveniente da glicerina como aditivo para combustível é estudada por alguns autores utilizando diferentes meios reacionais e catalisadores com intuito na obtenção de compostos, que podem ser adicionados em misturas de combustíveis, melhorando as propriedades do diesel e do motor. Os compostos mais utilizados são o etanol, metanol ou éteres alquílicos como éter metilterc-butílico (MTBE), além de outros obtidos através de diferentes reações encontrados na literatura, com uso de condições brandas, de vários reagentes e da utilização de critérios econômicos e ambientais.

2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO CATALISADORES

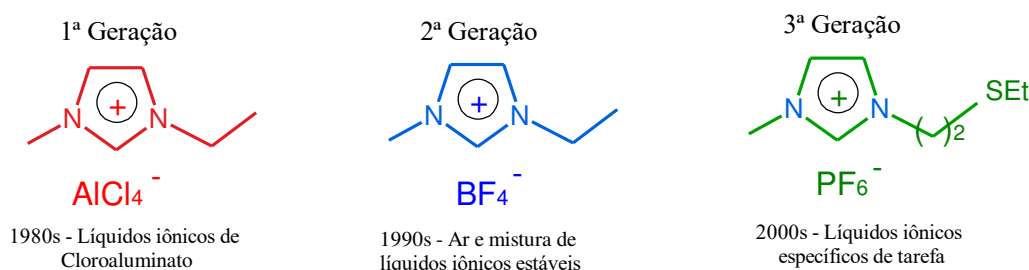
Líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais no estado líquido (ou sólido) em temperatura abaixo de 100° C, não voláteis e estáveis termicamente, além de possuir cátions e ânions, que são ligados para adquirir propriedades específicas como regular a acidez (GUO et al., 2011).

Os líquidos iônicos empregados como catalisadores em reações têm recebido bastante atenção por pesquisadores de diversas áreas por terem propriedades únicas, como: pressão de vapor desprezível e alta estabilidade térmica (WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

Segundo Wasserscheid e Welton (2008) outras vantagens dos LIs são: baixa inflamabilidade, anti-corrosivos, líquidos em ampla faixa de temperatura e possibilidade de ser reciclável (DUPONT et al., 2004). São definidos como eletrólitos formado de íons, sendo proposto um ponto de fusão (100°C) para diferenciar dos sais fundidos, entretando os sais fundidos assim como os LIs são melhor descritos como compostos líquidos que exibem estruturas cristalinas iônicas (VEKARIYA, 2017).

A Figura 10 apresenta as gerações dos LIs, sendo que os primeiros foram desenvolvidos com ânions halogenetos e ácido de Lewis, com base em sais e 1-alkil-3-metilimidazólio com tetracloroaluminatos (1ª geração). A substituição deste ânion pelo íon tetrafluoroborato (BF_4^-) e outros ânions, em 1992, contituiram a 2ª geração, no qual foram aplicados em diversas reações orgânicas. Já os líquidos iônicos funcionalizados constituem a 3ª geração, no qual realizam funções específicas (WILKES et al., 1992).

Figura 10 - As três gerações dos líquidos iônicos



Fonte: Adaptado de Vekariya (2017).

Uma variedade de líquidos iônicos foram sintetizados para fins específicos como catálise, síntese orgânica, separação de materiais específicos, bem como para a construção de materiais de nanoestruturas e materiais condutores de íons, no qual evoluíram constituindo os líquidos iônicos de 3ª geração (GIERNOTH et al., 2010), como exemplo os sais imidazólio, que devido a possibilidade de modificações estruturais no cátion, nas posições 1 e 3 do anel imidazólio e ânions torna fácil a preparação com funcionalidade específica (STRACKE, 2008).

Lião et al. (2012) estudaram a atividade catalítica de líquidos iônicos ácidos com cátion imidazólio e três ânions diferentes funcionalizados com ácidos sulfônicos (SO_3H), trifluoro-metanosulfonato, p-metil-benzenosulfonato, hidrogenosulfato em reações de eterificação do glicerol com álcool ter-butílico em temperaturas de 40 a 100° C por 6 horas, com razão molar álcool:glicerol (4:1) e 0,01 mol de catalisador.

A acidez dos líquidos iônicos foram medidos por meio dos valores da função acídica de Hammet (H_0), no qual o menor valor significa maior acidez, portanto o melhor rendimento foi com o líquido iônico de maior acidez, o $[\text{HSO}_3\text{-bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (H_0 1,27), embora a maior atividade catalítica tenha sido com $[\text{HSO}_3\text{-bmim}][\text{H}_2\text{SO}_4]$ (H_0 1,36), devido possuir dois prótons, que fornecem fonte mais ácida para a reação e o $[\text{HSO}_3\text{-bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (H_0 1,76) com alta polaridade, mostrando elevada seletividade para os éteres, provavelmente devido o comportamento bifásico do sistema reacional (LIAO et al., 2012).

2.3.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos ácidos funcionalizados com SO_3 foram sintetizados por Wu et al. (2007) para aplicação na transesterificação do óleo de algodão. A preparação dos LIs ácidos de Brønsted com SO_3H iniciou com agitação da piridina, n-metilimidazólio e trietilamina com 1,3-propano ou 1,4-butano-sultona a 40°C por 24 horas. Os sólidos brancos produzidos foram lavados em triplicata com tolueno para remoção do material não reagido e seco à vácuo. Em seguida foi adicionado ácido sulfúrico concentrado gota a gota e agitada a mistura a 40°C por 2 a 3 dias até formar o líquido iônico, que foi lavado com tolueno e éter várias vezes para remoção de material não reagido e seco a vácuo, obtendo uma pureza de 95% (WU et al., 2007).

A temperatura de decomposição térmica dos LIs sintetizados a base de piridina foi $319 - 320^\circ\text{C}$ determinada por termogravimetria, enquanto que os LIs a base de imidazólio foram $232 - 324^\circ\text{C}$ e o LI a base de trietilamônia foi 317°C , demonstrando que esses LIs possuem alta estabilidade térmica, maior que 300°C (WU et al., 2007).

As forças ácidas de Brønsted destes LIs foram comparadas e racionalizadas pela teoria dos elétrons, devido o anel de piridina e imidazólio retirarem elétrons e a densidade da carga positiva dos nitrogênios da piridina e do imidazólio ser maior que da trietilamina, além de dissociar-se com mais facilidade em íon H^+ , resultando em acidez de Brønsted mais forte para LIs a base de piridina, seguido dos LIs a base de imidazólio e com menor acidez os LIs a base de trietilamônio (WU et al, 2007).

LI, Kai-Xin et al (2010) sintetizaram vários líquidos iônicos ácidos com cátion piridínio e aplicaram no processo de transesterificação e esterificação do óleo de pinhão manso. Para o processo de síntese do líquido iônico foi dissolvido a piridina com 1,4-butano-sultona a 40°C , sob agitação por 24 horas formando um sólido branco, que foi lavado com éter em triplicata para remoção do material residual e seco a 80°C durante 10 horas. Posteriormente foi adicionado o ácido correspondente e agitado por 8 h a 80°C e então seco a vácuo para remoção da água na mesma temperatura. Após essa etapa, o líquido iônico produzido foi lavado com éter dietílico e seco à vácuo. Dentre os líquidos iônicos sintetizados o [BSPy] [CF_3SO_3] de acidez de Brønsted mais forte, facilitou a transesterificação, mostrando um melhor desempenho catalítico entre os demais (LI et al., 2010).

Das e colaboradores (2014) sintetizaram biodiesel de pinhão-manso através de esterificação usando o líquido iônico cloreto de 1-(1-butilsulfonil)-3-metilimidazólio ([BSMIM]Cl), seguido de transesterificação catalisada por KOH.

A síntese do líquido iônico iniciou-se com a preparação de zwitterion, um sólido branco, que foi lavado com éter para remoção de impurezas e seco a vácuo, para tanto foram

adicionados mols iguais de 1-metilimidazol e 1,4-butano-sultona, seguida de agitação da mistura por 10 horas a 40°C. Em seguida a preparação do líquido iônico cloreto de 1-(1-butilsulfônico)-3-metilimidazólio ([BSMIM] Cl), no qual uma quantidade estequiométrica de ácido clorídrico foi adicionada ao zwitterion e agitada por 30 minutos a uma temperatura ambiente. Este líquido iônico foi reutilizável por quatro vezes com ligeira perda de atividade catalítica (DAS; THAKUR; DEKA, 2014)

Segundo Chen et al. (2015), os líquidos iônicos consistem de um cátion, como 1-alquil-3-metilimidazólio, que atrai o oxigênio eletronegativo do grupo carbonila da uréia, no qual desempenha um papel semelhante ao do ácido de Lewis e um ânion, como o bis[(trifluorometil) sulfonil], que atrai o próton do glicerol, além da possibilidade de formação de ligação de hidrogênio de átomos de flúor do compostos BF₄, PF₆ ou NTF₂ com o grupo hidroxila do glicerol.

Portanto foi constatado que o desempenho do catalisador pode ser atribuído à existência de um bom equilíbrio das propriedades ácido-base dos líquidos iônicos, em que o cátion ativa a uréia e o ânion ativa o glicerol. O líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio bis[(trifluorometil) sulfonil] foi estável o suficiente para ser reutilizado por cinco vezes sem perda de atividade (CHEN et al., 2015)

Chiappe e Rajamani (2011) testaram quatro líquidos iônicos básicos com diacnamida e quatro neutros possuindo bistriflimida para sintetizar carbonato de glicerol, sendo que não foi efetivo os líquidos iônicos neutros, enquanto que os líquidos iônicos a base de diacnamida apresentaram maiores conversões e seletividades, comportamento atribuído à associação do cátion dialquilazepanion para diacnamida produzindo sais líquidos caracterizados por uma maior capacidade doadora de ligação de hidrogênio e uma capacidade inferior aceitadora de ligação de hidrogênio em comparação com outras diacnamidas com base em cátions alicíclicos.

Ressalvando que essas propriedades foram determinadas com base na equação de Kamlet-Taft, a partir de parâmetros com habilidade doadora de hidrogênio α e aceitadora de hidrogênio β (CHIAPPE et al., 2011). Este estudo possibilitou obter uma excelente conversão do glicerol em carbonato de glicerol em 13 horas de reação a 120°C.

Devido às inúmeras vantagens, apresentadas sobre os líquidos iônicos, foi despertado interesse por vários pesquisadores em sua aplicação no campo da catálise, sob forma de novos catalisadores, novas reações catalíticas e metodologias alternativas. As principais rotas para síntese de líquidos iônicos são a metátese de um halogeneto de sal ou ânion e reações de neutralização de uma base com ácido de Brønsted ou alquilação direta do alquilimidazol, que é bastante utilizado para a preparação dos líquidos iônicos. O uso do carbonato de dimetila

também está sendo estudado, como uma alternativa para substituir haletos de alquila na síntese dos líquidos iônicos. Normalmente após a síntese é realizada a purificação devido à presença de traços de resíduos de ácidos, que ainda permanecem no líquido iônico sintetizado.

2.4 MICRO-ONDAS

A região de radiação de micro-ondas localiza-se no espectro eletromagnético entre as ondas de rádio e raios infravermelhos, com comprimento de onda entre 1 mm e 1 m, correspondendo a frequência entre 0,3 e 300GHz (LIDSTRÖM et al., 2001).

Fornos de micro-ondas tanto residenciais como industriais operam em comprimentos de onda de 33,3 cm (900 MHz) ou 12,2 cm (2,45 GHz), que corresponde a energia do fóton de micro-ondas 10^{-5} eV, no qual é incapaz de quebrar quaisquer ligações hidrogenadas (DRESSEN, 2009).

Enquanto que as reações orgânicas na grande maioria são realizadas com uso de equipamentos tradicionais de transferência de calor, com banhos de óleos, banhos de areia e mantas de aquecimento, tornando-se reações lentas e podendo resultar em superaquecimento, que pode levar à decomposição dos reagentes e/ou produtos, no aquecimento dielétrico por micro-ondas, a energia de micro-ondas passa pelas paredes do recipiente aquecendo apenas os reagentes, com aumento de temperatura uniforme em toda a amostra, resultado em menos subprodutos e /ou produtos de decomposição. Outra vantagem é que em sistemas pressurizados é possível aumentar a temperatura de forma rápida e acima do ponto de ebulição convencional do solvente utilizado (LIDSTRÖM et al., 2001).

As moléculas que possuem dipolo permanente ou induzido, na rotação do dipolo submetidos a frequências de micro-ondas se orientam com o campo elétrico, no qual retornam a sua orientação inicial, em determinado tempo liberando calor, quando ocorrem mudanças rápidas do campo elétrico. O tempo de relaxação (τ) é considerado como o tempo gasto por um dipolo polarizado voltar a sua desordem molecular original. O tempo de relaxação, a temperatura e a viscosidade da matéria são fundamentais para a eficácia da rotação dos dipolos. A Equação 1 mostra a relação entre fator de perda dielétrica e a constante dielétrica (ϵ'' / ϵ') chamada de perda dielétrica tangente ($\tan \delta$), uma medida da capacidade da amostra em converter energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura (SILVA, 2002).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

sendo:

ϵ' = permissividade relativa ou constante dielétrica, representa o grau que uma molécula ou grupo de moléculas podem ser polarizadas por um campo elétrico.

ϵ'' = perda dielétrica, expressa a eficiência de uma molécula converter energia eletromagnética em calor.

A Tabela 4 apresenta alguns solventes, que apresentam propriedade físicas e constantes dielétricas. O material é aquecido por micro-ondas com maior eficácia, quanto maior for a perda dielétrica tangente.

Tabela 4 – Propriedades físicas e constantes dielétricas de alguns solventes na frequência de 2,5 GHz e temperatura 20-25 °C.

SOLVENTES	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de vapor, 20°C (hPa)	Momento de dipolo (D), 25°C	Constante dielétrica (ϵ'), 20°C	Perda dielétrica $\tan \delta$
Etileno Glicol	197 ^{1;2}	0,092 ²	2,3 ²	37,7 ^{1;2}	1,35 ³
Etanol	78 ^{1;2}	59 ^{1;2}	1,7 ²	24,6 ^{1;2}	0,94 ³
Metanol	64,7 ^{1;2}	128 ^{1;2}	1,6 ²	33 ^{1;2}	0,66 ³
Álcool benzílico	205,4 ²	0,094 ²	1,7 ²	13 ²	0,66 ³
Glicerol	290 ^{1;2}	0,0 ¹	2,7 ²	42,5 ²	0,65 ³
Água	100 ^{1;2}	17,5 ²	1,85 ²	80,1 ²	0,12 ³
Tetracloro de carbono	76,7 ²	120 ²	0 ²	2,3 ²	0,0004 ⁴
Heptano	98 ²	48 ²	0 ²	1,9 ²	0,0002 ⁴

Fonte: ¹Garcia et al. (2010); ²Murov (2018); ³Nyokong (2012); ⁴Silva (2002)

A escolha de um solvente capaz de interagir com a irradiação de micro-ondas para produzir calor é fundamental nas sínteses em reator de micro-ondas, já que o aquecimento está relacionado com as propriedades dielétricas das moléculas. O solvente além de solubilizar os reagentes, deve possuir alta perda de tangente, portanto as moléculas polares são ideais, embora o solvente não polar também pode ser utilizado, desde que um dos reagentes seja polar para gerar calor durante a reação (NYOKONG e AHSEN, 2012).

Em estudos de reações de esterificação do glicerol com ácido oleico, para produzir biolubrificante de trioleato de glicerol, foi utilizado um reator de micro-ondas na presença do catalisador ácido metassulfônico aplicando metodologia de superfície de resposta, obtendo 90% de conversão a 191°C e 104 min de tempo de reação (KONG et al., 2016).

Reações de esterificação do glicerol utilizando carbonato de sódio (Na₂CO₃) foram otimizadas, sendo avaliado a influência dos parâmetros temperatura, concentração de catalisador e tempo de reação para obtenção de poligliceróis, que podem ser utilizados como aditivos alimentares. As reações ocorreram no reator de micro-ondas Discover SP-CEM, cuja

potência máxima é 2,45 GHz e 300 W, com agitação e tempo reacional de 0,5 a 3 horas. O aumento da temperatura de 220°C para 270°C e da concentração de catalizador (3%) influenciaram significamente na obtenção do produto desejado, digliceróis cíclicos, com potência do micro-ondas em 25 W, demonstrando ser um aquecimento mais efetivo que o aquecimento convencional, pois os produtos desejados foram obtidos no tempo de uma hora, logo mais curtos por radiação de micro-ondas que o convencional, que leva em média 6 horas (BOOKONG; RUCHIRAWAT; BOONYARATTANAKALIN, 2015)

Estudos de esterificação utilizando como catalisador sílica gel tratada com ácido sulfúrico ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$) foram realizados sob irradiação de micro-ondas a 900 GHz e 360 W para síntese de benzoato de benzila a partir do ácido benzóico e álcool benzílico utilizando o catalisador $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ocorrendo durante 5 minutos a 72°C, com obtenção de rendimento 93,61% de benzoato de benzila, sendo que utilizando aquecimento convencional a 80 °C foi obtido rendimentos semelhantes durante 4 horas de reação (BARBOSA et al, 2015).

O levantamento bibliográfico dos estudos publicados, sobre reações utilizando energia de micro-ondas, relata que o mecanismo de aquecimento dielétrico por micro-ondas intensifica o processo das reações catalíticas, devido ao aquecimento seletivo dos reagentes. Portanto, compostos com valores de $\tan \delta$ maiores, atingirão temperatura mais altas, oferecendo dessa forma processos mais eficientes, com taxas de aquecimento, que atingem mais rapidamente a temperatura desejada da reação.

2.5 QUIMIOMETRIA

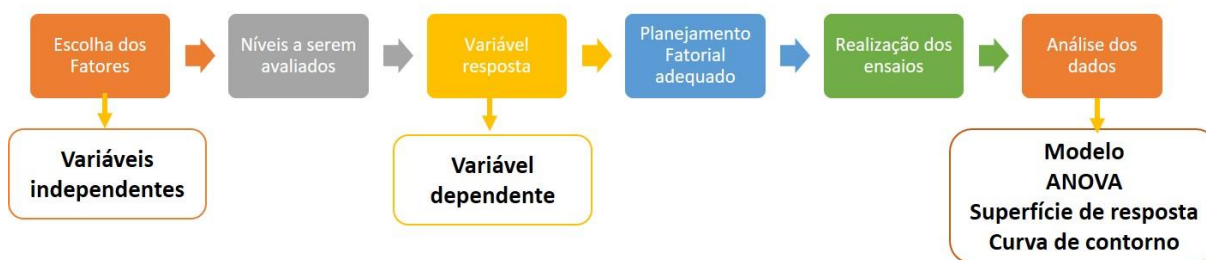
A quimiometria emprega fundamentos matemáticos e estatísticos para planejar experimentos, tendo em vista a otimização e avaliação de dados de origem química, sendo subdividida em: Técnicas de planejamento de experimentos, Análise multivariada e Calibração multivariada (Ferreira, 2015).

As técnicas de planejamento de experimentos consistem em ferramentas estatísticas, com aplicação de modelos matemáticos, que podem ser interpretados, validados e empregados para planejar e otimizar experimentos (Ferreira, 2015).

Para elaboração de um planejamento experimental deve-se inicialmente decidir quais os fatores e as respostas de interesse (Barros Neto et al., 2001).

O esquema apresentado na Figura 11 é uma sugestão de etapas a seguir para realização de um planejamento fatorial completo.

Figura 11 – Esquema para elaboração de um planejamento fatorial completo



Fonte: Elaborada pela autora

Segundo Barros Neto et al. (2001), os fatores são as variáveis independentes, fatores que podem ser controlados pelo experimentador, podendo ser qualitativas, como o tipo de catalisador ou quantitativas, como a porcentagem em massa do catalisador que será usada em determinada reação química.

As técnicas de otimização multivariada requerem para cada fator estudado, que haja pelo menos dois níveis, que em termos codificados são (-1, nível inferior) e (+1, nível superior) (Ferreira, 2015).

As respostas são variáveis dependentes, resultantes do processo, podendo ser qualitativas e/ou quantitativas, podendo ainda ser simples (uma resposta) ou múltiplas (duas ou mais respostas) (Ferreira, 2015). Como exemplo de respostas simples, tem-se: rendimento, conversão, seletividade, teor de impurezas, dentre outros.

A escolha do planejamento fatorial adequado deve ser realizada de acordo o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos. Um planejamento fatorial completo é fundamental para medir os efeitos das variáveis no processo, podendo ser representado por 2^k , para dois níveis, calculado pela expressão $n = 2^k$, sendo assim denominado Planejamento fatorial 2^k (Barros Neto et al., 2001), onde:

n = número de ensaios diferentes;
 k = número de fatores investigados;

Quando o número de fatores investigados é alto, no qual requer um planejamento experimental com muitos ensaios, a solução é a realização de planejamentos fatoriais fracionários, que além da diminuição do número de ensaios, não há possibilidade de excluir fatores que podem ser importantes no processo, possibilitando uma avaliação preliminar dos fatores como uma significativa redução de trabalho.

O número de experimentos necessários é definido pela expressão $n = 2^{k-x}$, (Ferreira, 2015), onde:

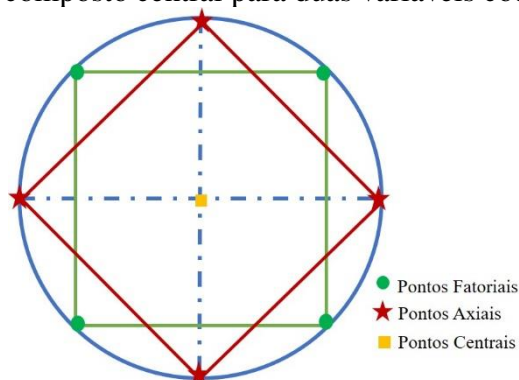
n = número de ensaios diferentes;
 k = número de fatores investigados;
 x = referente a redução de experimentos

Portanto, para x igual a 1, o número de experimentos será a metade do planejamento fatorial completo, se igual a 2, seria um quarto do número de experimentos do planejamento fatorial (Ferreira, 2015).

O Planejamento Composto Central é uma combinação de um desenho fatorial completo ou fracionário em dois níveis, um desenho modelo estrela e repetições no ponto central, que combinados permitirá a obtenção do modelo quadrático. Quando se faz necessário melhorar a curvatura de um plano, os termos quadráticos no modelo de regressão devem ser determinados, portanto aumenta-se o planejamento com quatro ensaios axiais, resultando em um Planejamento Composto Central, do inglês, Central Composite Design (Ferreira, 2015).

Um Planejamento em estrela ou Planejamento Composto Central é feito acrescentando ao planejamento inicial, um planejamento idêntico, porém girado de 45 graus em relação a orientação de partida, obtendo-se uma distribuição ortogonal, representada na Figura 12, em que por meio de um argumento geométrico os novos pontos, assim como os pioneiros estão a uma distância de $\sqrt{2}$ unidades codificadas do ponto central (Barros Neto et al., 2001).

Figura 12 – Planejamento composto central para duas variáveis codificadas.



Fonte: Adaptado de Barros Neto et al. (2001)

Os ensaios realizados, no desenvolvimento de uma otimização multivariada, devem ser em ordem aleatória, a fim de evitar a ocorrência de distorções estatísticas nos resultados (Ferreira, 2015).

Segundo Ferreira (2015) as técnicas de metodologia de superfície de resposta possibilitam a obtenção de condições críticas mediante resolução matemática de um modelo quadrático, a fim de atingir uma região ótima na superfície investigada. A superfície de resposta é representada por um gráfico 3D ou um gráfico de contorno 2D.

A expressão geral, para duas variáveis de um modelo quadrático é representada pela Equação 2, (Barros Neto et al., 2001):

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (2)$$

A Análise variância (ANOVA) é o método mais usado para avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. A validação do modelo é fundamental, pois avalia o ajuste dos valores obtidos experimentalmente com os valores preditos obtidos pelo modelo quadrático. O valor máximo do coeficiente de determinação, R^2 , do modelo é 1, e só ocorrerá se não houver nenhum resíduo, logo quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo em relação às respostas observadas (Barros Neto et al., 2001).

Vieira et al. (2018) fizeram estudos de Delineamento Central Composto Rotacional para avaliar o efeito de diferentes concentrações de ácido cítrico e diferentes tempos de imersão no tratamento das raízes tuberosa de yacon, obtendo porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo de 85,6%.

Cui, Liu e Li (2017) investigaram os parâmetros operacionais, razão molar de glicerol bruto para ácido graxo, temperatura e tempo de reação na otimização da obtenção de bio-polióis para a produção de adesivos de madeira de poliuretano, apresentando um coeficiente de determinação satisfatório ($R^2 > 0,95$) e alto nível de significância ($p < 0,001$), indicando que os modelos poderiam explicar bem as variações das propriedades dos bio-polióis sob as mudanças dos parâmetros operacionais.

Cavalcante (2011) aplicou técnicas quimiométricas na otimização da terc-butilação de glicerina, catalisada com ácido sulfúrico e aquecimento por micro-ondas, utilizando um planejamento fatorial fracionário 2^{5-2} para avaliar o efeito da razão molar álcool:glicerina, da quantidade de catalisador, da temperatura, do tempo de reação e da taxa de aquecimento na conversão da glicerina em éteres, de forma a descartar as variáveis não significativas. A análise estatística da influência das variáveis sobre o processo mostrou, que a quantidade de catalisador e o tempo de reação foram os fatores estatisticamente significativos. Para otimizar o processo de conversão da glicerina foi utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta, por meio de planejamento fatorial completo 2^2 , com pontos centrais e axiais, apresentando um modelo ajustado aos dados da matriz para a conversão da glicerina, com R^2 0,9807 confirmando uma modelagem adequada.

Santos (2016) otimizou as condições reacionais para obtenção do biodiesel metílico de babaçu e soja utilizando Metodologia de Resposta e planejamento fatorial completo 2^3 com pontos centrais e axiais, utilizando as variáveis razão molar álcool:óleo, temperatura e quantidade de catalisador. Por meio da ANOVA para o biodiesel metílico de babaçu foi verificado um modelo preditivo e um modelo linear não ajustado, com R^2 0,9179, apresentando como variável mais significativa a razão molar, enquanto para o biodiesel metílico de soja todas as variáveis foram significativas para o rendimento a ésteres com R^2 igual a 0,75.

OBJETIVOS



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar e otimizar as condições reacionais da eterificação da glicerina pura e da glicerina proveniente do biodiesel de babaçu utilizando líquidos iônicos como catalisadores e radiação de micro-ondas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar a glicerina proveniente do biodiesel de babaçu e comparar com a purificação da glicerina do biodiesel da soja;
- Caracterizar a glicerina bruta e purificada do biodiesel de babaçu e soja, através de análises físico-químicas, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria / Termogravimetria Derivada (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC) e Cromatografia gasosa acoplada com detector de massas (CG-EM);
- Caracterizar os adsorventes carvão ativado e o talco comercial por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raios-X (EDS) e utilizá-los na purificação da glicerina de babaçu e soja;
- Sintetizar os líquidos iônicos: p-toluenosulfonato de piridínio - [Py⁺][p-TSA⁻], p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio - [TPy⁺][p-TSA⁻], dihidrogenofosfato-4-aminotolueno-3-sulfônico - [ATS⁺][H₂PO₄⁻] e formiato de morfolínio [Morf⁺][HCOO⁻] e caracterizá-los por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ¹H), Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ¹³C), FTIR, TG e DTG;
- Otimizar (planejamento fatorial e superfície de resposta) as condições reacionais da produção de éteres de glicerina pura usando líquidos iônicos como catalisadores com aquecimento convencional e energia de micro-ondas utilizando planejamento fatorial completo;
- Produzir bioéteres a partir da glicerina do biodiesel de babaçu através de reações de eterificação com catalisadores líquidos iônicos utilizando aquecimento convencional e energia de micro-ondas;
- Analisar e quantificar os produtos obtidos das reações de eterificação da glicerina por Cromatografia gasosa acoplada com detector de massas (CG-EM) e por Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chamas (CG-DIC).

JUSTIFICATIVA



4 JUSTIFICATIVA

O volume excedente da glicerina produzida como subproduto do biodiesel tem despertado o interesse por pesquisadores na busca de novas rotas químicas para transformação deste resíduo, em compostos de maior valor no mercado, como aditivo para combustíveis, o que seria uma contribuição positiva de forma econômica para a cadeia produtiva de biocombustíveis, assim como para o meio ambiente.

A eterificação da glicerina pode ser realizada tanto com catalisadores ácidos homogêneos como heterogêneos, sendo que os catalisadores ácidos homogêneos convencionais possuem diversas desvantagens quanto sua utilização, tais como baixa taxa de conversão, a não reutilização dos mesmos, problemas no processo de separação dos éteres e, principalmente, a formação de subprodutos provenientes das reações de polimerização dos agentes eterificantes. Já os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam baixa atividade catalítica e seletividade ao serem aplicados nas reações de eterificação. Acredita-se que a utilização de líquidos iônicos ácidos é uma alternativa ambientalmente favorável para as reações de eterificação da glicerina, uma vez que possuem elevada estabilidade térmica e baixa pressão de vapor.

Há um considerável interesse por estudos de reações de eterificação da glicerina, entretanto constatou-se através de um levantamento de pesquisa bibliográfica em periódicos e patentes, que não existem pesquisas referentes a aplicação de catalisadores líquidos iônicos de piridina e/ou do ácido 4-amino-tolueno-3-sulfônico em reações para obtenção de éter de glicerina.

Outro fato relevante é que as reações geralmente são realizadas por aquecimento convencional, no qual leva horas para obtenção do produto, além da glicerina utilizada na grande maioria das pesquisas, ser de pureza comercial. Neste trabalho será utilizada a glicerina proveniente do biodiesel de babaçu, tratada e purificada, comparada com a glicerina proveniente do biodiesel do óleo da soja, que consiste na matéria-prima mais utilizadas no Brasil para produção de biodiesel.

Outro aspecto considerável é a utilização do talco comercial como adsorvente para purificação da glicerina, pois na maioria dos trabalhos é utilizado o carvão ativado, que custa o triplo do valor do talco comercial, propiciando dessa forma um processo economicamente viável.

O processo biotecnológico envolve a conversão catalítica da glicerina residual da produção de biodiesel de babaçu em bioéteres, utilizando líquidos iônicos em reações de eterificação por aquecimento convencional e assistidas por micro-ondas, que possuem potencial a serem aplicados na indústria química, como aditivos para combustíveis.

Portanto, a conversão da glicerina através de processos biotecnológicos é uma alternativa para o excedente deste subproduto do biodiesel, considerando que a produção de glicerina no Brasil teve aumento acima de 90% nos últimos 10 anos, implicando na rentabilidade do processo industrial da produção de biodiesel e de seus subprodutos, além do fato que o estudo da conversão da glicerina do biodiesel de babaçu em bioéteres tem caráter inovador, pois na literatura não há relatos sobre este estudo.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL



5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA), na Central de Energia e Ambiente (CEA) e na Central Analítica de Pós-Graduação em Química, pertencente à Universidade Federal do Maranhão (UFMA). A primeira etapa do trabalho consistiu na obtenção da glicerina a partir da transesterificação dos óleos de babaçu e soja, seguida do seu tratamento, purificação e caracterizações. A segunda etapa do trabalho foi a síntese dos catalisadores líquidos iônicos e suas caracterizações, nas quais as análises de RMN e termogravimétricas foram realizadas na UFSCar. A terceira foi a realização de um planejamento fatorial 2^3 utilizando aquecimento convencional para observar o comportamento das variáveis temperatura, razão molar AB:G e quantidade de líquido iônico necessário para a produção de éteres a partir da glicerina pura por um tempo reacional de 6h e posteriormente, realização de ensaios com tempo reacional reduzido para 30 minutos utilizando energia de micro-ondas, e então otimizar as condições reacionais para produzir éteres a partir da glicerina do biodiesel de babaçu purificada. A quarta etapa fez-se análises quantitativas dos produtos reacionais por CG-EM e CG-DIC.

5.1 SÍNTESE DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU E DA SOJA

A glicerina bruta de babaçu e da soja foram obtidas através de reação de transesterificação utilizando as condições reacionais padronizadas por Brandão (2005).

Portanto, para produção da glicerina de babaçu foi utilizado óleo refinado de babaçu (1000 g), através de catálise homogênea básica, dissolvendo-se 20,0g de hidróxido de potássio (KOH) (Isotar, 85%) em 580 mL de álcool metílico (Merk, 99,8%) com agitação de 620 rpm em agitador mecânico (IKA).

Em seguida o metóxido de potássio foi transferido para um béquer contendo o respectivo óleo, que previamente foi levado a estufa por 4 horas a 100°C, para completa remoção da umidade e então a mistura foi agitada por 30 minutos a 620 rpm.

Posteriormente o produto reacional, contendo biodiesel e glicerina, foi transferido para um funil de separação de 2000 mL e deixado em repouso por 72 horas, para completa separação das fases superior (biodiesel) e inferior (glicerina). As fases foram separadas e pesadas individualmente e a fase da glicerina reservada para realização do tratamento e purificação.

O mesmo procedimento utilizado para a produção da glicerina de babaçu foi realizado utilizando o óleo de soja comercial (1000 g) para produção da glicerina da soja.

5.1.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DOS ÓLEOS DE BABAÇU E SOJA

A determinação da composição dos ácidos graxos dos óleos comerciais refinados de babaçu e da soja, cedidos da Usina Maita Ltda, foi por cromatografia gasosa, realizadas nas amostras transesterificadas, com a identificação dos ésteres correspondentes aos ácidos graxos que compõem os óleos de babaçu e da soja, por comparação dos tempos de retenção das amostras com o tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos da oleaginosa correspondente. A quantificação foi realizada através das porcentagens de áreas dos picos em percentagem de massa no CG-EM.

5.2 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA

5.2.1 PURIFICAÇÃO DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU E DA SOJA

A glicerina bruta de babaçu assim como a glicerina bruta da soja, separadas do seu respectivo biodiesel foi transferida para um béquer, passando por um processo de acidificação com ácido fosfórico (Carlo Erba, 85%), controlando o pH com auxílio de um pHmetro (marca Hanna), em constante agitação, com auxílio de um agitador magnético (IKA).

O método utilizado para purificação da glicerina de babaçu e da soja foi baseado no método utilizado por Hájek e Skopal (2010), no qual consiste na neutralização de substâncias alcalinas por ácidos, sendo utilizado o ácido fosfórico concentrado, que foi adicionado lentamente na glicerina bruta contendo água e outras impurezas, sob agitação, até visualização da formação de precipitados na amostra, ocorrendo com pH em meio ácido entre 2-5.

Foi realizada uma filtração à vácuo para separação completa da fase inferior sólida, enquanto as outras duas fases foram transferidas para funil de separação e feita a extração dos ácidos graxos com hexano (Quimex, 98,5%), que ainda poderiam ter na fase da glicerina. Hájek e Skopal (2010), em seus estudos sobre a purificação do glicerol bruto, testaram os ácidos fosfórico, sulfúrico e clorídrico, verificando que os precipitados formados de sais de ácido sulfúrico e clorídrico foram difíceis de filtrar, por isso, neste estudo, utilizou-se somente o ácido fosfórico.

O metanol presente na fase da glicerina foi separado por evaporação utilizando um Rotaevaporador a 60°C, 100 rpm e 350 mbar.

Por fim, as amostras da glicerina de babaçu e da soja foram separadas em béqueres distintos, para realização do processo de purificação. Para uma das amostras da glicerina foi utilizado 2% em massa do adsorvente talco comercial da Cromoline (Química Fina) e para a

outra amostra da mesma glicerina, 2% em massa do carvão ativo em pó (Isofar), com agitação magnética por 3 h, sendo que o carvão ativo em pó foi seco em estufa previamente à 100°C por 1 h e colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, para em seguida ser usado na purificação da glicerina tratada.

Decorrido o tempo de agitação com os adsorventes talco e carvão ativado, a amostra foi filtrada usando-se funil de vidro com papel de filtro para separação do adsorvente correspondente.

Devido a grande maioria dos estudos da purificação da glicerina utilizarem o carvão ativado, neste trabalho optou-se em utilizar o talco comercial, que é um adsorvente de custo mais baixo.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DA GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

5.2.2.1 Densidade (20° C)

A densidade das amostras foi realizada utilizando um densímetro digital (Kem Kyoto, Model-645), que fornece a densidade relativa 20/4°C através de medição de oscilação das amostras dentro de um tubo em forma de U. O procedimento foi baseado no método ASTM D4052, utilizando aproximadamente 3 mL de cada amostra. Inicialmente foi realizada a calibração do equipamento com base na densidade do ar atmosférico com valores aceitáveis de 0,00120 com tolerância de $\pm 0,00020 \text{ g/cm}^3$ e da água destilada com valores aceitáveis de 0,99821 com tolerância de $\pm 0,00010 \text{ g/cm}^3$. Após injetada a amostra, foi efetuado os comandos digitais e feita a leitura diretamente no visor do densímetro a 20°C.

5.2.2.2 Viscosidade Cinemática

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada de acordo a norma ASTM D 445 utilizando um tubo capilar Cannon-Fenske número 75-T60, com constante 0,007899 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e banho termostático da marca Julabo a 40°C.

Após a temperatura do equipamento ter chegado a 40°C a amostra foi ambientada por aproximadamente 20 minutos no banho termostático e então iniciado as análises cronometrando o tempo de escoamento. As medições foram realizadas em triplicada e calculada a viscosidade através da Equação 3.

$$U = C \cdot t \quad (3)$$

sendo:

U: viscosidade cinemática ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)

C: constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2.\text{s}^2$)

t: tempo de escoamento da amostra(s)

O termo viscosidade, viscosidade absoluta ou viscosidade dinâmica é a medida encontrada na maioria dos estudos realizados sobre a glicerina, portanto sabendo-se que a viscosidade cinemática é a razão entre a viscosidade de um fluido e sua densidade, calculou-se a viscosidade dinâmica, em mPa.s.

5.2.2.3 pH e Condutividade Elétrica

As medidas de pH e condutividade elétrica das amostras de glicerina bruta, purificada e pura foram realizadas com auxílio de um pHmetro e condutivímetro digital (Hanna – Edge), sendo ligado 30 minutos antes do início da medição e previamente calibrado, utilizando como temperatura de referência 25 °C.

5.2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DAS AMOSTRAS DE GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

As amostras de glicerina de babaçu e da soja brutas e purificadas com os adsorventes carvão ativado e talco comercial foram analisadas utilizando o equipamento IR Prestige-21 FTIR (Shimadzu) com transformada de Fourier, com intensidade de modos vibracionais expressos em Transmitância e uso da técnica de pastilha com brometo de potássio (KBr) seco, pulverizado e prensado à vácuo para formar discos transparentes.

5.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

As amostras da glicerina de babaçu e da soja tanto bruta como purificadas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), por termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria de varredura diferencial (DSC) utilizando a termobalança do equipamento STA 449 Júpiter (Netzsch). As amostras com massa de aproximadamente 100 mg foram colocadas em cadinho de platina e aquecidas de 25 até 800 °C, a uma taxa de aquecimento 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

5.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTROMETRIA DE MASSAS

O teor de ésteres e ácidos graxos presente no biodiesel e na glicerina bruta, o teor de glicerol presente nas amostras da glicerina de babaçu e da glicerina da soja purificada, assim como os éteres de glicerol, foram identificados por cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (CG-EM) GC-2010 Plus ((Shimadzu), com a coluna capilar Zebron Z8-FFAP (30m de comprimento x 0,25mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme - polietilenoglicol) e fluxo de gás hélio de arraste com velocidade linear.

De cada amostra de glicerina e de biodiesel a ser analisada, foi retirado uma alíquota de 10µL da amostra, transferida para balão volumétrico de 5mL, completado com propano-2-ol e após a homogeneização, transferida para vial de 2 mL, e então a amostra foi injetada no cromatógrafo.

Para a análise dos éteres de glicerina, foi retirado uma alíquota representativa de 10µL da reação previamente homogeneizada, transferida para balão volumétrico de 5 mL, completado com acetonitrila e transferida para vial de 2 mL para ser injetado no cromatógrafo.

A amostra foi introduzida em um injetor Split, com razão 1:50, onde a coluna capilar faz a separação dos componentes individuais, que foram detectados pelo espectrômetro de massa, e seus espectros de massa obtidos, analisados e comparados a espectros padrão encontrados na biblioteca NIST-08, contida no equipamento. Na Tabela 5 são fornecidas as condições instrumentais das análises.

Tabela 5 - Condições instrumentais das análise CG-EM

Condições Cromatograficas (CG-EM)	
Fluxo do Gás de Arraste (He)	1,6 mL /min
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura da fonte de ions	200 °C
Temperatura da interface	250 °C
Modo do MS	Full Scan

Fonte: Elaborada pela autora

A programação de temperatura do forno cromatográfico foi alterada de acordo com o tipo de amostra analisada, portando a Tabelas 6 apresenta as condições cromatográficas para as análises do biodiesel e glicerina bruta, para a glicerina purificada e para determinação de éteres de glicerina.

Tabela 6 - Programação de temperatura do forno cromatográfico do CG-EM

Parâmetros	Biodiesel/Glicerina				Glicerina Purificada				Éteres de Glicerina			
Taxa de temperatura (°C/min)	-	5	10	0	-	20	30	0	-	10	20	0
Temperatura final (°C)	90	180	230	0	90	230	250	0	90	230	250	0
Tempo de espera (min)	3	8	14	0	3	6	10	0	3	8	14	0

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) DOS ADSORVENTES CARVÃO ATIVADO E TALCO COMERCIAL

A morfologia e análise química elementar da superfície das amostras dos adsorventes carvão ativado e talco comercial foi realizado através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento Phenon Pro X, operando entre 5 a 15 keV acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da Phenon Word. As amostras foram montadas sobre um porta-amostra de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face.

5.3 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Para síntese dos líquidos iônicos p-toluenosulfonato de piridínio, diidrogenofosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico e p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetil piridínio, baseou-se na metodologia adotada por Duang et al. (2006), Li et al (2010) e Santos (2016), utilizando os ácidos de Brønsted p-tolueno sulfônico (APTS) e 4-aminotolueno-3-sulfônico (ATS).

5.3.1 P-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDINIO

Na síntese do catalisador líquido iônico para-toluenosulfonato de piridínio ($[Py^+][p-TSA^-]$) foram utilizados 20,97 g do ácido p-tolueno sulfônico (APTS) (Sigma Aldrich, 98,5%) e adicionado gota a gota 9,8 mL de piridina (J.T.Baker 99,9%) com auxílio de uma bureta de 10mL, com agitação utilizando equipamento IKA C-MAG H54 até completa homogeneização da mistura reacional e sem aquecimento. Após toda a piridina reagir com APTS a bureta foi substituída por um condensador de serpentina com fluxo de água acoplado a uma coluna Vigrex e controlado a temperatura de 80°C por 10 horas. Posteriormente todo o material foi retirado do balão de fundo chato, transferido para béquer e feito a purificação com éter de petróleo (Isofar, 99,5%) para retirada de resíduos. O procedimento de lavagem com éter

de petróleo foi repetido cinco vezes. Em seguida foi filtrado todo éter de petróleo e a amostra foi levada a Estufa a 100° C por 24 horas. Finalmente a amostra foi pesada para cálculo do rendimento.

5.3.2 DIIDROGENO FOSFATO 4-AMINOTOLUENO-3-SULFÔNICO

Para síntese do catalisador líquido iônico diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico ($[ATS^+][H_2PO_4^-]$) foram necessários 18,91 g do ácido 4-amino-tolueno-3-sulfônico (ATS) (Sigma Aldrich, 99%), que sob agitação sem aquecimento em Agitador magnético (IKA) foi adicionado gota a gota 6,75mL do ácido fosfórico (H_3PO_4) (Carlo Erba, 85%), com auxílio de uma bureta de 10 mL. Após todo o H_3PO_4 reagir, a bureta foi substituída por um condensador de serpentina e ligado o fluxo de água, com temperatura controlada em 80°C por 4 horas. Em seguida o sistema foi desligado e montado um sistema com bomba à vácuo acoplado a balão de fundo chato imerso em banho de óleo de silicone a temperatura de 120°C por 10 horas. Finalmente a amostra foi pesada e feito o cálculo do rendimento.

5.3.3 P-TOLUENOSULFONATO DE 2,4,6-TRIMETILPIRIDÍNIO

O líquido iônico p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ($[TPy^+][p-TSA^-]$) foi sintetizado conforme metodologia utilizada por Santos (2016), em que o ácido p-toluenosulfônico (J.K.Baker, 99%) e o 2,4,6-trimetilpiridina (Merck, 99%) foram misturados sob refluxo, por um período de 10 horas a uma temperatura de 80°C e o produto foi filtrado e purificado com éter de petróleo, sendo seco à vácuo a 120°C.

5.3.4 FORMIATO DE MORFOLÍNIO

O líquido iônico formiato de morfolínio ($[Morf^+][HCOO^-]$) foi sintetizado de acordo metodologia adotada por Brigouleix (2010), em que foi adicionado o ácido fórmico (Sigma Aldrich, 99%) gota a gota na morfolina (Sigma, Aldrich, 99,0%) , em balão imerso em banho de gelo, sob agitação e controle de temperatura abaixo de 25°C, por um período de 4 horas. O produto foi seco à vácuo por 12 horas a 80°C.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

5.4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise de FTIR dos líquidos iônicos foram realizadas em equipamento Shimadzu IR Prestige 21, com intensidade das bandas expressas em Transmitância e uso da técnica de pastilha com brometo de potássio (KBr) (Merck, 99,5%) seco, pulverizado e prensado à vácuo para formar discos transparentes.

5.4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C) foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX-400 (^1H : 400 MHz; ^{13}C :101 MHz) operando em transformada de Fourier utilizando dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como solvente. Os deslocamentos químicos foram registrados em δ (ppm) relativos ao tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. A caracterização RMN de ^1H e ^{13}C foram baseados em valores de deslocamento químico (δ) e constante de acoplamento (J), integração de picos e simulação de espectros, utilizando numeração dos núcleos de H, conforme estrutura dos líquidos iônicos sintetizados.

5.4.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG/DTG)

Para estudo do comportamento térmico dos catalisadores líquidos iônicos p-tolueno sulfonato de piridínio ($[\text{P}_y^+][\text{p-TSA}^-]$) e diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico ($[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{SO}_4^-]$), foram realizadas análises termogravimétricas (TG) para avaliar a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura e termogravimetria derivada (DTG), utilizando o analisador térmico Netzsch TG 209F3 TGA209F3A-0323-L.

As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, utilizando-se 27,5 mg do $[\text{P}_y^+][\text{p-TSA}^-]$ e 29,5mg do $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{SO}_4^-]$ em cápsula de alumina. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 40 °C até a temperatura máxima de 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min $^{-1}$.

5.5 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL

5.5.1 REAÇÕES TESTES DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Inicialmente foi testada a atividade catalítica de alguns catalisadores líquidos iônicos em reações de eterificação da glicerina pura (Synth, 99,5%) com álcoois, com escolha de fatores e níveis baseados na literatura e realizados de forma aleatória. As reações foram executadas em Reator Parr (modelo 4848), no qual consiste em um vaso de aço inoxidável, com capacidade de 50 mL com temperatura e pressão controlada e sistema de agitação mecânica (Figura 13).

Figura 13 - Equipamento Reator Parr utilizado nas reações com aquecimento convencional



Fonte: Elaborada pela autora

As temperaturas utilizadas nas reações testes foram 80°C a 160°C, com rotação em torno de 500 rpm e com pressão oscilando entre 19 a 24 bar em tempos reacionais de 1 a 16 horas. Os eterificantes utilizados foram os álcoois alílico (Sima Aldrich, 98,5%), benzílico (Isofar, 99,0%), metílico (Merck, 99,8%) e terc-butílico (Vetec, 99,0%), com os catalisadores líquidos iônicos Diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico $[\text{HSO}_3\text{-m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, designado por $[\text{ATS}][\text{H}_2\text{PO}_4]$, Formiato de morfolínio $[\text{Morp}][\text{HCOO}]$, p-toluenosulfonato de colidina $[\text{TP}_y][\text{p-TSA}]$ e p-toluenosulfonato de piridínio $[\text{P}_y][\text{p-TSA}]$.

As condições experimentais das reações são apresentadas na Tabela 7 e os produtos reacionais foram identificados por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM).

Tabela 7 - Condições experimentais das reações testes da eterificação da glicerina com álcoois utilizando aquecimento convencional

Ensaio	Líquido iônico	Razão molar OH:G	T (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Tempo (h)
1	[Py][p-TSA]	AL:G (5:1)	100	5	8
2		AM:G (8:1)	160	20	6
3		TB:G (4:1)	80	5	6
4		AB:G (4:1)	120	10	8
5		AB:G (4:1)	120	10	16
6		AB:G (4:1)	120	10	4
7		AB:G (4:1)	120	20	8
8		AB:G (2:1)	100	10	8
9	[TPy][p-TSA]	TB:G (5:1)	80	10	6
10		AB:G (4:1)	120	10	8
11	[ATS][H ₂ PO ₄]	AB:G (2:1)	150	5	6
12		AB:G (2:1)	150	5	3
13		AB:G (2:1)	150	5	1
14	[Morp][HCOO]	AB:G (8:1)	160	5	4
15		AB:G (8:1)	160	5	8
16		AB:G (4:1)	160	20	4

Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

G: glicerina; AB: álcool benzílico; AL: álcool alílico; AM: álcool metílico; TB: álcool terc-butílico

5.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL DA ETÉRIFICAÇÃO DA GLICERINA COM ÁLCOOL BENZÍLICO UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Foi realizado planejamento fatorial 2³, usando as variáveis independentes temperatura (°C), razão álcool:glicerina (mol) e quantidade de catalisador (% m/m), sendo escolhido o [Py⁺][p-TSA⁻], pois foi o líquido iônico, que apresentou melhores resultados nas reações testes.

As repetições autênticas do planejamento, foi por meio de experimentos com repetições no ponto central, no qual foram utilizando cinco pontos centrais, resultando em 13 ensaios com condições de reação.

Verificou-se a influência das variáveis de entrada sobre os valores das variáveis de resposta conversão da glicerina e seletividade para éteres de glicerina, com objetivo de obter faixas que maximizem as respostas. Os níveis do planejamento das variáveis de entrada mínimo (-1), máximo (+1) e ponto central (0) codificadas e não codificadas são apresentados na Tabela 8, servindo para direcionar a aplicação do experimento.

A faixa de trabalho foi escolhida de forma que estivessem dentro do domínio experimental e através de levantamento de estudos publicados na literatura (PICO et al., 2013); (JAWORSKI et al., 2015) e (KUBOTA et al., 2014).

Tabela 8 - Níveis e valores de variáveis independentes do planejamento fatorial realizado com aquecimento convencional

Fatores	Níveis com seus respectivos valores		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	90	120	150
Razão Álcool benzílico:Glicerina (mol)	1:1	2,5:1	4:1
Concentração do catalisador (m/m%)	5	10	15

Fonte: Elaborada pela autora

Os ensaios foram realizados de forma aleatória, mantendo-se fixo o tempo de 6 horas e os resultados tratados no Software Statística 6.0, no qual foi utilizada a análise de variância (ANOVA) para verificar a significância das variáveis independentes do sistema e avaliada a significância dos coeficientes de regressão, sendo obtido um modelo matemático, estatisticamente válido e plotado gráfico de superfície de resposta para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

5.5.3 ETÉRIFICAÇÃO DO GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA COM ÁLCOOL BENZÍLICO UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Foram realizadas reações de eterificação com as glicerinas de babaçu e soja nas melhores condições reacionais encontradas no planejamento fatorial, utilizando aquecimento convencional, em tempo reacional de 6 horas.

5.6 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

5.6.1 REAÇÕES TESTES DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS

As reações de eterificação da glicerina foram realizadas no equipamento Synthwave MA 167 (Milestone Helping Chemists) (Figura 14), empregando o sistema baseado em câmara única de reação, um sistema com uma câmara de reação de aço inoxidável, revestida com um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE) com capacidade de 1 L, com uso de agitador magnético, sendo pré-carregado com gás nitrogênio antes do aquecimento por radiação micro-ondas.

Figura 14 - Equipamento Synthwave utilizado nas reações assistidas por micro-ondas



Fonte: Elaborada pela autora

O sistema é refrigerado com água, através do Chiller, que é usado para resfriar o vaso e evitar superaquecimento no equipamento, sendo que durante o funcionamento a temperatura do Chiller deve ser regulada entre 5 e 15 °C.

A radiação do micro-ondas é gerada por um magnetron, que é conectado através de um guia de ondas para o fundo do recipiente de pressão, sendo assim o aquecimento direto por micro-ondas permite um aumento muito rápido da temperatura (Milestone, 2017).

Segundo as especificações técnicas da Milestone (2017), o equipamento opera com as seguintes condições máximas, recomendadas pelo fabricante:

Temperatura: 300° C

Pressão: 199 bar

Potência: 1500 W

Tensão de operação do magnetron: 4 KV

O SynthWAVE é operado via terminal de controle com tela touch screen de 6,5 polegadas, que permite total controle sobre o processo de reação, como definir o programa e perfil de aquecimento, conforme Tabela 9, sendo estabelecido para as reações, 10 minutos de rampa e isoterma no patamar no tempo de reação desejado (por ex. 30 min), com potência (E) 1200 W na temperatura e pressão programada, sendo T1 (temperatura interna do reator) 150 °C e T2 (temperatura do vaso do aço inoxidável) 80 °C.

Tabela 9 - Programa de aquecimento utilizado para reação de eterificação do glicerol com 30 minutos de reação

Etapa	Tempo	Potência (W)	T1 (°C)	T2 (°C)	Pressão (bar)
1	00:10:00	1000	150	80	100
2	00:30:00	1200	150	80	100

Fonte: Elaborada pela autora

Os reagentes podem ser colocados em rack com quatro vials de vidro ou diretamente no frasco de TFM, com agitador magnético para homogeneizar os produtos químicos durante as reações.

As reações testes assistidas por micro-ondas foram realizadas em rack com quatro vials de vidro com agitador magnético com temperaturas de 120, 150 e 180 °C, utilizando os líquidos iônicos, que tiveram resultados favoráveis nas reações com aquecimento convencional [Py⁺][p-TSA⁻] e ([ATS⁺][H₂PO₄⁻]) e com quantidades de 2, 8 e 10%, potência de 400 e 1200 W em tempos reacionais de 15, 30 e 60 minutos, conforme descrito na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições experimentais das reações testes da eterificação da glicerina (G) com álcool benzílico (AB) utilizando energia de micro-ondas.

Ensaio	Líquido iônico	Razão molar AB:G	T (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Tempo (min)	Potência (W)
1	[Py][p-TSA]	(3:1)	120	8	30	400
2		(3:1)	120	2	30	400
3		(3:1)	120	8	30	1200
4		(3:1)	120	2	30	1200
5		(4:1)	150	10	60	1200
6		(4:1)	150	10	30	1200
7		(4:1)	150	10	15	1200
8		(2:1)	150	10	30	1200
9		(4:1)	180	10	30	1200
10		(1:1)	180	10	30	1200
11	[ATS][H ₂ PO ₄]	(3:1)	120	2	30	400
12		(3:1)	120	8	30	400
13		(3:1)	120	8	30	1200
14		(3:1)	120	2	30	1200
15		(1:1)	180	8	30	1200
16		(4:1)	150	8	30	1200

Fonte: Elaborada pela autora

No final do processo reacional, a pressão do recipiente foi automaticamente diminuída, a tampa do reator aberta e então o frasco, com reação, retirado.

Devido à baixa conversão das reações realizadas em vials, o rack com vials foi substituído pelo frasco de TFM, no qual agitação foi mais eficiente, favorecendo uma melhor homogeneização dos reagentes durante a reação. Portanto escolheu-se o líquido iônico que apresentou melhor atividade catalítica, $[P_y^+][p-TSA^-]$, e repetiu-se algumas reações com uso do frasco de TFM com agitador magnético, no qual percebeu-se que a conversão da glicerina aumentou, direcionando então os estudos com utilização do planejamento fatorial completo.

5.6.2 PLANEJAMENTO FATORIAL DA ETÉRIFICAÇÃO DA GLICERINA COM ÁLCOOL BENZÍLICO COM UTILIZAÇÃO DE ENERGIA DE MICRO-ONDAS

Para otimizar as condições experimentais para etérificação da glicerina assistida por micro-ondas utilizou-se três variáveis do processo, temperatura ($^{\circ}C$), razão molar do álcool benzílico para glicerina (OH:G) e quantidade de catalisador em relação a glicerina (% m/m), mantendo constante a potência do micro-ondas em 1200W e tempo reacional de 30 minutos. Cada variável foi codificada em três níveis, sendo nível alto (+1), valor central (0) e nível baixo (-1), conforme descrito na Tabela 11. Durante o processo foram exibidos e plotados através de gráficos em tempo real, os perfis de temperatura, pressão e potência e calculado o valor médio da energia irradiada durante certos intervalos de tempo. No final do processo reacional a pressão foi automaticamente diminuída e a tampa do reator foi aberta para retirada do copo de teflon com a mistura reacional para análises posteriores.

Tabela 11 - Condições experimentais do planejamento fatorial realizado no micro-ondas, com fatores, níveis e ponto central codificados e não codificados

Fatores	Código	Níveis		
		Nível baixo (-1)	Ponto Central (0)	Nível alto (+1)
Temperatura ($^{\circ}C$)	T	150	165	180
Razão Álcool benzílico/Glicerina (mol)	AB:G	1:1	2,5:1	4:1
Concentração do catalisador (m/m%)	C	5	7,5	10

Fonte: Elaborada pela autora

A análise estatística foi realizada em quatro etapas: teste de significância dos fatores, análise gráfica dos resíduos, análise de variância (ANOVA) e aplicação do teste F para posterior rastreamento da superfície de resposta.

A otimização das condições reacionais para obtenção de éteres de glicerina foi através do Delineamento Composto Central e Metodologia de Resposta, utilizando a matriz de planejamento fatorial 2^3 com quatro pontos centrais e quatro pontos axiais, com ensaios realizados de forma aleatória.

5.6.3 ETERIFICAÇÃO DO GLICERINA DE BABAÇU E DE SOJA COM ÁLCOOL BENZÍLICO COM UTILIZAÇÃO DE ENERGIA DE MIDRO-ONDAS

Foram realizadas reações de eterificação com a glicerina de babaçu nas melhores condições reacionais encontradas no planejamento fatorial completo, utilizando energia de micro-ondas. Posteriormente, foi realizado as reações de eterificação otimizada com a glicerina de babaçu variando o tempo reacional em 15, 30, 60 e 120 minutos no micro-ondas.

5.7 CÁLCULO PARA CONVERSÃO DA GLICERINA E SELETIVIDADE DOS ÉTERES DE GLICERINA

O método empregado para quantificação dos produtos reacionais foi padronização externa, utilizando-se de curva analítica dos padrões cromatográficos comerciais (R)(±)-3-benzyloxy-1,2-propanediol (Fluka, $\geq 97\%$), 1,3-dibenzyloxy-2-propanol (Aldrich, $\geq 97\%$) e Dibenzyl ether (Fluka, $\geq 98\%$) por análise de regressão linear a fim de calcular a seletividade dos éteres, enquanto para determinação da conversão da glicerina, foi utilizada a glicerina P.A. (Synth 99,5%), através da Equação 4. As injeções foram em triplicata em cromatógrafo gasoso GC-2010 (Shimadzu), com detector por ionização em chamas (CG-DIC), auto injetor AOC-20i, coluna EquityTM_1 (Sulpelco) (30mx0.25mmx0.25 μ m) e temperatura do detector 250°C usando modo de injeção razão de split, com fluxo de 1,6ml/min. A programação ocorreu com temperatura inicial 90°C, permanecendo por 3 minutos nessa rampa e taxa de temperatura 10°C/min, depois 230°C durante por 8 minutos, com velocidade de 20°/min até 320°C, que permaneceu até o final da corrida de 29,50 minutos.

$$C_{\text{glicerina}} (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

Sendo: C_i = concentração inicial da glicerina;
 C_f = concentração final da glicerina

A identificação dos componentes individuais do produto reacional ocorreu através de cromatografia gasosa por porcentagem de área, que previamente foi retirando uma alíquota de 10 μ L da reação, transferida para balão volumétrico de 5 mL e completado com o solvente acetonitrila e então transferida a solução para vials de 2 mL para analisar o percentual dos éteres de glicerina no CG-EM, apresentado na forma de pico, que foi obtido a partir do cromatograma integrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OBTENÇÃO DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU E DA SOJA

Na produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de babaçu foram obtidos 19,54% de glicerina e 80,46% de biodiesel, enquanto com o óleo da soja obtiveram-se 20,70% de glicerina e 79,30% de biodiesel. O conteúdo de glicerina do biodiesel da soja em relação ao de babaçu é superior em 1,16 %.

Segundo Morison (2000) essa diferença deve-se ao tipo de óleo utilizado. Portanto, apesar de haver pouca diferença na quantidade de glicerina produzida a partir das duas oleaginosas utilizadas, a produção da glicerina do biodiesel da soja foi um pouco maior devido a quantidade de ácidos graxos C18 ter um maior percentual em relação ao C12 da glicerina do biodiesel de babaçu, em virtude do glicerol ocorrer em forma combinada em gorduras e óleos vegetais, presente como um triglicerídeo combinado com ácidos graxos como os ácidos esteárico, oléico, palmítico e láurico.

Fazendo comparação com os resultados obtidos por Rocha et al. (2008), Silva et al. (2008) e Nicolau et al. (2018), é apresentado na Tabela 12 a composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos, por CG-EM, na transesterificação dos óleos de babaçu e da soja.

Tabela 12 - Composição percentual dos ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos através da transesterificação dos óleos de babaçu e soja

Ácidos Graxos	Este estudo (%)		Rocha et al. (2008) (%)		Silva et al. (2008) (%)		Nicolau et al. (2018) (%)	
	Babaçu	Soja	Babaçu	Soja	Babaçu	Soja	Babaçu	Soja
Caprílico (C8:0)	7,09	-	4,8	-	5,04	-	6,38	-
Cáprico (C10:0)	7,00	-	5,0	-	1,69	-	6,32	-
Láurico (C12:0)	24,55	-	41,6	-	34,98	-	43,80	-
Mirístico (C14:0)	21,62	-	17,9	-	13,23	-	12,41	-
Palmítico (C16:0)	12,62	11,80	9,4	9,6	3,01	11,65	7,93	10,60
Esteárico (C18:0)	4,85	3,87	4,9	4,4	1,59	2,32	3,78	3,90
Oléico (C18:1)	19,74	22,92	13,3	34,9	7,20	19,85	13,50	25,92
Linoléico (C18:2)	2,32	59,72	3,2	51,1	5,62	45,73	2,50	49,80
Linolênico (C18:3)	0,21	1,47	-	-	0,87	0,55	0,16	5,86

Fonte: Elaborada pela autora

Verifica-se que esses autores obtiveram ésteres metílicos por processos diferenciados, mas seus resultados podem ser utilizados para comparar com os dados deste estudo, que utilizou hidróxido de potássio como catalisador.

Rocha e colaboradores (2008) realizaram a transesterificação dos óleos de babaçu e soja na razão molar óleo:metanol de 1:6, utilizando 1% (m/m) do catalisador NaOH a 65°C

em 1 hora de reação. O ácido láurico foi o ácido graxo majoritário no biodiesel de babaçu e o linoleico no biodiesel da soja.

Nos estudos realizados por Silva et al (2008), o biodiesel foi preparado com 100 g de óleo, 20 g de metanol, 3 gotas de solução de NaOH ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) e 2g dos catalisadores heterogêneos de Co (II) adsorvidos em quitosana. A mistura foi agitada a 70°C por 3 horas para conversão de óleos de babaçu e soja em biodiesel mostrando o perfil de ácidos graxos do biodiesel de soja semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Enquanto Nicolau et al. (2018) produziram biodiesel de babaçu e soja utilizando razão molar óleo:metanol (1:6) e 1g do catalisador homogêneo KOH para cada 100 g de óleo, sob agitação a 28°C em 60 minutos. Os ésteres obtidos a partir do óleo de babaçu possuem importantes propriedades térmicas que contribuem para seu uso como combustível quando utilizado a mistura de ésteres do óleo de babaçu e soja, principalmente pelo fato que o óleo de babaçu é considerado um óleo não comestível, devido ao seu alto teor de gordura saturada (Nicolau et al., 2018).

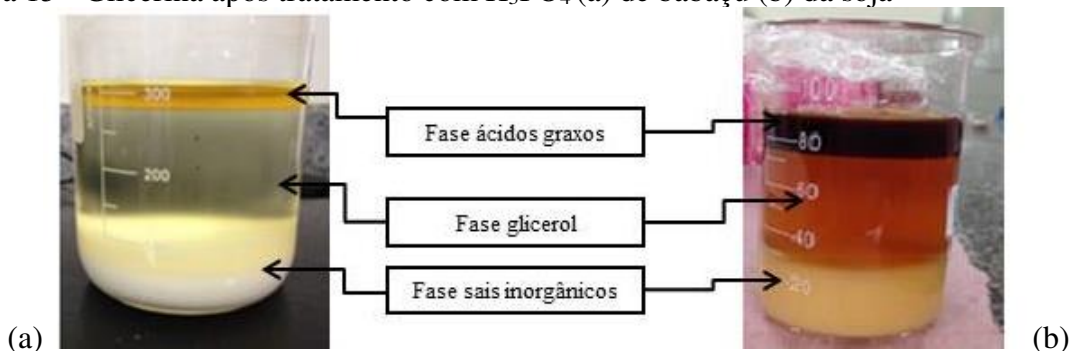
Contatou-se, que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os autores supracitados, onde o constituinte predominante no biodiesel de babaçu é o ácido saturado, láurico (C12:0), enquanto no biodiesel da soja é o ácido insaturado linoléico (C18:2), além de observar, que no biodiesel de soja não há presenças dos ácidos saturados C8:0, C10:0, C12:0 e C14:0. As diferenças entre o resultado deste estudo e dos outros autores, deve-se aos procedimentos experimentais distintos utilizados por cada autor, como temperatura, tipo de catalisador e razão molar óleo:álcool utilizados no processo.

6.2 TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA DO BIODIESEL DE BABAÇU E SOJA

Na glicerina residual do biodiesel estão presentes o metanol, sais de ácidos graxos, resíduos de óleo e catalisador. O tratamento da glicerina com ácido fosfórico, alterando o pH da glicerina inicial de 12,8 para pH 2-5 favoreceu a formação de um sistema heterogêneo, conforme Figura 15 (a) e (b), compreendido em uma fase superior líquida e mais escura, rica em ácidos graxos, uma fase inferior sólida branca constituída de sais de fosfato de potássio e uma fase intermediária líquida rica em glicerina, com alguma quantidade de metanol. De acordo com Hájek e Skopal (2010) o ácido fosfórico concentrado neutraliza o sabão, presente na glicerina, formando ácidos graxos e sal inorgânico (Equação 5).



Figura 15 - Glicerina após tratamento com H_3PO_4 (a) de babaçu (b) da soja



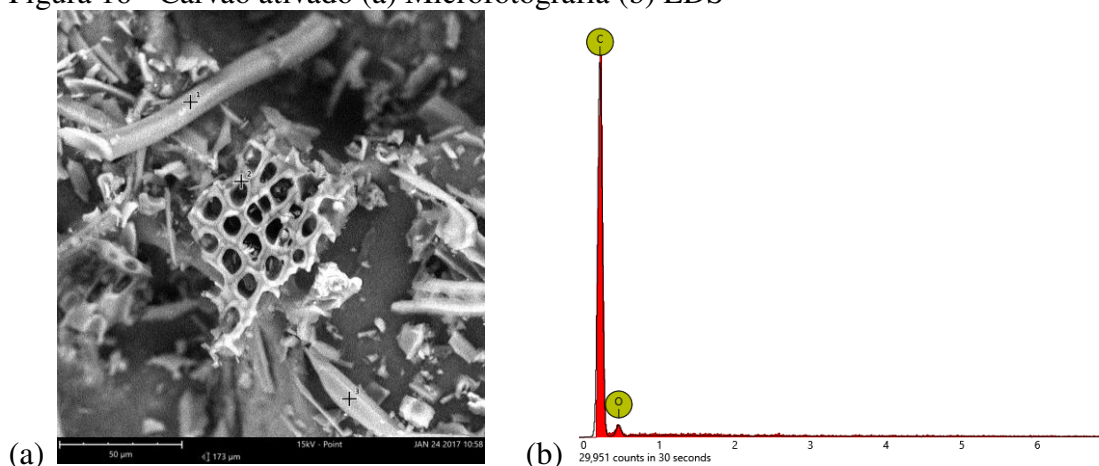
Fonte: Elaborada pela autora

Após a separação da fase intermediária fez-se a separação metanol residual através de destilação, obtendo-se uma glicerina com coloração levemente mais clara que a glicerina bruta separada do biodiesel. É interessante ressaltar, que não é viável evaporar o metanol antes da adição do ácido fosfórico, pois a amostra da glicerina fica muito viscosa dificultando a agitação magnética, homogeneização do ácido fosfórico na amostra e separação das fases.

Os adsorventes, talco comercial e carvão ativado, foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estudo da morfologia da superfície do material e a técnica de microanálise EDS acoplada ao MEV para fornecer uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície dos adsorventes.

Na Figura 16(a) observa-se uma estrutura com cavidade, poros alongados e abertura de formato oval na superfície da amostra do carvão ativado, permitindo adsorver impurezas como catalisador, ácidos graxos e outros resíduos presentes na amostra da glicerina de babaçu e de soja. Por meio do EDS (Figura 16b), sendo determinado de forma aleatória em três regiões diferentes foi constatado uma percentagem de 34% e 66% referente a oxigênio e carbono, respectivamente, o que corresponde a composição de materiais carbonáceos e orgânico como é o caso do carvão ativado.

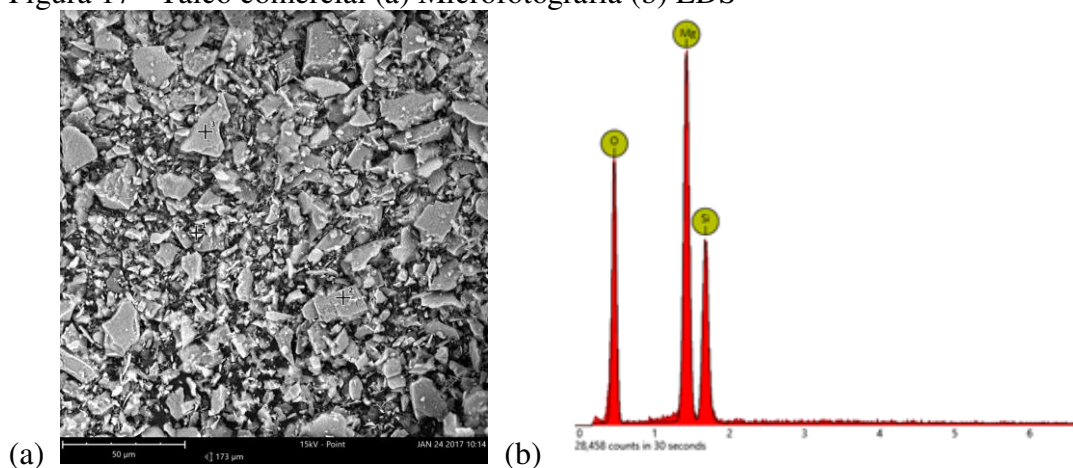
Figura 16 - Carvão ativado (a) Microfotografia (b) EDS



Fonte: Elaborada pela autora

A micrografia do adsorvente talco comercial (Figura 17a) apresentou uma estrutura tipo lamelar, típica de argilas de silicato de magnésio, constatando a presença de silício, magnésio e oxigênio, com concentração percentual de 11,0%, 20,2% e 68,8%, respectivamente (Figura 17b).

Figura 17 - Talco comercial (a) Microfotografia (b) EDS



Fonte: Elaborada pela autora

O talco consiste em um pó branco mesoporoso, com estrutura composta por uma lâmina octaédrica contendo magnésio entre duas lâminas tetraédricas de silício, portanto um silicato de magnésio (DARÉ et al., 2015).

As percentagens dos elementos químicos presentes nas superfícies estudadas, indicadas através das análises de EDS, do carvão ativado e talco comercial estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise percentual da composição química dos adsorventes carvão ativado e talco comercial

ADSORVENTES	Elemento Químico	Símbolo	Concentração Percentual (%)
Carvão Ativado	Oxigênio	O	34 (±4,8)
	Carbono	C	66 (±0,8)
Talco Comercial	Silício	Si	11,0 (±1,6)
	Magnésio	Mg	20,2 (±1,1)
	Oxigênio	O	68,8 ((±1,5)

Fonte: Elaborada pela autora

A porosidade de um material, de acordo a IUPAC, pode ser classificada segundo o diâmetro de poros em microporosos (0 - 20 Å), no qual estão associados à adsorção de moléculas de dimensões pequenas, mesoporos (20 - 500 Å), capaz de adsorver moléculas

grandes e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$), utilizados para o transporte de moléculas gasosas (CARVALHO, 2018). Portanto o carvão comercial utilizado neste estudo é classificado como microporo, com elevada área superficial comparado com o talco, que é classificado como mesoporo e possui uma área superficial menor.

A Tabela 14 apresenta os parâmetros que descrevem a porosidade dos adsorventes carvão ativado comercial P.A. em pó, caracterizado por Carvalho (2018) e do talco comercial da Cromoline, caracterizado por Santos (2010), o mesmo utilizado neste estudo.

Tabela 14 - Características dos adsorventes carvão e talco comercial

Características	Carvão comercial ativado	Talco comercial
Área superficial (m^2/g)	64,023	8,610
Volume de poros (cc/g)	0,117	0,029
Diâmetro de poros médio (\AA)	18,859	134,87

Fonte: Santos (2010) e Carvalho (2018)

Segundo Mangoni; Dias; Constantino (2015) devido ao talco possuir uma estrutura lamelar, constitui a classe dos filossilicatos, podendo ser considerado um argilomineral, termo designado aos silicatos hidratados de magnésio (ou alumínio).

Rahman; Kishimoto; Urabe (2015) utilizaram o talco como adsorvente para remoção de corantes em água, sendo constatado, que este adsorvente consiste em um material sintetizado a partir de sílica e hidróxido de magnésio com grande capacidade de adsorção e reutilização, podendo ser empregado como um adsorvente alternativo de baixo custo (Grafia; Castillo; Barbosa, 2014).

Santos (2010) utilizou o talco e a bentonita na purificação a seco do biodiesel de babaçu e soja verificando que os adsorventes foram eficientes e que o talco possui estrutura lamelar, alto grau de cristalinidade e poros com várias formas cristalinas, favorecendo uma rápida adsorção.

A Tabela 15 apresenta resultados das análises CG-EM da glicerina de babaçu bruta e purificada, com os adsorventes carvão ativado e talco comercial.

Tabela 15 - Composição da glicerina bruta de babaçu e da glicerina purificada com os adsorventes carvão ativado (CA) e talco comercial (TC)

Glicerina de Babaçu Bruta (%)		Glicerina de Babaçu Purificada (%)		
			CA	TC
Capriato de metila	2,04	Glicerol	96,69	97,83
Lauriato de metila	20,45	Ácido palmítico	1,27	0,90
Miristato de metila	7,65	Ácido oléico	2,04	1,27
Palmitato de metila	3,69			
Glicerol	56,56			
Estereato de metila	0,73			
Oleato de metila	6,06			
Ácido láurico	2,12			
Ácido linoléico	0,70			

Fonte: Elaborada pela autora

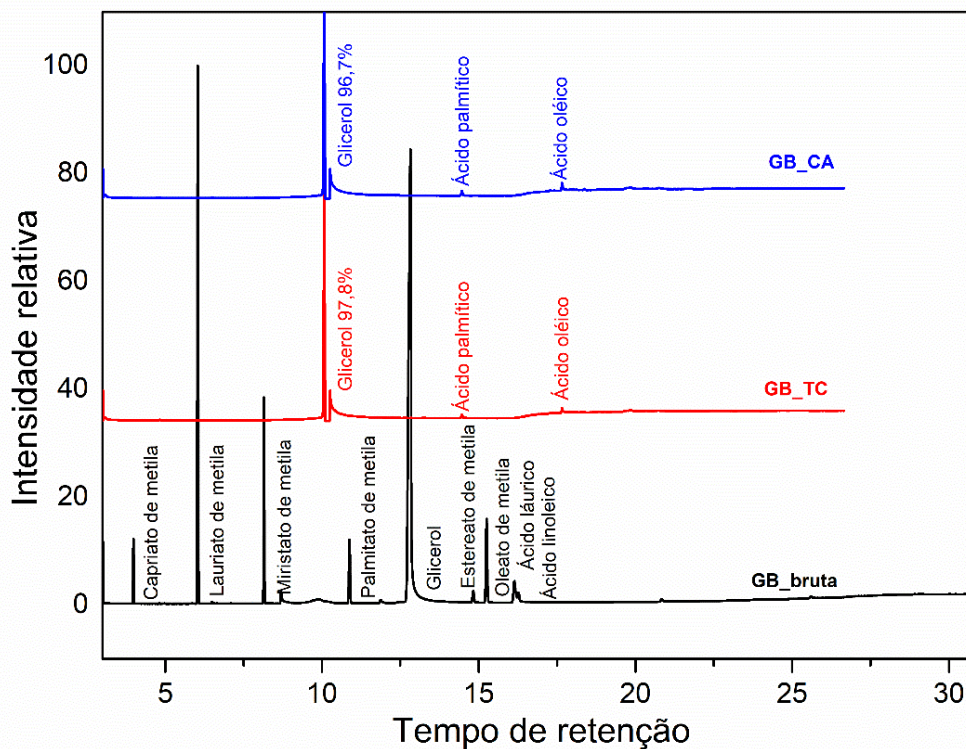
Notas:

CA (Carvão ativado) e TC (Talco comercial)

Verificou-se que na glicerina bruta de babaçu, o teor de glicerol foi 56,66% devido a presença de ésteres da produção de biodiesel e de ácidos graxos, considerados resíduos da fase da glicerina. Após o tratamento da glicerina de babaçu, a fase dos ácidos graxos foi separada da fase rica em glicerina, aumentando seu teor com carvão ativado (CA) e talco comercial (TC), para 96,60% e 97,83%, respectivamente, verificando-se que o talco comercial (silicato de magnésio) adsorveu mais ácidos graxos da glicerina de babaçu, que o carvão ativado, provavelmente devido o talco possuir boa capacidade de absorção de óleos e gorduras, segundo Daré et al., (2015).

A Figura 18 apresenta os resultados da análise CG-EM da glicerina de babaçu separada do biodiesel (glicerina bruta), no qual observa-se um aumento considerável acima de 96% do teor de glicerol após a purificação com talco comercial e carvão ativado, confirmando a total eliminação dos ésteres e restando uma quantidade mínima dos ácidos palmítico e oléico.

Figura 18 - Cromatograma CG-EM da glicerina de babaçu purificada com carvão ativado (GB_CA), da glicerina purificada com talco comercial (GB_TC) e da glicerina bruta de babaçu (GB_bruta)



Notas:

GB_CA – Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado; GB_TC - Glicerina de babaçu purificada com talco comercial; GB_bruta - Glicerina de babaçu bruta

A Tabela 16 apresenta resultados das análises CG-EM das amostras da glicerina da soja bruta e purificada, observando-se um teor de glicerol de 82,56% na glicerina bruta com presença de resíduos oriundos da transesterificação, no qual foram eliminados em parte após a purificação com os adsorventes, sendo mais efetivo o carvão ativado, pois com o uso do talco comercial percebe-se que a glicerina purificada ainda continha 13% dos ácidos linoléico, oléico e palmítico.

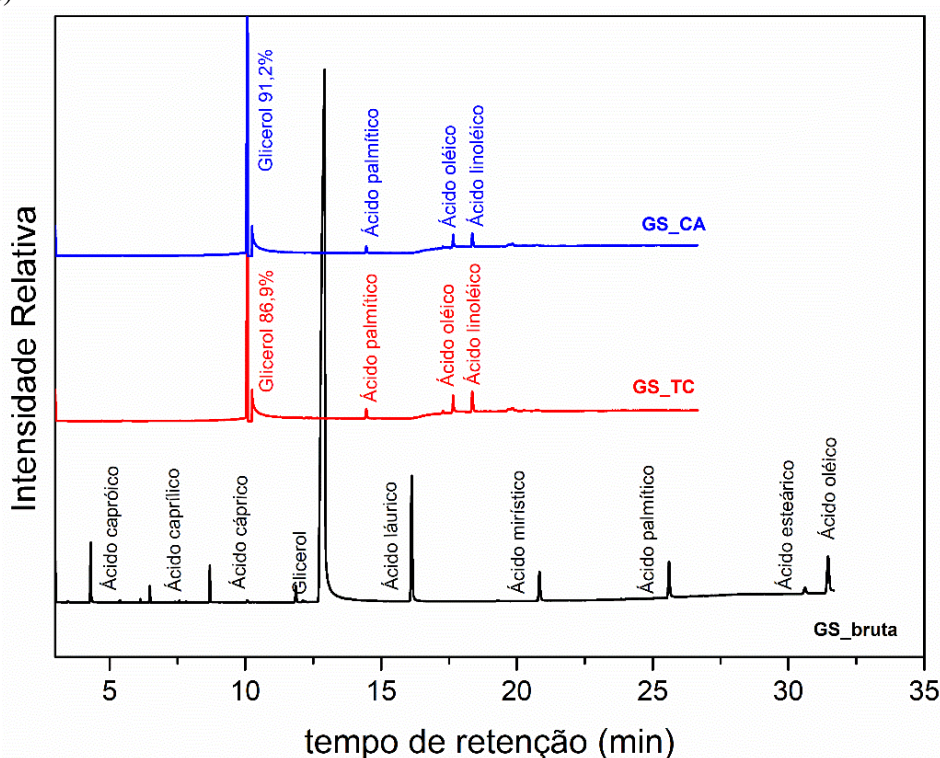
Tabela 16 - Composição da glicerina bruta da soja, dos ácidos graxos presentes na glicerina e da glicerina após purificação com os adsorventes carvão ativado (CA) e talco comercial (TC)

Glicerina da Soja Bruta (%)		Glicerina da Soja Purificada (%)	
		CA	TC
Glicerol	82,56	91,18	86,90
Ácido capríico	0,57	Ácido palmítico	1,63
Ácido caprílico	1,12	Ácido oléico	3,25
Ácido cáprico	0,83	Ácido linoléico	3,94
Ácido láurico	7,08		
Ácido mirístico	1,76		
Ácido palmítico	2,37		
Ácido esteárico	0,48		
Ácido oléico	3,23		

Notas: CA (Carvão ativado) e TC (Talco comercial)

O cromatograma da glicerina de soja purificada está representada na Figura 19, apresentando teor de 91% e 87% com a utilização dos adsorventes carvão ativado e talco comercial, embora tenha sido obtido um teor de glicerina acima de 90% com uso do carvão ativado, observa-se que os resultados foram inferiores aos obtidos com o tratamento da glicerina de babaçu, pois ainda havia resíduos acima de 8% dos ácidos linoléico, oléico e palmítico, provavelmente devido ao tratamento com ácido fosfórico, no qual o pH não foi tão ácido quanto o pH obtido no tratamento da glicerina de babaçu.

Figura 19 - Cromatograma CG-EM da glicerina da soja purificada com carvão ativado (GS_CA), da glicerina purificada com talco comercial (GS_TC) e da glicerina bruta de soja (GS_bruta)



Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

GS_CA – Glicerina de soja purificada com carvão ativado; GS_TC – Glicerina de soja purificada com talco comercial; GS_bruta – Glicerina da soja bruta

Após o processo de acidificação com ácido fosfórico das amostras da glicerina de babaçu e soja, observou-se um sistema trifásico (Figura 15 citada anteriormente), no qual a fase superior, denominada de fase de ácidos graxos, foi analisada através das análises CG-EM, sendo apresentado na Tabela 17 sua composição.

Tabela 17 - Ácidos graxos presentes nas amostras da glicerina de babaçu e soja

Ácidos graxos na glicerina de babaçu (%)			Ácidos graxos na glicerina da soja (%)		
TR (min)	Nome	% Área	TR (min)	Nome	% Área
7,522	Ácido capróico	1,54	9,558	Palmitato de metila	1,15
8,704	Ácido caprílico	15,60	10,065	Glicerol	2,65
9,737	Ácido cáprico	9,37	10,668	Oleato de metila	2,19
10,762	Ácido láurico	52,11	10,947	Linoleato de metila	4,67
12,140	Ácido mirístico	12,10	14,502	Ácido palmítico	15,90
14,284	Ácido palmítico	4,00	17,308	Ácido esteárico	3,53
17,494	Ácido oléico	5,28	17,720	Ácido oleico	20,57
			18,478	Ácido linoleico	42,96
			19,437	Ácido linolênico	6,38

Fonte: Elaborada pela autora

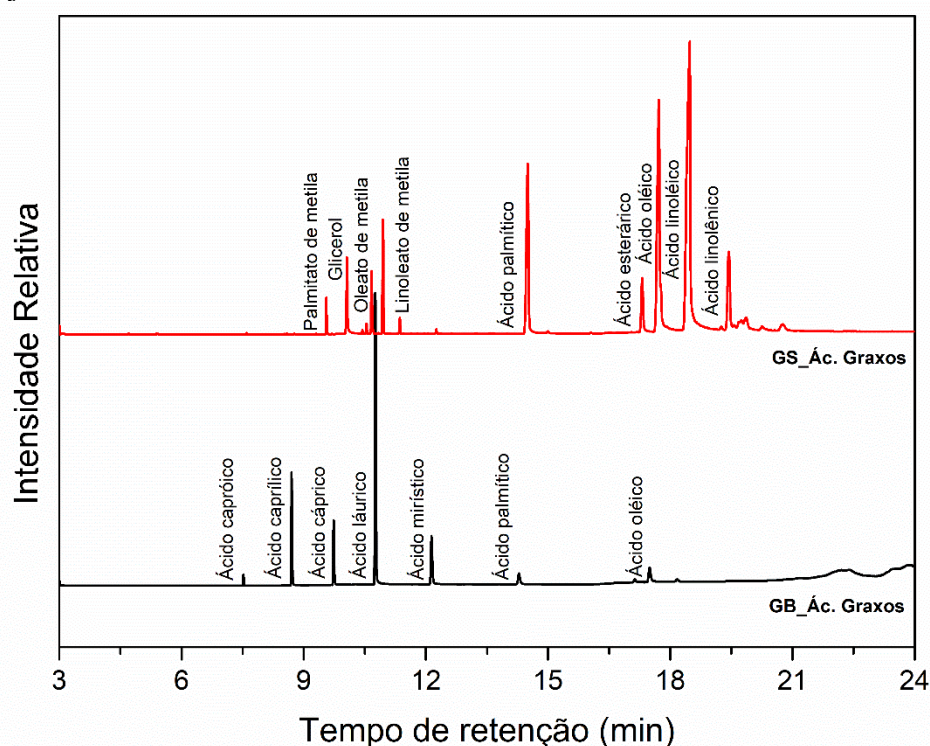
Notas:

TR = tempo de retenção

Verificou-se a presença dos ácidos graxos saturados láurico (C12:0) com 52,11%, seguido do ácido caprílico (C8:0) 15,60%, ácido mirístico (C14:0) 12,10% e ácido cáprico (C10:0) 9,37% na fase superior do tratamento da glicerina de babaçu. Enquanto na amostra da glicerina da soja, os ácidos graxos majoritários são insaturados, com 42,96% e 20,57% dos ácidos graxos linoléico (C18:2) e oléico (C18:1), respectivamente.

A Figura 20 apresenta o cromatograma CG-EM dos ácidos graxos presentes nas amostras da glicerina de babaçu e soja e seus respectivos tempos de retenção.

Figura 20 – Cromatograma CG-EM dos ácidos graxos presentes nas amostras da glicerina de babaçu e soja



Fonte: Elaborada pela autora

No cromatograma representativo da fase superior do tratamento da glicerina da soja (GS_Ácidos graxos), observa-se a uma pequena quantidade presente da glicerina da soja (2,65%) e de alguns ésteres (8,01%). Por outro lado, na fase superior analisada no tratamento da glicerina de babaçu, há presença apenas de ácidos graxos, confirmando assim um maior percentual na purificação da glicerina de babaçu.

6.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

As características físico-químicas da glicerina bruta de babaçu (GB), da glicerina de babaçu purificada com carvão ativado (GB-CA) e purificada com talco comercial (GB-TC), assim como glicerina bruta de soja (GS) e glicerina de soja purificadas com carvão ativado (GS-CA) e com talco comercial (GS-TC) foram analisadas em relação à densidade a 20°C, viscosidade a 40°C, pH e condutividade, sendo apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 - Análises físico-químicas da glicerina de babaçu e da soja*

Amostras	Densidade (20 °C) (g/cm ³)	Viscosidade (40°C) (mPa.s)	pH	Condutividade (25°C) (μS.s ⁻¹)
GB	1,03 ± 0,02	6,57 ± 0,03	12,84 ± 0,01	2364 ± 1,15
GB-CA	1,23 ± 0,01	40,99 ± 0,13	2,20 ± 0,02	73,4 ± 1,41
GB-TC	1,22 ± 0,01	37,92 ± 0,05	2,27 ± 0,01	76,43 ± 0,06
GS	0,97 ± 0,00	3,86 ± 0,01	12,88 ± 0,01	2979 ± 1,00
GS-CA	1,16 ± 0,01	9,61 ± 0,01	5,39 ± 0,01	369 ± 1,53
GS-TC	1,16 ± 0,00	9,79 ± 0,05	5,31 ± 0,01	346 ± 1,52
G-pura	1,26	269	6,21	0,28

Fonte: Elaborada pela autora

* Dados expressos com a média das medidas realizadas em triplicata ± desvio padrão

Notas:

GB: Glicerina bruta de babaçu; GB-CA: Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado; GB-TC: Glicerina de babaçu purificada com talco comercial; GS: Glicerina bruta de soja; GS-CA: Glicerina de soja purificada com carvão ativado; GS-TC: Glicerina de soja purificada com talco comercial; G-pura: Glicerina pura

A densidade das amostras de glicerina bruta, tanto de babaçu quanto da soja ficaram menores que a densidade da glicerina pura (1,26 g.cm⁻¹), devido à presença de metanol nas amostras, tornando-se mais viscosa após sua purificação. As densidades obtidas para glicerina de babaçu e da soja brutas foram próximos aos valores 1,01 e 1,05 g/cm³ encontrados por Hu et al. (2012) e Nanda et al. (2014). As amostras da glicerina de babaçu purificadas ficaram com densidade mais próxima da glicerina pura.

A viscosidade cinemática foi realizada a 40°C, por meio do método ASTM utilizado para amostras de biodiesel, no qual não é comumente encontrado na literatura, conferindo amostras mais viscosas para a glicerina de babaçu que da soja. Devido a viscosidade variar com

a temperatura, a glicerina flui mais facilmente a 40 °C que a 20 °C, pois à medida que a temperatura aumenta, a velocidade média das moléculas em um líquido aumenta e a quantidade de tempo de escoamento diminui (ELERT, 2017).

Neste trabalho mediu-se a viscosidade cinemática da glicerina pura (40 °C), resultando em 214,018 cSt. Sabendo-se que a viscosidade cinemática é a razão entre a viscosidade de um fluido e sua densidade, calculou-se a viscosidade dinâmica ou simplesmente viscosidade, resultando em 269 mPa.s (40 °C), valor relativamente aproximado ao encontrado por Elert (2017), que obteve 280 mPa.s (40 °C) e 1420 mPa.s (20 °C).

As amostras de glicerina apresentaram baixos valores de pH, pois não foi feita a etapa de neutralização da amostra, para ficar com pH próximo de 6, que é o pH da glicerina pura, devido o objetivo deste trabalho em convertê-la em éteres, no qual o meio ácido favorece a reação de esterificação.

Como a condutividade depende da concentração de íons presentes nas amostras, os resultados foram coerentes, pois a condutividade elétrica das amostras na glicerina bruta foi maior, devido a presença de ácidos graxos e resíduos do catalisador básico, no qual após a purificação o seu valor foi reduzido.

A condutividade da glicerina pura comercial obtida a 25 °C foi $0,28 \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$, estando de acordo com o valor da condutividade elétrica específica de $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{s}^{-1}$ obtido à temperatura de 20 °C nos estudos realizados por Christoph et al. (2006), embora bem inferior aos valores obtidos nas amostras da glicerina purificada, pois estas não foram neutralizadas.

De acordo os resultados obtidos por meio das análises físico-químicas, verifica-se que a diferença entre os valores obtidos nas análises da glicerina bruta e purificada confirmam a remoção de resíduos e aumento na concentração do glicerol na amostra purificada.

6.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DAS AMOSTRAS DE GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

Os espectros da glicerina purificada com carvão ativado e com talco comercial foram sobrepostos aos espectros da glicerina bruta proveniente do biodiesel de babaçu (Figura 21a) e da glicerina da soja (Figura 21b), evidenciando a semelhança nos modos vibracionais exatamente nas mesmas regiões.

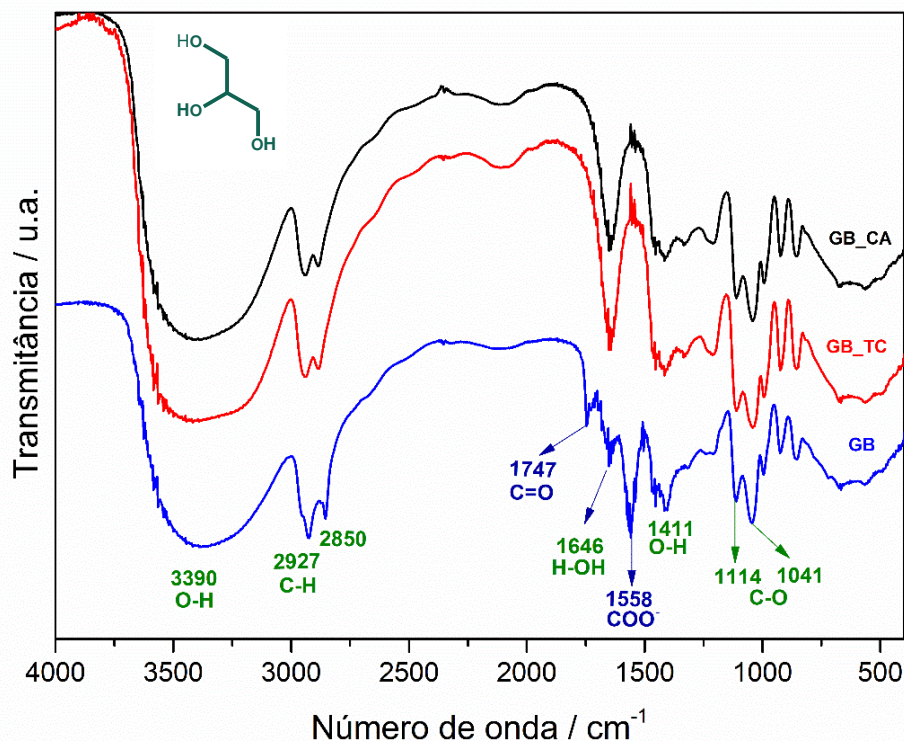
Na Figura 21a, observa-se na amostra da glicerina bruta de babaçu (GB), modos vibracionais adicionais em 1558 cm^{-1} , indicando a presença de impurezas contendo o íon carboxilato e vibrações de deformação axial em 1747 cm^{-1} indicando a presença de grupo carbonila (C=O) de éster e/ou ácidos carboxílicos, evidenciando a ausência desses modos

vibracionais nas amostras da glicerina purificada com carvão ativado (GB-CA) e talco comercial (GB-TC).

Na região de 3390cm^{-1} observa-se vibrações de deformação angular no plano O-H relativas as hidroxilas da glicerina e estiramento axial característica do metileno (CH_2) observadas na região 2927 e 2850 cm^{-1} . Os modos vibracionais na região 1114 e 1041 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ligação C-O e em 1411 cm^{-1} observa-se uma banda de acoplamento da deformação dos metilênicos e das ligações C-O-H das hidroxilas. A deformação na região 1646 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação da hidroxila a um átomo de hidrogênio (H-OH), das moléculas de água presente nas amostras glicerina.

Por meio das análises de infravermelho, verificou-se que alguns modos vibracionais presentes nas amostras da glicerina bruta, relativos a ésteres e ácidos graxos, estavam ausentes nas amostras da glicerina purificada tanto com o carvão ativo, quanto com o talco, demonstrando a eficiência do método utilizado no tratamento e purificação das amostras de glicerina de babaçu.

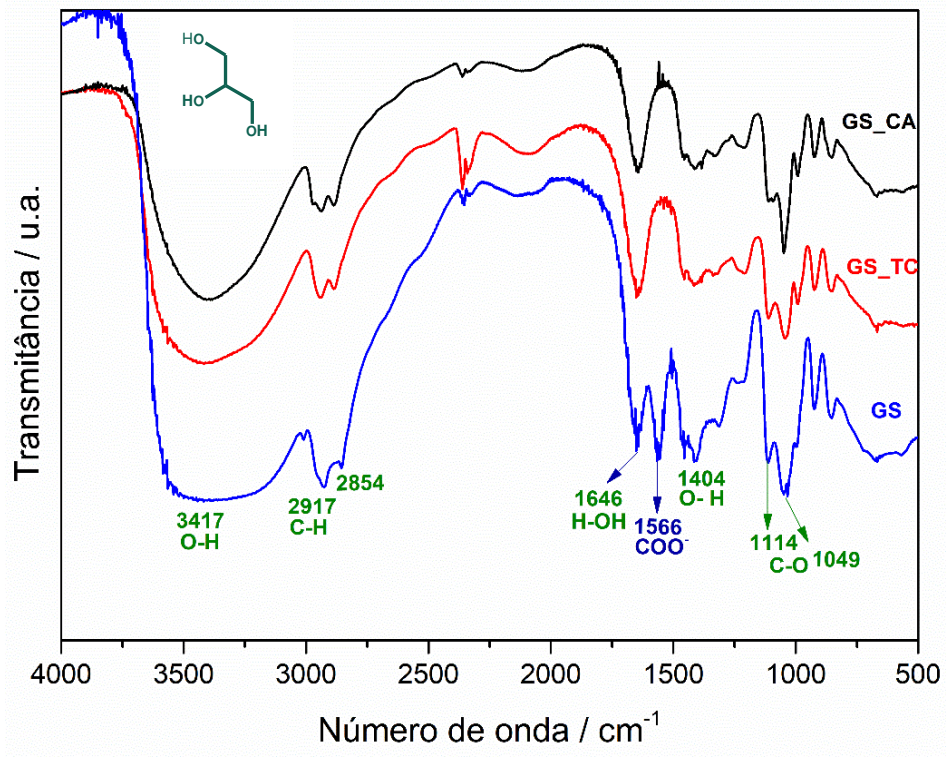
Figura 21 - Espectro na região do FTIR das amostras da glicerina: (a) de babaçu e (b) da soja



(a)

Notas:

GB – Glicerina bruta de babaçu; GB_TC – Glicerina de babaçu purificada com talco comercial; GB_CA – Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado



Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

GS – Glicerina bruta de soja; GS_TC – Glicerina de soja purificada com talco comercial; GS_CA – Glicerina de soja purificada com carvão ativado

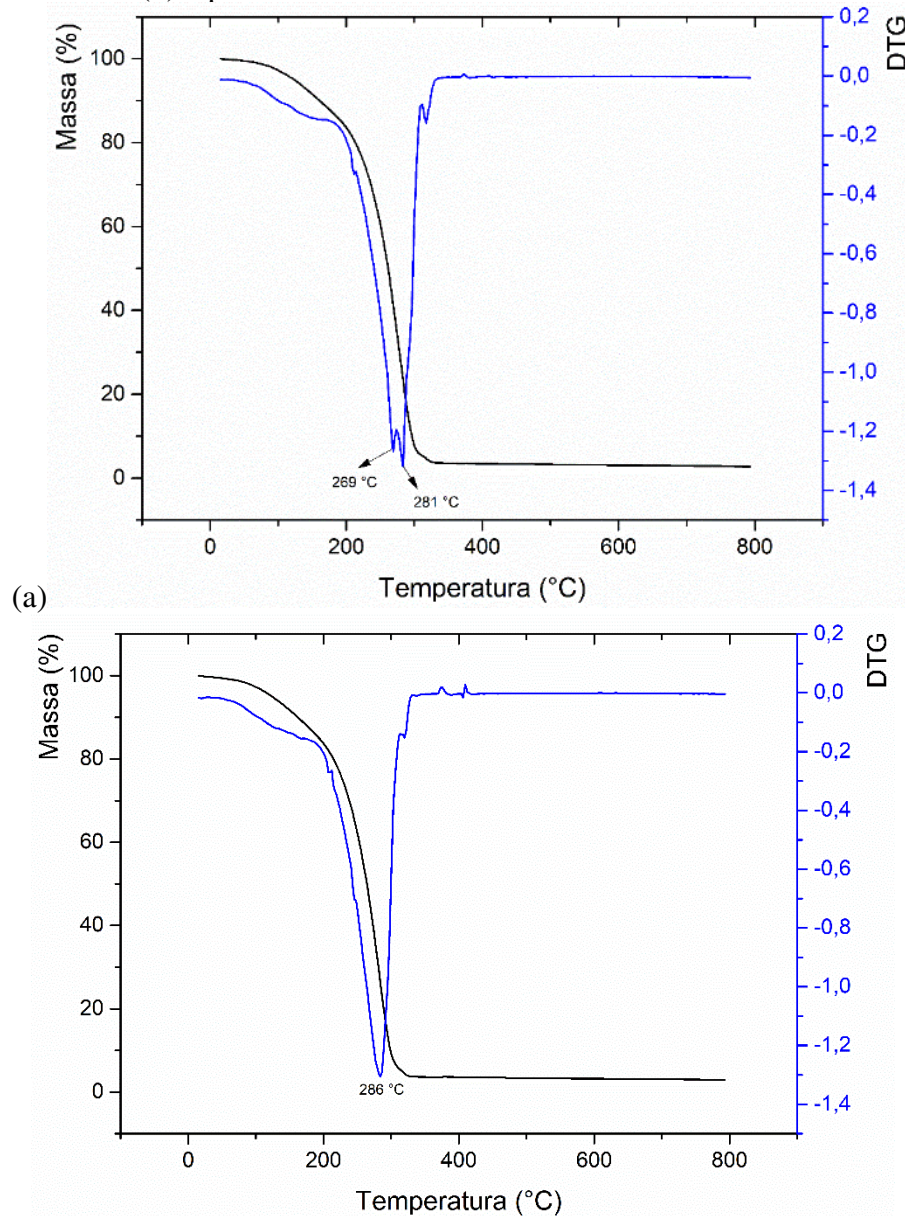
Na Figura 21b encontram-se os espectros de infravermelhos das amostras de glicerina bruta de soja (GS) comparada com as amostras de glicerina de soja purificada com carvão ativado (GS-CA) e com talco comercial (GS-TC), observando semelhanças nas amostras na região 3417 cm^{-1} referente a deformação angular de O-H, em 1404 cm^{-1} deformação angular do grupamento CH_2 e CH_3 e vibrações de deformação axial de C-O da glicerina entre 1260 e 100 cm^{-1} (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2013). A deformação angular em 1646 cm^{-1} atribui-se à presença de moléculas de água presente nas amostras da glicerina.

Na amostra da glicerina bruta de soja observa-se deformação axial na região 1566 cm^{-1} indicando a presença do íon carboxilato, comprovando a redução desses picos nas amostras da glicerina purificada com os adsorventes, evidenciado que estes contaminantes foram eliminados.

6.2.3 ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA

Com intenção em melhor caracterizar as amostras de glicerina e identificar o teor de água e possíveis contaminantes foi verificado o comportamento térmico das amostras de glicerina do biodiesel de babaçu e da soja, através das curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 22. Fez-se a perda de massa com a temperatura (TG) e primeira derivada da curva de perda de massa (DTG) da glicerina de babaçu purificada com carvão ativado (a) e para glicerina purificada com talco comercial (b).

Figura 22 - Curva termogravimétrica para a perda de massa com a temperatura (cor preta) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor azul) da glicerina de babaçu (a) purificada com carvão ativado e (b) e purificada com talco comercial



(b)

Fonte: Elaborada pela autora

Em cada uma das curvas foram observados dois eventos, sendo a primeira perda de massa referente a volatilização do teor de água e materiais voláteis e o segundo evento, a vaporização da glicerina e dos ácidos graxos residuais palmítico e oléico, ainda presentes na glicerina de babaçu após purificação.

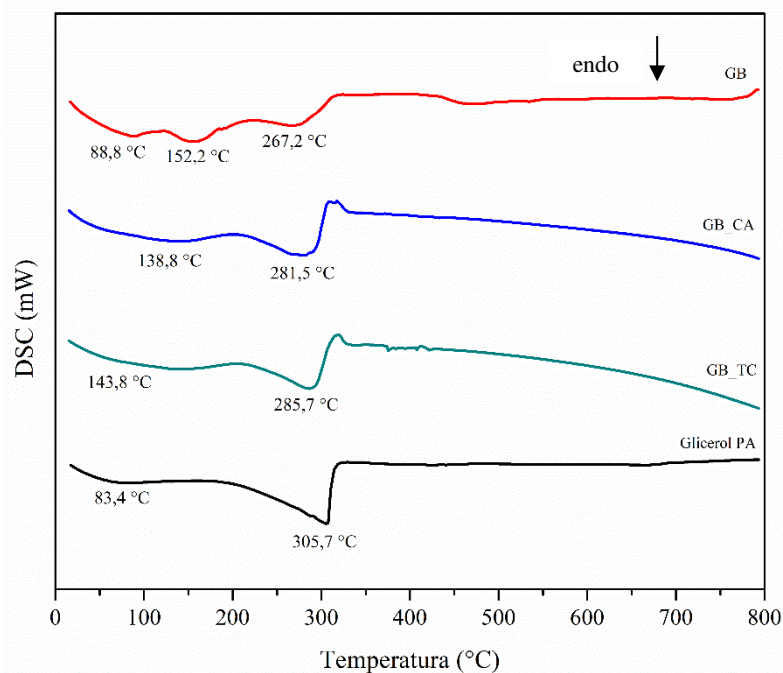
Na curva TG das amostras de glicerina de babaçu bruta o teor de água foi 8,34%, sendo diminuído após a purificação com carvão e talco, apresentando teor de água de 4,51% e 3,72%, respectivamente. Resultados semelhantes foram apresentados por Mattos (2014), que identificou o teor de água através de análises térmicas, obtendo 4,32% em relação a umidade da amostra da glicerina neutralizada.

A glicerina P.A, apresentou 0,42% de perda de água, com T_{onset} 18,3 °C e T_{offset} 121,9 °C, devido à natureza higroscópica do reagente, observados também por Castelló; Dweck; Aranda (2009) e Alba (2009), que fez estudo do teor de água em amostras de glicerina utilizando o titulador coulométrico Karl Fisher e análise termogravimétrica, obtendo 0,6% (Karl Fisher) e 0,5% (termogravimetria), valores muito próximos aos obtidos neste estudo.

Observa-se que a curva DTG da amostra de glicerina com o uso do adsorvente talco apresentou um pico bem definido em relação ao pico da curva DTG com uso do carvão, confirmando os resultados obtidos através da análise CG-EM mostrada anteriormente (Tabela 15) para as mesmas amostras, que indicam o talco como melhor adsorvente para eliminação de impurezas e menor teor de água na glicerina de babaçu.

A Figura 23 apresenta as curvas DSC para as amostras da glicerina de babaçu bruta sobrepostas as da glicerina purificada e glicerina P.A, mostrando, que os adsorventes utilizados foram fundamentais na purificação da glicerina bruta, apresentando três eventos devido a presença de impurezas.

Figura 23 - Curvas DSC das amostras de glicerina de babaçu bruta sobreposta às amostras da glicerina purificada com carvão, com talco e da glicerina P.A.



Fonte: Elaborada pela autora

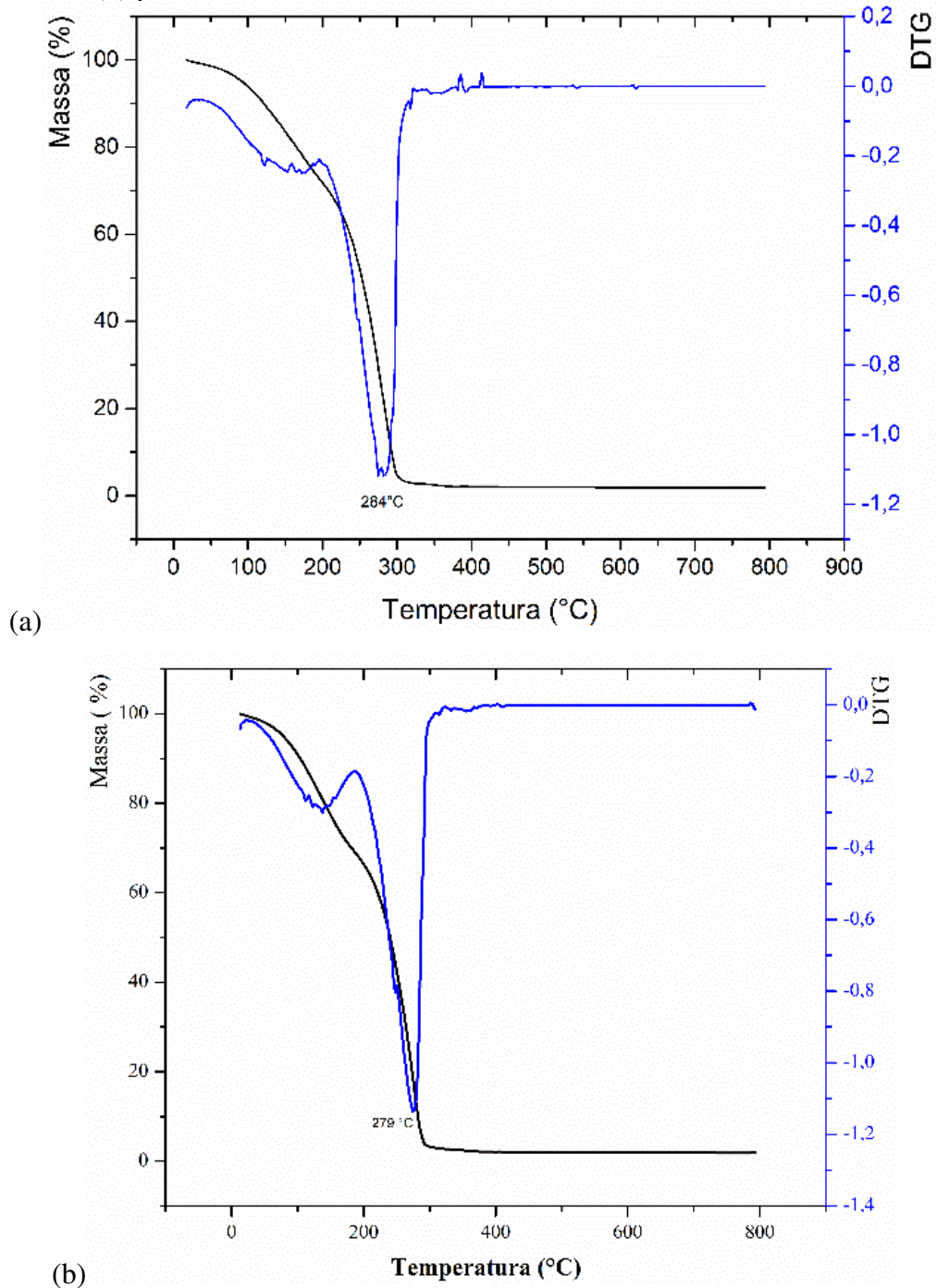
Notas:

GB – Glicerina bruta de babaçu; GB_TC – Glicerina de babaçu purificada com talco comercial; GB_CA – Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado

As curvas das glicerinas purificadas (GB_CA e GB_TC) apresentaram dois eventos, relacionado ao teor de água e materiais voláteis, com temperatura de ebulição próxima ao da glicerina pura, como mostrado em evento endotérmico próximo a temperatura de ebulição do glicerol (290° C), região onde absorve energia.

A Figura 24 apresenta as curvas de perda de massa para as amostras de glicerina de soja purificada, indicando dois eventos, sendo o primeiro correspondendo a etapa de desidratação na faixa de temperatura entre 83 e 152°C, devido à perda de água e compostos voláteis presentes nas amostras, seguido da vaporização da glicerina da soja.

Figura 24 - Curva termogravimétrica para a perda de massa com a temperatura (cor preta) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor azul) da glicerina da soja (a) purificada com carvão ativado (b) purificada com talco comercial



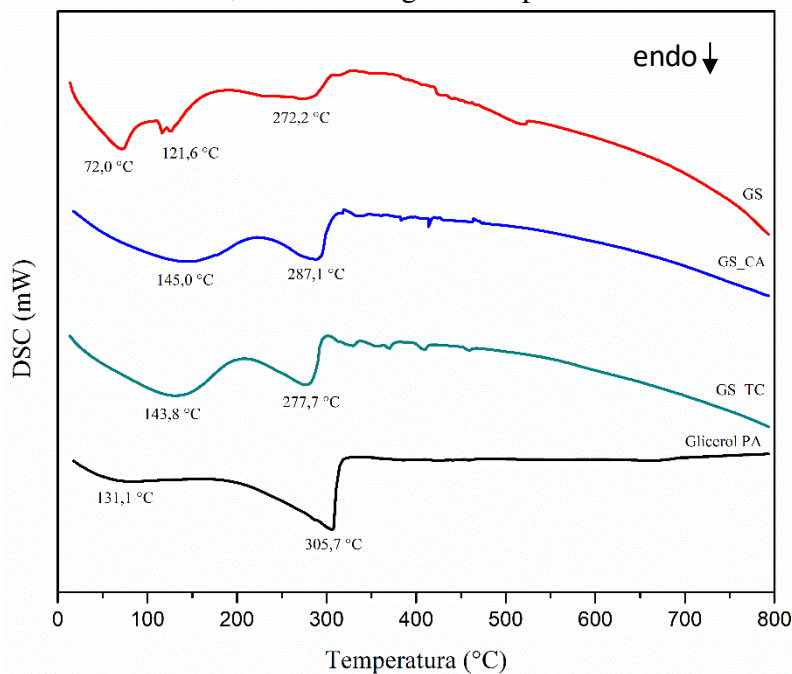
Fonte: Elaborada pela autora

A glicerina de soja bruta apresentou um teor de água elevado (25,22%) em temperatura próximo a 86,9 °C, reduzindo essa quantidade após a purificação com carvão e talco, que foi 8,06% e 9,53%, respectivamente, evidenciando que o uso do carvão ativado favoreceu um menor teor de água na amostra, refletindo assim um maior teor de glicerol, estando de acordo com os resultados apresentados na análise CG-EM mostrados anteriormente

(Tabela 16), devido às impurezas como ácido palmítico, oleico e linoléico presentes em maior quantidade na amostra purificada com talco.

A Figura 25 apresenta as curvas DSC da sobreposição das amostras de glicerina de soja bruta em relação as amostras de glicerina purificada e pura.

Figura 25 - Curvas DSC das amostras de glicerina da soja bruta sobreposta às amostras da glicerina purificada com carvão, com talco e glicerina pura.



Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

GS – Glicerina bruta de soja; GS_TC – Glicerina de soja purificada com talco comercial; GS_CA – Glicerina de soja purificada com carvão ativado

Através das curvas DSC da glicerina de soja, pode-se observar um sinal endotérmico alargado na curva da glicerina de soja bruta, devido a degradação da glicerina e de impurezas, como resíduos de ácidos graxos a 272 °C, enquanto observa-se nas curvas da glicerina purificada, um pico bem mais definido, indicando a efetividade da purificação. A glicerina pura apresenta um evento endotérmico a 305 °C, na região que absorve calor para a amostra entrar no estado de ebulição.

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras da glicerina de babaçu e soja contribuíram para confirmar a remoção de resíduos de ácidos graxos, de catalisador, sais e impurezas, que conferem cor e odor presentes na glicerina bruta, aumentando a pureza da glicerina. As análises térmicas foram fundamentais na caracterização das amostras da glicerina, pois fez-se um estudo do comportamento térmico nas amostras da glicerina de babaçu e soja bruta e purificada, assim como identificação do teor de água presente nas amostras,

contribuindo para informações precisas sobre a eficiência do método utilizado no tratamento e purificação da glicerina.

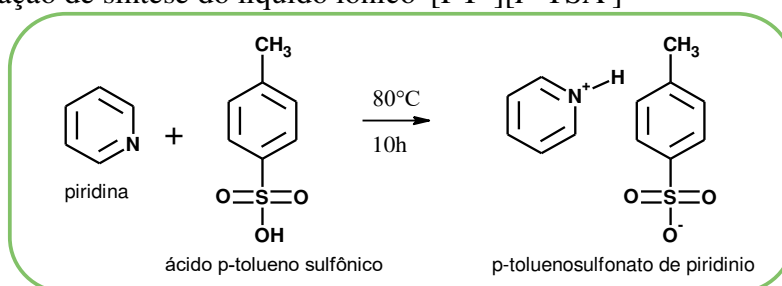
6.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Na síntese dos líquidos iônicos, os ácidos de Brønsted *p*-tolueno sulfônico (APTS) e 4-aminotolueno-3-sulfônico (ATS), segundo metodologia proposta por Duang et al. (2006) e Li et al (2010), foram adicionadas à amina aromática, grupo básico da reação, observando-se acidez no mecanismo ácido-base dos precursores na reação iônica e características similares aos líquidos iônicos tradicionais.

6.3.1 LÍQUIDO IÔNICO *p*-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO [Py⁺][*p*-TSA⁻]

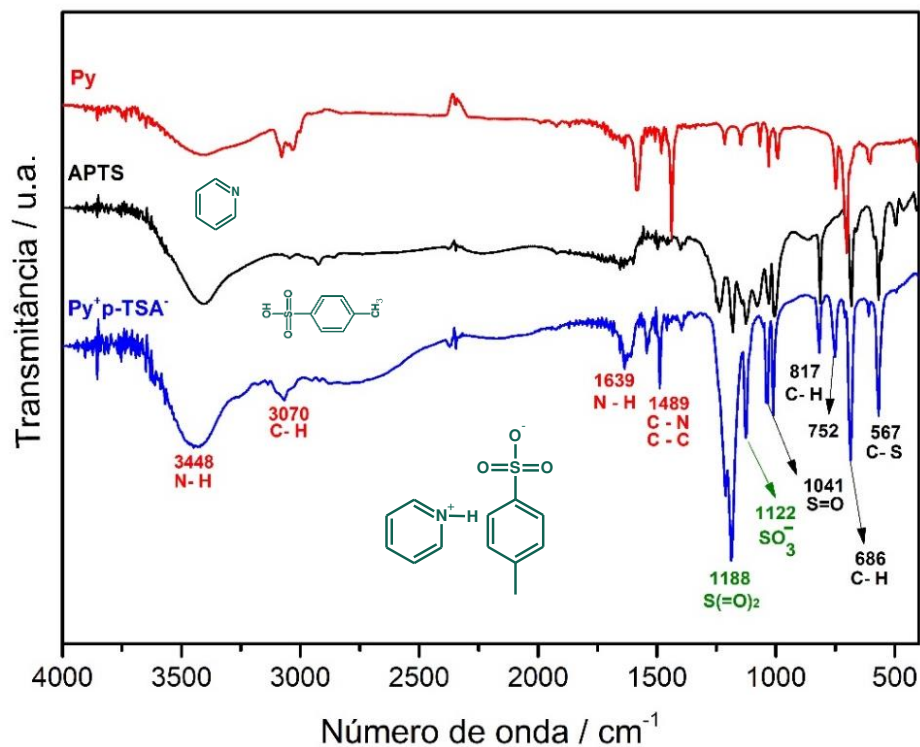
O catalisador líquido iônico *p*-toluenosulfonato de piridínio [Py⁺][*p*-TSA⁻] sintetizado, conforme esquema apresentado na Figura 26, apresentou-se à temperatura ambiente como um sólido de coloração branca semelhante a um cristal. O rendimento final da síntese do catalisador líquido iônico foi 73,75%.

Figura 26 - Reação de síntese do líquido iônico [PY⁺][P-TSA⁻]



Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 27 tem-se os espectros do catalisador líquido iônico [Py⁺][*p*-TSA⁻] e dos reagentes de entrada para sua síntese, piridina (Py) e ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS).

Figura 27 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [Py⁺][p-TSA⁻]

Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

Py⁺p-TSA⁻ – p-toluenosulfonato de piridínio; APTS – Ácido p-tolueno sulfônico; Py – Piridina

O líquido iônico mostra absorção de deformação axial do grupo N-H na região 3500-3220 cm⁻¹ indicando heteroátomos, que contém um grupo N-H, no qual essa frequência de absorção depende do estado físico da amostra (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013), deformação axial de C-H de aromáticos na região 3070 cm⁻¹ e vibrações de deformação angular fora do plano de C-H dos átomos de hidrogênio adjacentes dos anéis aromáticos entre 900 e 675 cm⁻¹. Na região compreendida entre 1650 e 1580 cm⁻¹ observa-se uma deformação angular simétrica no plano N-H e modos vibracionais de diferentes intensidades na faixa 1600-1430 cm⁻¹, que correspondem a deformação axial de C-C e C-N em anel piridina. As faixas de absorção para os ácidos sulfônicos S(=O)₂ são verificadas na região 1230 a 1120 cm⁻¹ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

A formação do catalisador líquido iônico é caracterizada pelo modo vibracional na região 817cm⁻¹ característica dos anéis aromáticos paradisubstituídos e pela vibração do ânion SO₃⁻ na região 1122 cm⁻¹ (KULKARNI et al., 2005).

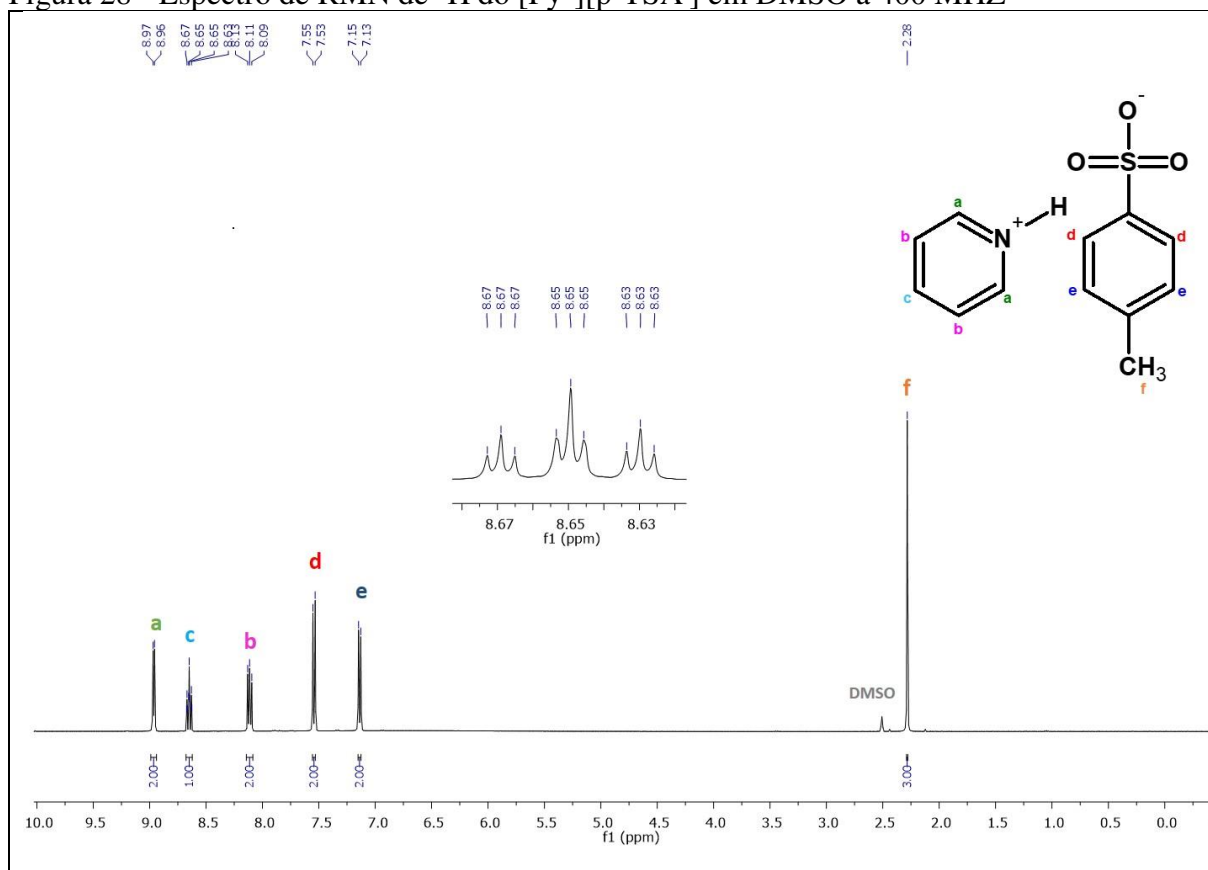
A estrutura do catalisador líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio foi confirmada pela análise de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ¹H) e de carbono (RMN ¹³C).

Os sinais de deslocamento identificados no espectro de RMN ^1H (Figura 28) mostra um singlete na região 2,28 ppm atribuída aos prótons do grupo metila (Hf) do ácido p-tolueno sulfônico, que está isolado, pois não há hidrogênios em átomos adjacentes para acoplamento, estando mais blindado.

Os prótons do anel benzênico ligado ao sulfonato estão desprotegidos devido à ressonância do anel e um dubleto na região δ 7,14 ppm (He) atribuída aos prótons da posição meta e os prótons em posição orto, um pouco mais desblindados, tem-se um dubleto em δ 7,54 ppm (Hd). Um multipletto é observado em δ 8,14 ppm - 8,08 ppm (Hb) atribuído aos dois prótons da posição meta do anel piridínio.

Visto em maior resolução, observa-se um tritripleto em δ 8,65 ppm (Hc) atribuído ao próton da posição para do anel piridínio e na região 8,96 ppm (Ha) um dubleto atribuído aos hidrogênios da posição orto deste mesmo anel, mais próximo do grupo N-H, grupo desativante, logo prótons desblindados.

Figura 28 - Espectro de RMN de ^1H do $[\text{Py}^+][\text{p-TSA}^-]$ em DMSO a 400 MHz



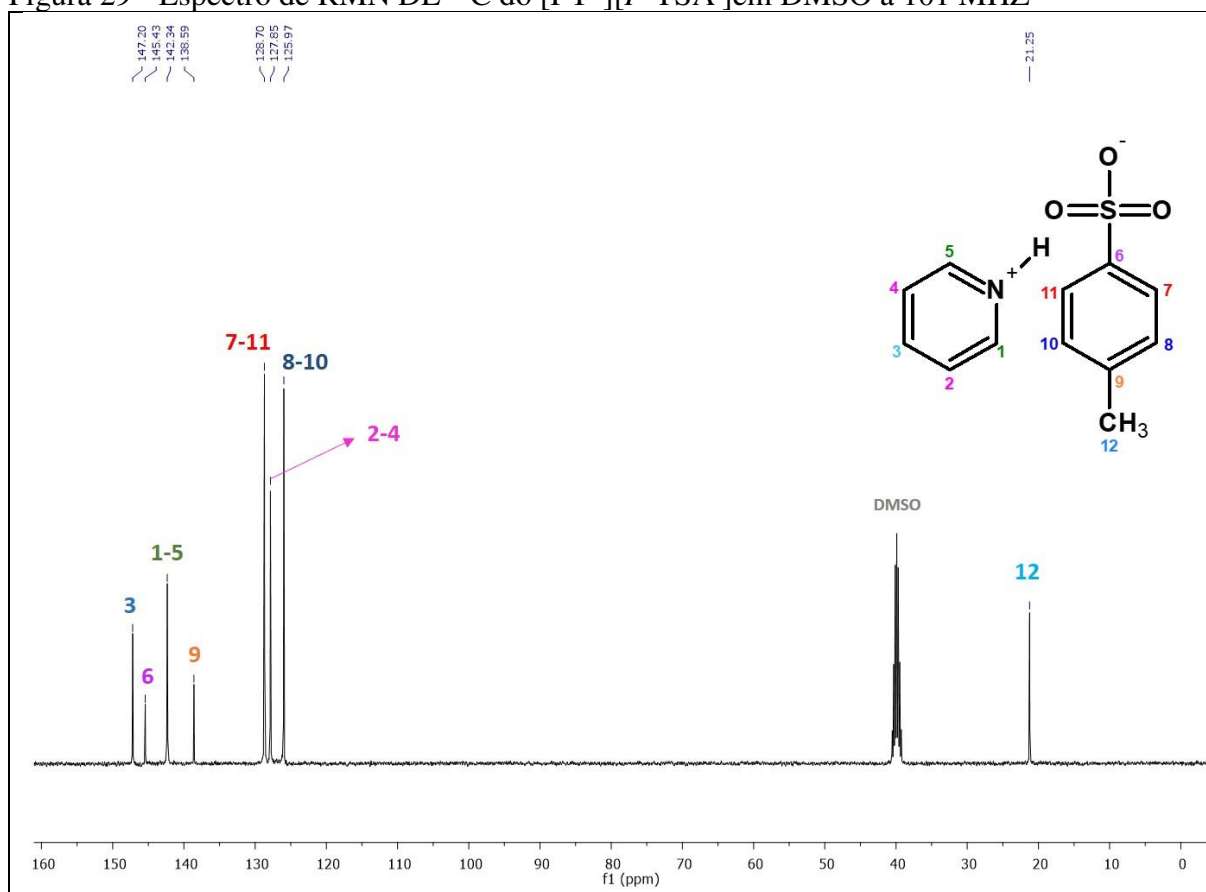
Fonte: Elaborada pela autora

Em um espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C , o número de sinais informa os diferentes tipos de carbonos presentes em uma substância. Em um espectro comum

todos os sinais são singletes, mas se o espectrômetro funciona em um modo de acoplamento com próton, os desdobramentos não são promovidos por carbonos adjacentes, mas por hidrogênios ligados ao carbono que produz o sinal (BRUICE, 2006).

Os espectros de RMN de ^{13}C (101 MHz para o núcleo de carbono 13) em solução de DMSO, com deslocamentos químicos medidos em unidades de partes por milhão (ppm) para os carbonos da estrutura do líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Espectro de RMN DE ^{13}C do $[\text{PY}^+][\text{P-TSA}^-]$ em DMSO a 101 MHz



Fonte: Elaborada pela autora

O carbono do grupo metila do anel benzênico ligado ao sulfonato está mais blindado, aparecendo em um deslocamento químico em 21,25 ppm (C12).

Os sinais em aproximadamente 130 ppm indicam a presença de um anel benzênico, logo os carbonos denominados (C8 e C10) e (C7 e C11) são equivalentes, aparecendo no mesmo deslocamento químico e os carbonos que não estão ligados à hidrogênio (C6 e C9) fornecem sinais com baixa intensidade.

No anel piridínio observa-se que os carbonos equivalentes C1 e C5 em deslocamento químico 142,34 ppm e C2 e C4 em 127,85 ppm, enquanto o C3 em 147,20 ppm.

A Tabela 19 resume os deslocamentos químicos da Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (400 MHz) e ^{13}C (101MHz) para o líquido iônico $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ de acordo com a posição aferida na estrutura.

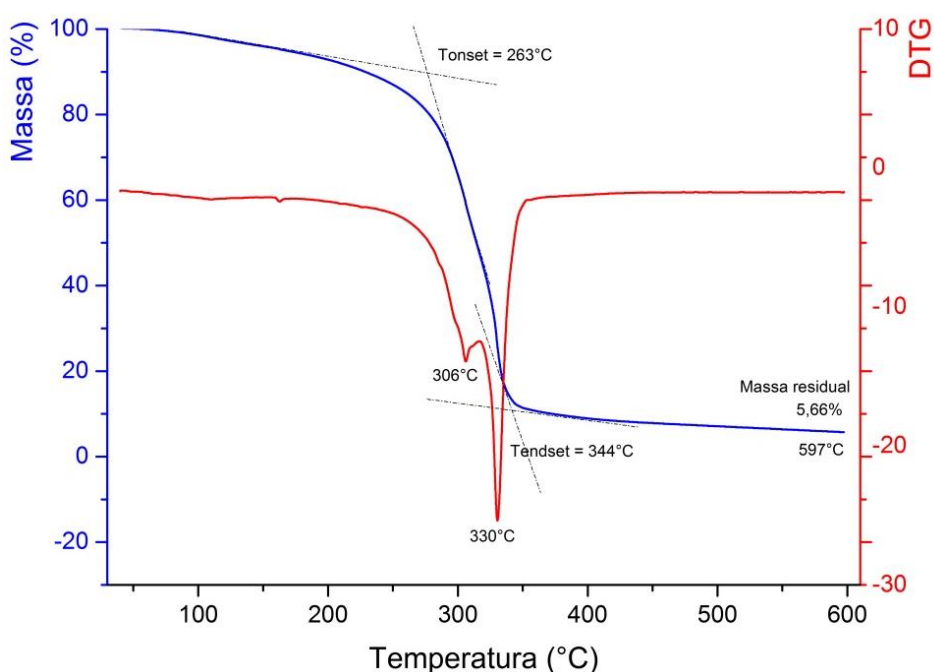
Tabela 19 - Deslocamentos químicos da ressonância de ^1H e ^{13}C para o líquido iônico $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$

RMN ^1H		RMN ^{13}C	
Posição	δ ^1H	Posição	δ ^{13}C
Ha	8.96 (d, $J = 5.1$ Hz, 2H)	C1	142,34
Hb	8.14 – 8.08 (m, 2H)	C2	127,85
Hc	8.65 (tt, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1H)	C3	147,20
Hd	7.54 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H)	C4	127,85
He	7.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H)	C5	142,34
Hf	2,28 (s, 3H)	C6	145,43
		C7	128,70
		C8	125,97
		C9	138,59
		C10	125,97
		C11	128,70
		C12	21,25

Fonte: Elaborada pela autora

O resultado da técnica de termogravimetria (TGA) do líquido iônico $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$ apresentado na Figura 30, na cor azul, é relativo à perda de massa da amostra com o aumento da temperatura e na cor vermelha é apresentada a termogravimetria derivada (DTG), um arranjo matemático, no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura (IONASHIRO, 2004).

Figura 30 - Curvas termogravimétricas para a perda de massa com a temperatura (cor azul) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor vermelha) para o LI $[\text{Py}^+][p\text{-TSA}^-]$



Fonte: Elaborada pela autora

Verificou-se na análise do termograma TGA/DTG, que a curva TGA indica que não há perda de massa até 190 °C, uma vez que a natureza do líquido iônico é estável a essa temperatura, ocorrendo perda de massa de 31,4%, correspondendo a compostos da piridina com taxa máxima de decomposição a 306 °C no primeiro evento e um segundo evento, com taxa máxima de decomposição do líquido iônico a 344°C.

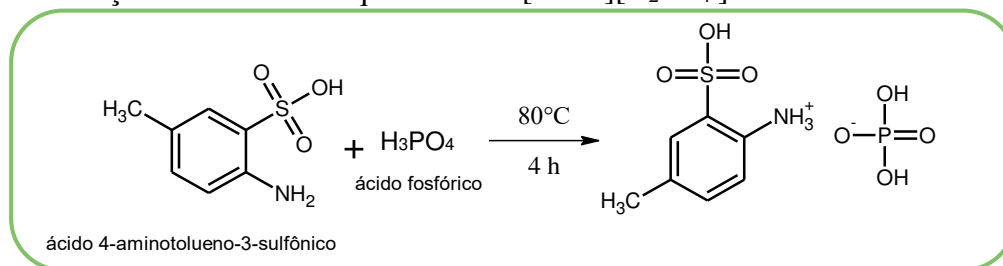
Partindo-se da massa inicial da amostra 27,5 mg, observa-se a perda de massa, restando apenas 5,66%, ou seja 1,53 mg do resíduo da massa inicial na temperatura 597,5°C. Assim, para a reação e eterificação da glicerina, o catalisador pode ser utilizado abaixo da sua temperatura de decomposição (330 °C) e acima desta não possui estabilidade e resistência térmica.

Um comportamento semelhante foi observado por Macfarlane et al. (2002), no estudo sobre líquidos iônicos à base de sais de imidazólio, amônio e pirrolidínio com ânion dicianamida, no qual as curvas termogravimétricas apresentadas para estes líquidos iônicos não mostram perda de peso a pelo menos 200 °C, proporcionando um intervalo grande e estável para os líquidos iônicos.

As temperaturas de decomposição para os sais de amônio, de pirrolidínio e de imidazólio foram 230, 250 e 275°C, respectivamente, portanto termicamente estáveis até 200°C (MACFARLANE et al., 2002). Logo, verifica-se que o líquido iônico [Py⁺][p-TSA⁻], sintetizado neste estudo, possui vantagem em relação aos LI imidazólios, por possuir maior temperatura de decomposição, podendo assim serem utilizados como catalisadores em reações de alta temperatura.

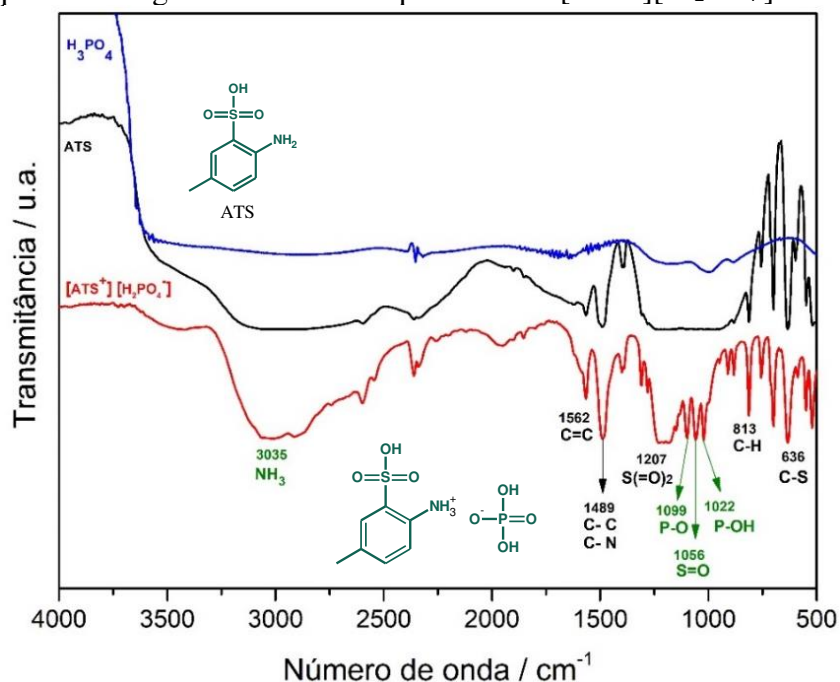
6.3.2 LÍQUIDO IÔNICO 4-AMINOTOLUENO-3-SULFÔNICO [ATS⁺][H₂PO₄⁻]

O catalisador líquido iônico dihidrogenofosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico [HSO₃-m-CH₃C₆H₃NH₃⁺][H₂PO₄⁻], designado por [ATS⁺][H₂PO₄⁻], cuja reação de síntese está representada no esquema da Figura 31, à temperatura ambiente apresentou aspecto líquido pastoso, viscoso e coloração marrom. O rendimento final da síntese do catalisador líquido iônico foi 96,46%.

Figura 31 - Reação de síntese do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 

Fonte: Elaborada pela autora

O espectro na região do infravermelho do catalisador líquido iônico diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico ($[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$) e de seus reagentes de partida, o ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico (ATS) e o ácido fosfórico (H_3PO_4) estão representados na Figura 32.

Figura 32 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 

Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

$[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ – Diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico; ATS – Ácido 4-aminotolueno-3-sulfônico e H_3PO_4 – Ácido fosfórico

No espectro da estrutura do catalisador líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ observa-se uma banda larga e intensa deformação axial de NH_3 entre 3100 e 2600 cm^{-1} e modos vibracionais múltiplos de combinação e harmônica, que se estendem até cerca de 2000 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

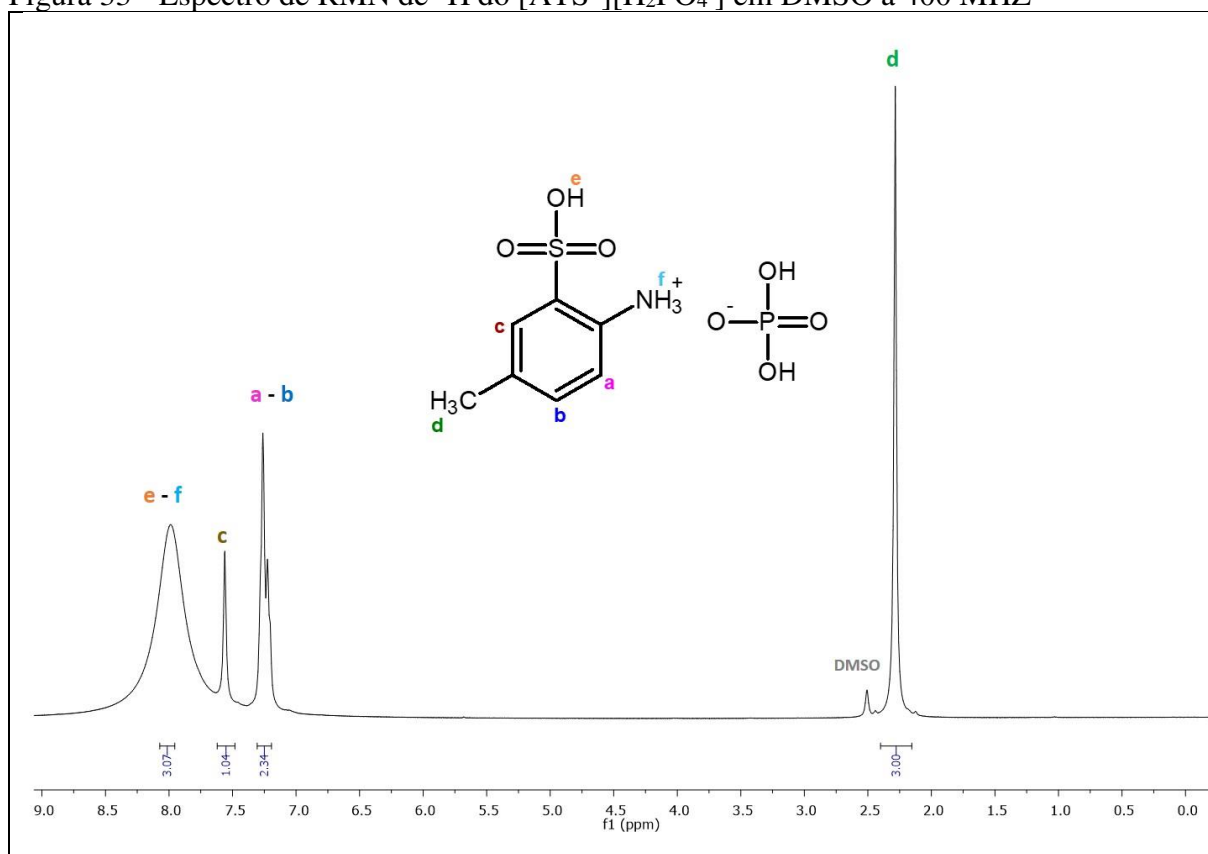
Na região 1600 a 1430 cm^{-1} observa-se uma deformação axial de C-C e C-N do anel e em 1207 cm^{-1} , deformação axial assimétrica do grupo $\text{S}(=\text{O})_2$ verificadas na região 1230 a

1120 cm^{-1} , tanto no espectro do líquido iônico quanto no espectro do ácido. A região de baixa frequência entre 900 e 675 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel e na região 636 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação axial atribuídas à ligação C-S.

As vibrações de deformação axial na região 1099, 1056 e 1022 cm^{-1} é atribuída às ligações P-O, S=O e P-OH (FU et al., 2005), confirmando a formação do líquido iônico proposto.

A estrutura do catalisador líquido iônico catalisador diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ foi confirmada pela análise de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C), representadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 - Espectro de RMN de ^1H do $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ em DMSO a 400 MHz

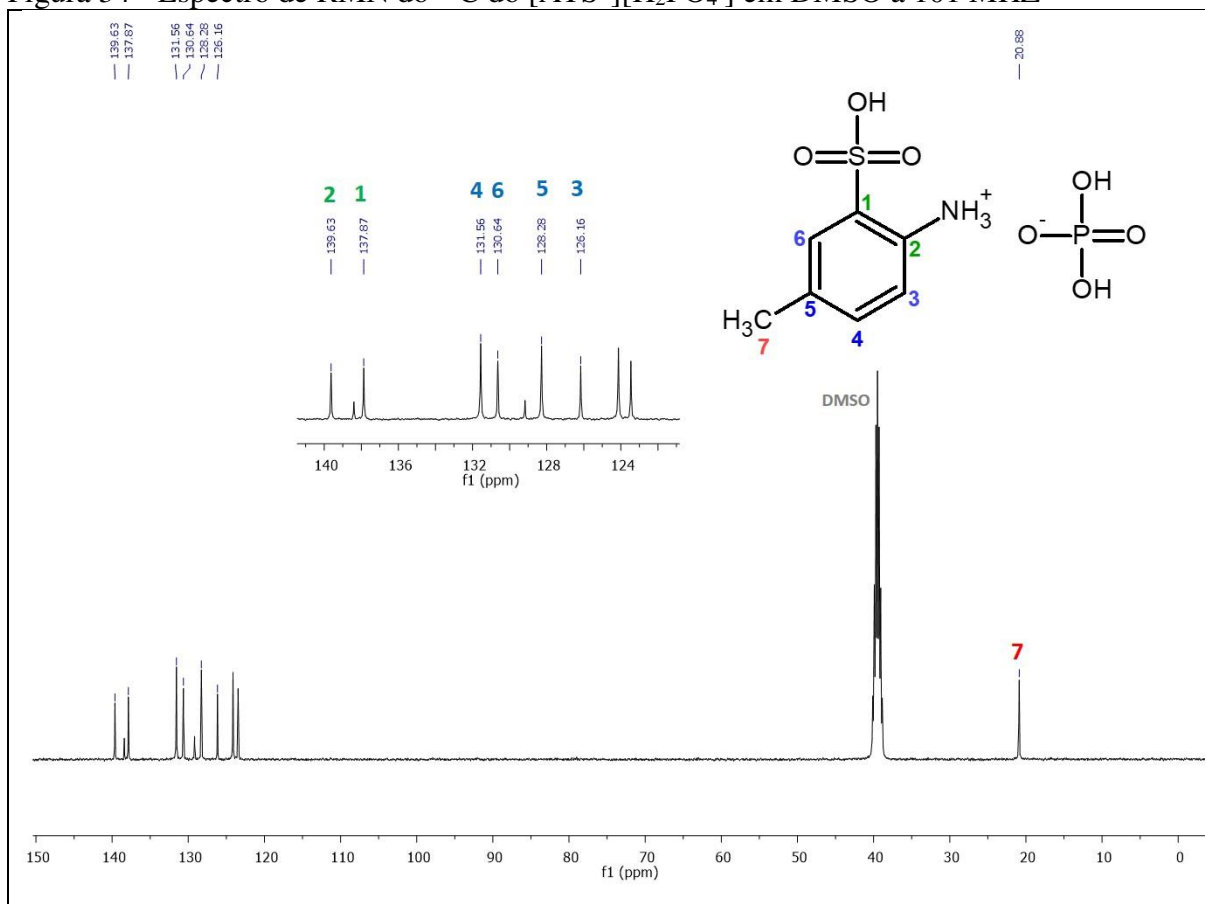


Fonte: Elaborada pela autora

Na análise de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ é observado um singlete característico do grupo metila (Hd), com deslocamento químico em 2,28 ppm. Os prótons Ha e Hb surgem no deslocamento 7,24 ppm em forma de duplete e o próton Hc, em forma de singlete, pois não há hidrogênios adjacentes.

Já os hidrogênios dos grupos OH e NH₃ estão desblindados, formando um singlete em 7,99 ppm.

Figura 34 - Espectro de RMN do ¹³C do [ATS⁺][H₂PO₄⁻] em DMSO a 101 MHz



Fonte: Elaborada pela autora

Os sinais do ¹³C referente ao grupo amino do líquido iônico [ATS⁺][H₂PO₄⁻] observa-se sinais correspondendo aos carbonos presentes na estrutura do líquido iônico, sendo o carbono metílico observado em 20,88 ppm (C7) e os demais carbonos, visto em maior resolução, com sinais próximos a 130 ppm do anel benzênico (C3, C4, C5, C6). Os carbonos C1 e C2, por estar mais próximo dos grupos desativantes aparecem em frequências mais altas.

A Tabela 20 apresenta os deslocamentos químicos tanto de RMN ¹H quanto de RMN ¹³C do líquido iônico [ATS⁺][H₂PO₄⁻], de acordo a posição aferida na estrutura química.

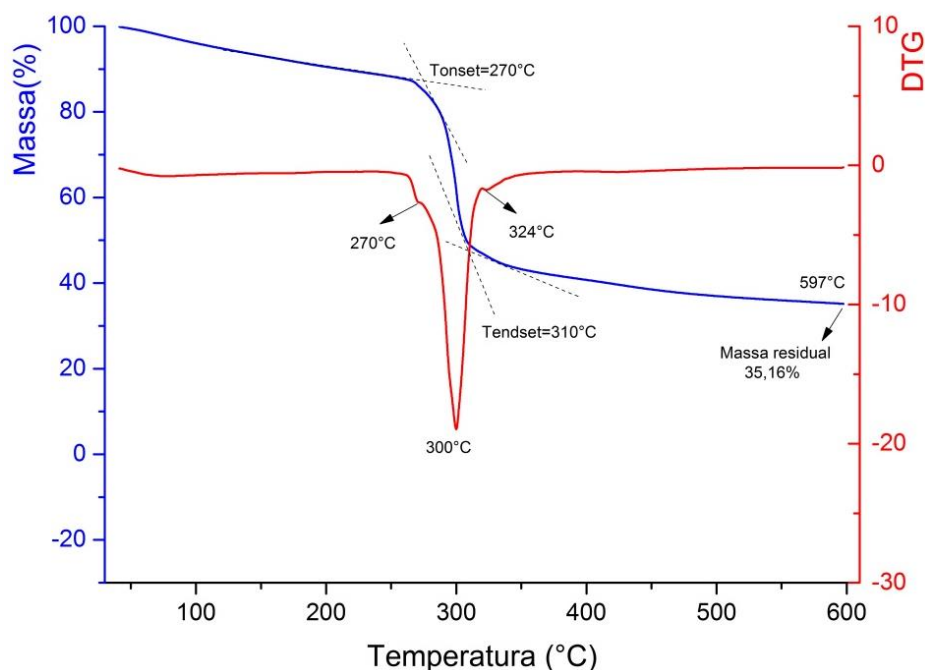
Tabela 20 - Deslocamentos químicos da ressonância de ^1H e ^{13}C para o catalisador líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$

RMN ^1H		RMN ^{13}C	
Posição	δ ^1H	Posição	δ ^{13}C
Ha	7,24 (d, $J = 14,6$ Hz, 7H)	C1	137,87
Hb	7,24 (d, $J = 14,6$ Hz, 7H)	C2	139,63
Hc	7,56 (s, 3H)	C3	126,16
Hd	2,28 (s, 9H)	C4	131,56
He	7,99 (s, 9H)	C5	128,28
Hf	7,99 (s, 9H)	C6	130,64
		C7	20,88

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 35 refere-se as curvas TGA (cor azul) e DTG (cor vermelha) do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ apresentando dois eventos, correspondendo a perda de massa de 34,36% referente a composição do ácido fosfórico e um segundo evento a degradação do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

Figura 35 - Curvas termogravimétricas para a perda de massa com a temperatura (cor azul) e primeira derivada da curva de perda de massa (cor vermelha) para o LI $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$



Fonte: Elaborada pela autora

A curva termogravimétrica apresentou temperatura de início de perda de massa a 288,8 °C e temperatura máxima de degradação 300 °C, com massa residual 35,16% a 597 °C. O perfil térmico do líquido iônico $[\text{ATS}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ mostra que não há alteração na massa com aumento da temperatura até 270 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, portanto estável até essa temperatura e comparado com o catalisador LI $[\text{Py}^+][\text{P-TSA}^-]$ é mais estável termicamente, pois sua temperatura T_{onset} é maior. Líquidos iônicos são considerados solventes

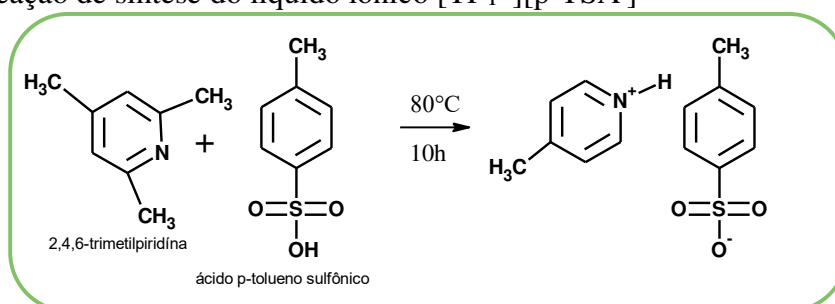
verdes, pois não evaporam até alcançarem a temperatura de decomposição térmica, geralmente entre 200 a 300°C (WASSERSCHEID; WELTON, 2008).

A temperatura de início é a temperatura à qual a amostra começa a perder massa, é a temperatura à qual a primeira derivada da perda de peso versus temperatura (dm/dT) é superior a $10^{-4} \text{ mg.s}^{-1}$ e a temperatura de pico, ou a temperatura de perda de massa de pico é definida como a temperatura a que a primeira derivada da massa versus temperatura é a mais alta (FREDLAKE, 2004).

6.3.3 LÍQUIDO IÔNICO P-TOLUENOSULFONATO DE 2,4,6-TRIMETILPRIRIDÍNIO $[\text{TPy}^+][\text{p-TSA}^-]$

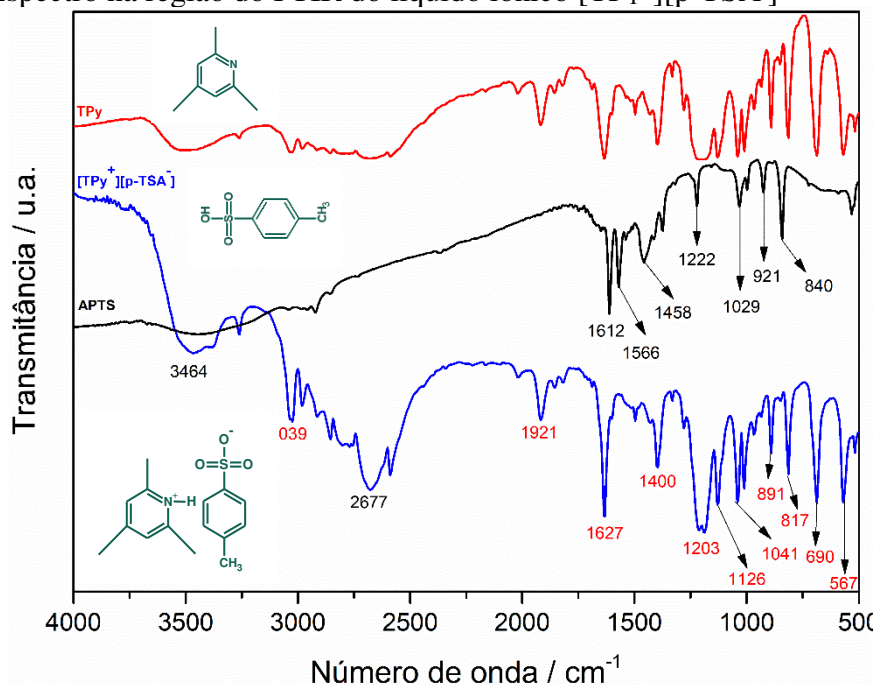
O catalisador líquido iônico p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio ($[\text{TPy}^+][\text{p-TSA}^-]$) sintetizado, conforme esquema apresentado na Figura 36, apresentou-se à temperatura ambiente como um sólido com rendimento final da síntese de 66,43%.

Figura 36 - Reação de síntese do líquido iônico $[\text{TPy}^+][\text{p-TSA}^-]$



Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 37 tem-se os espectros do catalisador líquido iônico $[\text{TPy}^+][\text{p-TSA}^-]$ e dos reagentes de entrada para sua síntese, 2,4,6-trimetilpiridina (TPy) e ácido p-tolueno sulfônico (APTS).

Figura 37 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [TPy⁺][p-TSA⁻]

Fonte: Elaborada pela autora

Na região de baixa frequência do espectro de infravermelho do líquido iônico [TPy⁺][p-TSA⁻] é observado vibrações de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel na região 900 a 650 cm⁻¹ indicando que a estrutura possui anéis aromáticos, vibrações de deformação angular no plano em 1660 – 1585 cm⁻¹ e as que envolvem a deformação axial C=C do anel aparecem em 1500 – 1400 cm⁻¹ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

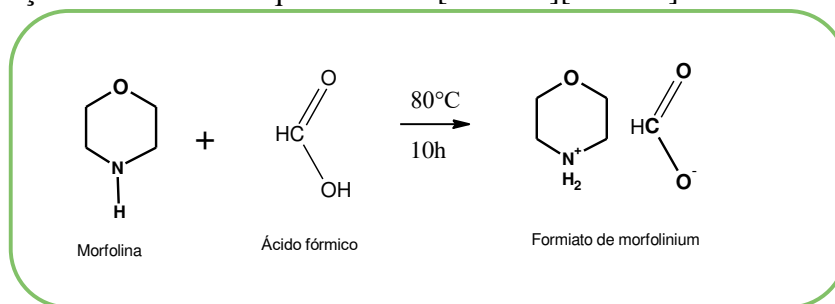
As vibrações em 1126 e 1122 cm⁻¹ são atribuídas à deformação axial simétrica do grupo S(=O)₂, enquanto que as vibrações relacionadas à deformação axial assimétrica deste grupo situam-se em 1041 e 1029 cm⁻¹.

As vibrações observadas nas regiões 3039 e 2677 cm⁻¹ é característico dos sais amino quaternário presente no líquido iônico formado.

6.3.4 LÍQUIDO IÔNICO FORMIATO DE MORFOLÍNIO [MORF⁺][HCOO⁻]

O catalisador líquido iônico Formiato de morfolínio [Morf⁺][HCOO⁻], foi sintetizado conforme esquema apresentado na Figura 38, apresentando-se à temperatura ambiente como um líquido incolor com rendimento final da síntese de 94% .

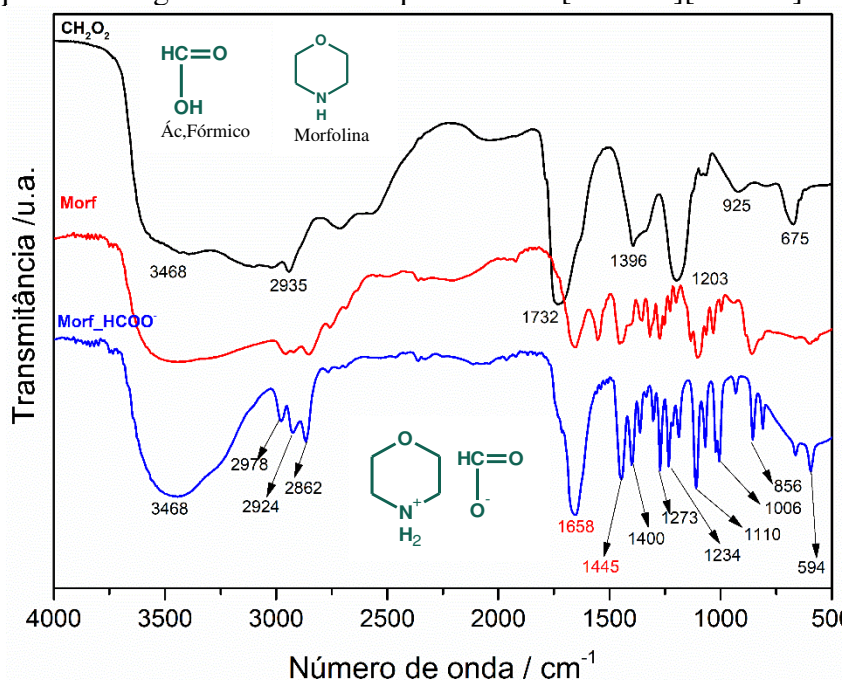
Figura 38 - Reação de síntese do líquido iônico [MORF⁺][HCOO⁻]



Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 39 tem-se os espectros do catalisador líquido [Morf⁺][HCOO⁻] e dos seus reagentes de partida.

Figura 39 - Espectro na região do FTIR do líquido iônico [MORF⁺][HCOO⁻]



Fonte: Elaborada pela autora

Espectros vibracionais do ácido fórmico e morfolina foram usados para confirmar a obtenção do líquido iônico [Morf⁺][HCOO⁻]. No espectro do LI observa-se uma deformação axial de C=O da carboxila em 1658 cm⁻¹ e presença do íon carboxilato, que dá origem a dois modos vibracionais, sendo um intenso proveniente de uma deformação axial assimétrica em 1658 cm⁻¹ e outro mais fraco, observado em 1400 cm⁻¹, proveniente da deformação axial simétrica, confirmando a formação do líquido iônico. Em 1110 cm⁻¹ observa-se vibrações de deformação axial de C-O-C (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2013).

Os modos vibracionais atribuídos ao grupo C-N do anel morfolínio é observado em 1273 cm^{-1} e a vibração em 1234 cm^{-1} correspondendo a vibração assimétrica do grupo Ar-O-Ar (YE et al., 2013).

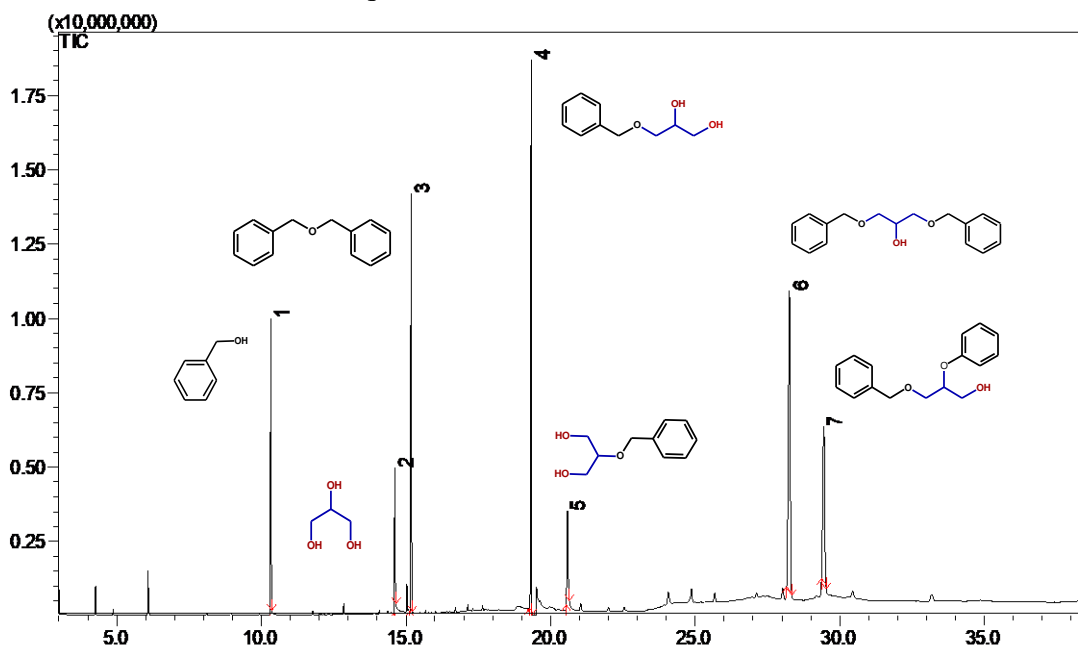
6.4 MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA

6.4.1 ANÁLISE QUALITATIVA DOS ÉTERES DE GLICERINA USANDO CG-EM

A análise qualitativa para determinação dos éteres de glicerina foi por Cromatografia a gás com detector seletivo de massas (CG-EM), com identificação dos componentes presentes utilizando a técnica de Ionização por impacto de elétrons (Electron Impact, EI), modo de aquisição varredura total de íons (scan) e os espectros obtidos foram comparados aos espectros existentes na biblioteca da National Institute of Standards and Technology (NIST, versão 8) do Espectrômetro de Massas.

O cromatograma do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu com álcool benzílico, utilizando aquecimento convencional, apresentou produção tanto de mono éteres benzil de glicerina ((R)(±)-3-Benziloxi-1,2-propanodiol), quanto de diéteres benzil de glicerina (1,3-Dibenziloxi-2-propanol), conforme apresentado na Figura 40, com tempos de retenção (TR), área e porcentagem em área, relacionados a cada composto encontrado através da análise GC-EM (Tabela 21), apresentando eficiente separação, que ocorre devido a diferença de afinidades com a coluna e boa resolução dos compostos em estudo, que consiste na habilidade de uma coluna em separar os picos de interesse.

Figura 40 - Cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco utilizando aquecimento convencional



Fonte: Cromatograma obtido do CG-EM (2017)

Tabela 21 - Resultados com informações do cromatograma do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco utilizando aquecimento convencional

PICO	TR	ÁREA	ÁREA %	NOME
1	7.825	15256608	10.52	Álcool benzílico
2	10.049	5614416	3.87	Glicerina
3	10.432	16460228	11.35	Éter dibenzílico
4	13.802	53420259	36.86	(R)(±)-2-benziloxi-1,3-propanodiol
5	14.966	7814443	5.39	(R)(±)-3-benziloxi-1,2-propanodiol
6	21.779	27664288	19.08	1,2-dibenziloxi-3-propanol
7	22.938	18744065	12.93	1,3-dibenziloxi-2-propanol

Fonte: Elaborada pela autora

6.4.2 CURVAS ANALÍTICAS UTILIZANDO CG-DIC

A análise quantitativa foi realizada empregando a Cromatografia a Gás com detector por ionização em chama (CG-DIC), com método de padronização externa. Foram construídas três curvas analíticas a partir dos padrões do mono e diéteres benzil glicerina (MBG e DBG) e da glicerina P.A. em intervalos definidos de concentração. Utilizou-se oito pontos distintos de concentração para a glicerina e diéter benzil glicerina e cinco pontos distintos de concentração para o monoéter benzil de glicerina, sendo realizado cada ponto em triplicata, obtendo valores apresentados na Tabela 22.

A seletividade dos éteres e conversão da glicerina foi calculada por análise de regressão linear fazendo uso da equação da reta para calcular a quantidade injetada da amostra no Cromatógrafo de acordo a área obtida no espectro de cada produto reacional das reações realizadas por aquecimento convencional e energia de micro-ondas.

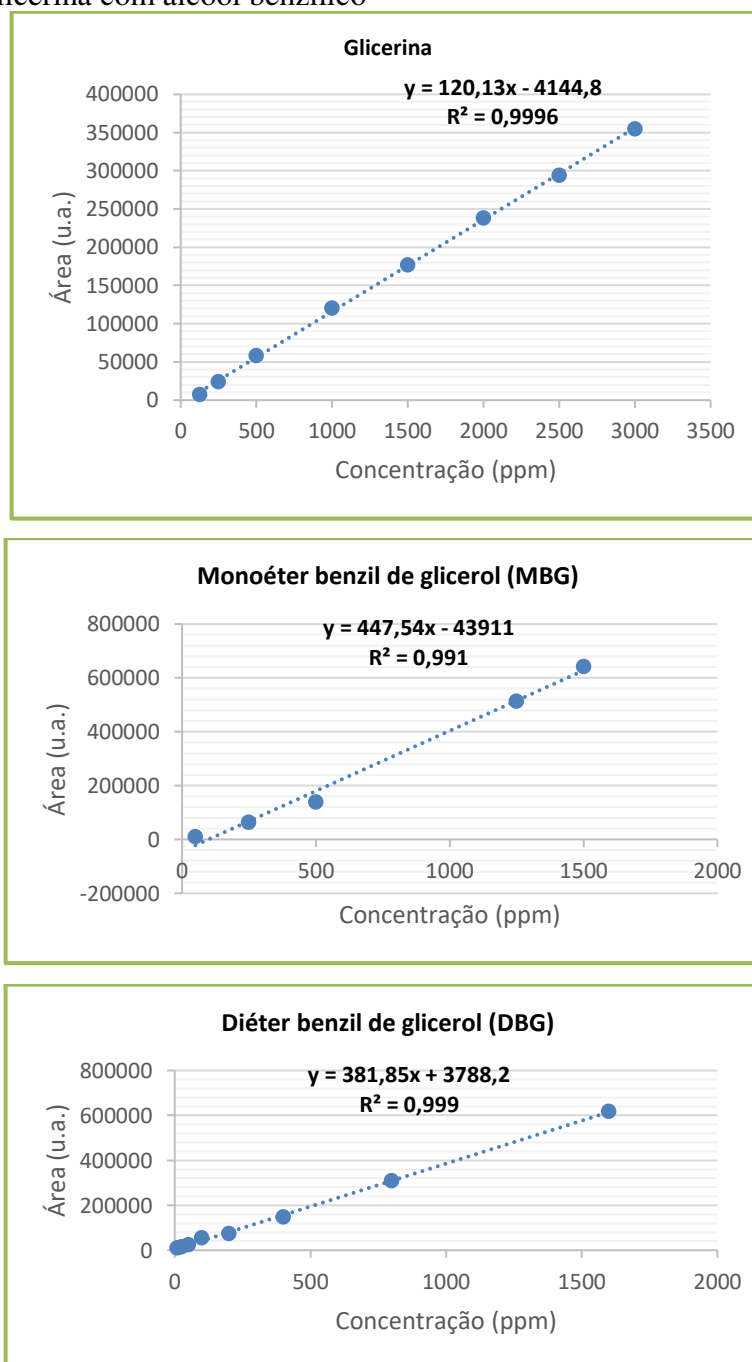
Tabela 22 – Média e desvio padrão das áreas dos padrões da glicerina, MBG e DBG

	Concentração (ppm)	Área 1	Área 2	Área 3	Média das Áreas	Desvio Padrão relativo
Glicerina	125	7253,8	7249,1	7250,8	7251,2	0,033
	250	23884,8	23894,7	23886,9	23888,8	0,022
	500	58086,4	58078,4	58073,2	58079,3	0,011
	1000	120413,3	120406,4	120418,1	120412,8	0,005
	1500	176528,7	176517,2	176518,1	176521,3	0,004
	2000	237954,2	237959,4	237961,1	237958,2	0,002
	2500	294343,9	294345,9	294353,1	294347,6	0,002
	3000	354778,5	354773,5	354772,8	354774,9	0,001
MBG	50	10791,5	10639,1	10877,9	10769,5	1,123
	250	62258,0	62734,5	64751,5	63248,0	2,093
	500	139016,9	136803,9	142118,9	139313,2	1,916
	1250	503656,8	515324,3	522997,5	513992,9	1,895
	1500	633451,3	636708,0	655555,7	641905,0	1,859
DBG	10	8862,3	8856,2	9225,1	8981,2	2,352
	25	13529,0	13500,7	13920,5	13650,07	1,719
	50	23497,0	24069,6	24280,9	23949,17	1,383
	100	53504,6	53995,1	54366,2	53955,3	0,801
	200	72089,8	73337,3	74142,0	73189,7	1,413
	400	145753,0	146736,9	148050,7	146846,9	0,785
	800	304400,1	308035,6	311872,9	308102,9	1,213
	1600	615843,1	616380,5	621278,3	617834,0	0,485

Fonte: Elaborada pela autora

Utilizou-se a média das áreas dos sinais dos analitos na análise CG-DIC e média das três repetições, determinou-se a concentração de mono e diéteres benzil glicerol, assim como a conversão da glicerina. A Figura 41 mostra as curvas de calibração linear dos compostos a serem quantificados.

Figura 41 - Curvas analíticas linear para os padrões dos principais produtos reacionais da esterificação da glicerina com álcool benzílico



Fonte: Elaborada pela autora

O teste estatístico F (Tabela 23) foi empregado na análise de regressão linear, calculado através da razão das médias quadráticas e comparado com o valor crítico de F no nível de 95% de confiança, obtidos pelo software Microsoft Excel.

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) para os dados da curva de calibração analítica

	Efeitos	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	
					Calculado	Tabelado
Glicerina	Regressão	1	$1,16 \times 10^{11}$	$1,16 \times 10^{11}$	13791,9	5,99
	Resíduo	6	$5,05 \times 10^7$	8417568,231		
	Total	7	$1,16 \times 10^{11}$			
	R ² : 0,999565					
Equação da reta: $y = 120,13x - 4144,7$						
MBG	Regressão	1	$3,218 \times 10^{11}$	$3,22 \times 10^{11}$	9330,4	10,13
	Resíduo	3	$2,92 \times 10^9$	$9,74 \times 10^8$		
	Total	4	$3,247 \times 10^{11}$			
	R ² : 0,991002					
Equação da reta: $y = 447,54x - 43911$						
DBG	Regressão	1	$3,127 \times 10^{11}$	$3,13 \times 10^{11}$	6258,6	5,99
	Resíduo	6	$2,99 \times 10^8$			
	Total	7	$3,13 \times 10^{11}$			
	R ² : 0,999042					
Equação da reta: $y = 381,85x - 3788,2$						

Fonte: Elaborada pela autora

Nas curvas analíticas (Figura 41), obtidas por meio da Regressão Linear ou Método dos Mínimos Quadrados, foi verificada a linearidade por meio do coeficiente de correlação (R²), mostrando significativa a relação entre as variáveis dependente (concentração) e independente (resposta) na curva, com valores próximos a unidade, obtendo-se valores de R² maior que 0,99 na faixa de concentração delimitada para cada padrão.

O teste F empregado na análise de regressão linear foi calculado e comparado com o valor crítico de F (F_{tabelado}) em um nível de significância de 0,05% para os graus de liberdade de regressão e resíduo. O valor do F_{calculado}, para os três analitos, foi maior que o F_{tabelado} em um nível de confiança de 95%, constatando a existência linear entre as variáveis.

6.5 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA COM AQUECIMENTO CONVENCIONAL

6.5.1 REAÇÕES TESTES DE ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA

As reações testes realizadas com a glicerina P.A. (Synth, 99,5%) em diferentes condições reacionais, analisadas por CG-EM, mostraram que os líquidos iônicos p-toluenosulfonato de piridínio [P_y^+ -pTSA $^-$] e diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfonato [ATS $^+$][H $_2$ PO $_4^-$] favoreceram a produção de éteres de glicerina, enquanto que os líquidos iônicos formiato de morfolinium [Morp $^+$][HCOO $^-$] e p-toluenosulfonato de colidina [TP $_y^+$][p-TSA $^-$] não apresentaram atividade catalítica para produção de éteres de glicerina nas condições reacionais avaliadas. Ressalvando que os líquidos iônicos usados são homogêneos no meio reacional.

Por meio da análise CG-MS identificou-se a produção de mono e diéteres benzil de glicerina nas reações de eterificação da glicerina com o álcool benzílico realizadas por aquecimento convencional, utilizando o Reator Parr de alta pressão, na presença dos catalisadores líquidos iônicos p-toluenosulfonato de piridínio [P_y^+ -pTSA $^-$] e diidrogeno fosfato de 4-aminotolueno-3-sulfonato [HPO $_4^+$ -p-ATS $^-$] utilizando temperatura de 150°C, razão molar AB/G (1:1 e 4:1) e 5% e 15% de catalisador, durante 6 horas de reação.

6.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL DA ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA COM LI [PY^+][P-TSA $^-$] UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

Fez-se o planejamento fatorial das reações de eterificação com o objetivo de determinar os efeitos principais e suas interações sobre a resposta. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, com cinco réplicas no ponto central com objetivo de validar o modelo por meio da estimativa de análise de variância.

A matriz experimental está apresentada na Tabela 24, tendo como respostas a conversão de glicerina e seletividade para monoéter benzil de glicerina (MBG) e diéter benzil de glicerina (DBG).

Tabela 24 - Planejamento fatorial 2^3 com repetição no ponto central com respostas para as reações de eterificação da glicerina pura com líquido iônico $[Py^+][p-TSA^-]$ utilizando aquecimento convencional

Ensaio	Variáveis			Respostas		
	Temperatura (°C)	AB:G (razão molar)	Catalisador (m/m%)	Conversão da glicerina (%)	Seletividade MBG (%)	Seletividade DBG (%)
1	-1 (90)	-1 (1:1)	-1 (5)	63,90	45,54	-
2	1 (150)	-1 (1:1)	-1 (5)	88,56	56,58	31,39
3	-1 (90)	1 (4:1)	-1 (5)	75,95	14,75	-
4	1 (150)	1 (4:1)	-1 (5)	81,89	25,16	31,29
5	-1 (90)	-1 (1:1)	1(15)	77,41	33,36	2,82
6	1 (150)	-1 (1:1)	1 (15)	90,89	29,15	27,20
7	-1 (90)	1 (4:1)	1 (15)	79,73	12,51	-
8	1 (150)	1 (4:1)	1 (15)	91,04	74,09	4,46
9	0 (120)	0 (2,5:1)	0 (10)	82,48	73,55	4,94
10	0 (120)	0 (2,5:1)	0 (10)	84,01	63,16	9,81
11	0 (120)	0 (2,5:1)	0 (10)	80,81	67,38	6,37
12	0 (120)	0 (2,5:1)	0 (10)	88,47	60,01	7,95
13	0 (120)	0 (2,5:1)	0 (10)	76,98	64,89	5,66

Tempo de reação = 6 h

A maior conversão da glicerina (91,04%) ocorreu nas seguintes condições: temperatura 150 °C, razão AB:G (4:1) e 15% (m/m) do catalisador $[Py^+][p-TSA^-]$ em 6 h de reação. Verifica-se que a variável temperatura tem maior efeito sobre os resultados, pois em todas as reações a 150 °C houve conversão maior que 81%, além de seletividade para mono e diéteres benzil de glicerina. Nos ensaios 1, 3 e 7, no qual foi utilizado a temperatura 90°C, não houve produção do diéter benzil de glicerina.

Nos ensaios (6 e 8), (1 e 3) e (5 e 7), observou-se que mantido a mesma temperatura e quantidade de catalisador, a conversão da glicerina é maior utilizando a razão AB:G (4:1).

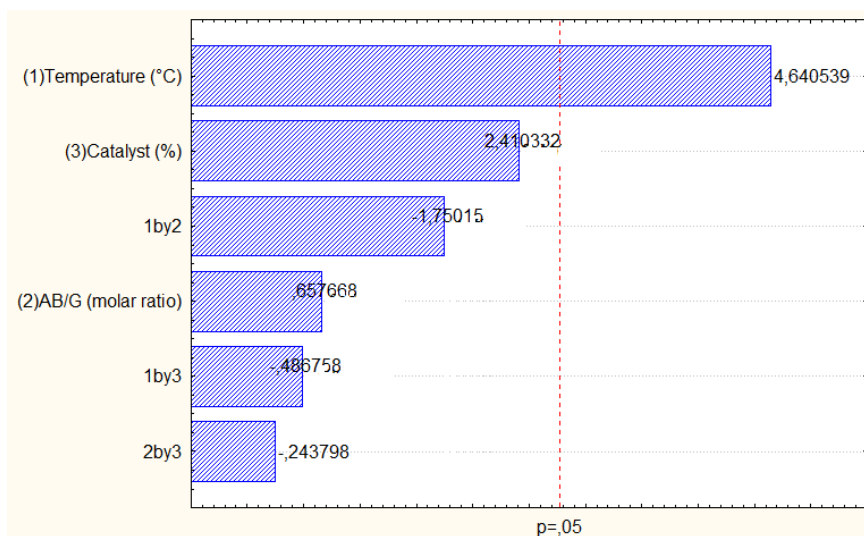
Outro fato a ser destacado é que no produto reacional, verificou-se a produção do MBG em todos os ensaios, enquanto o DBG em alguns ensaios não houve produção, pois ainda havia uma quantidade de glicerina e álcool benzílico não reagido.

Lemos (2018) avaliou as reações de eterificação do glicerol com etanol na presença do catalisador Amberlyst 15, utilizando um reator contínuo, obtendo melhores resultados com com máximo rendimento em éteres de 56%, ressaltando que, o uso de temperaturas altas, muitos compostos não desejados são produzidos por reações secundárias.

Os resultados foram tratados usando o programa Statistica 6.0, no qual foi obtido o gráfico de Pareto, com nível de confiança de 95% (definida pela linha vertical), sendo

representado na Figura 42 com intuito de avaliar a significância de cada fator estudado e a interação entre os fatores.

Figura 42 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 das reações de eterificação da glicerina, utilizando aquecimento convencional para a conversão da glicerina



Fonte: Elaborada pela autora

A análise estatística da influência das variáveis sobre o processo foi efetuada com o programada Statistica 6.0 e mostrou pelo gráfico de Pareto, que a temperatura foi estatisticamente significativa para todos os ensaios avaliados e com efeito positivo, isto é, estando em valores máximos favorecerá a conversão da glicerina

A maior quantidade de catalisador com temperatura mais alta (150°C) favoreceu boa conversão da glicerina e seletividade para éteres, independentemente da razão molar AB:G, embora quando trabalhou-se com temperatura mais baixa não favoreceu a produção do diéter benzil de glicerina, mesmo estando na razão 4:1 (AB:G), o que confirma que as temperaturas elevadas são ideais para obtenção do produto desejado.

Quando a razão molar AB:G e a temperatura estão em nível alto a conversão da glicerina é maior, com seletividade para MBG e DBG, por outro lado a razão AB:G em nível máximo com temperatura em nível mais baixo, embora os resultados para a conversão e seletiva para o MBG tenham sido bons, não foi seletiva para produção de DBZ, a 90°C . Portanto a razão molar AB:G não foi estatisticamente significativa, indicando que quanto maior for a razão, melhores serão os resultados.

A validade do modelo linear e a significância estatística foram testadas por meio da Análise de Variância (ANOVA), cujos elementos estão reunidos na Tabela 25.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para conversão da glicerina utilizando aquecimento convencional

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado (95%)}
Regressão	554,50	6	92,41	4,98	4,28
Resíduo	111,32	6	18,55		
Falta de Ajuste	40,08	2	20,04	1,12	6,94
Erro Puro	71,23	4	17,81		
Total	665,82				
R² = 0,8328					
% de variação explicável = 0,8930					

Fonte: Elaborada pela autora

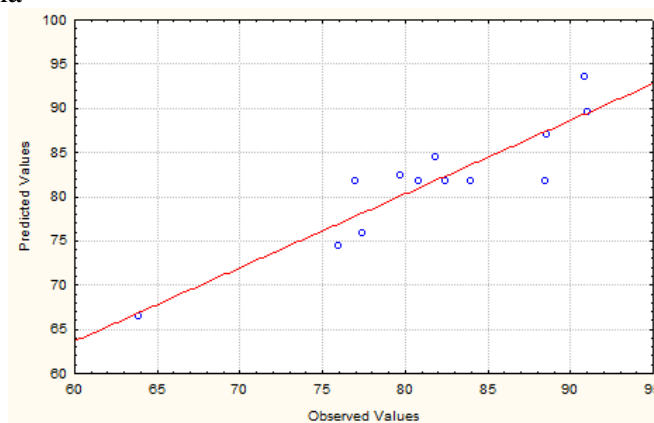
Na avaliação do modelo feita pela análise de variância (ANOVA) foi verificado que o modelo linear utilizado está ligeiramente ajustado aos dados experimentais, pois de acordo com os resultados do teste F, o valor do F calculado para regressão e resíduo é maior que o F tabelado, embora o F_{calculado} não seja três vezes maior que o F_{tabelado}, como é o ideal para um modelo bem ajustado. O valor do F calculado para falta de ajuste e erro puro é menor que o F tabelado, logo o ajuste do modelo é considerado satisfatório (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS,2001).

A Equação (6) representa o modelo de regressão linear, uma forma de analisar os efeitos dos fatores e das interações para o experimento realizado.

$$Y = 81,70 + 6,92X_1 + 0,98X_2 + 3,59X_3 - 2,61X_1 \cdot X_2 - 0,73X_1 \cdot X_3 - 0,36X_2 \cdot X_3 \quad (6)$$

O gráfico dos valores preditos versus valores observados, apresentados na Figura 43 demonstrou uma tendência para a distribuição normal, apresentando uma boa correlação entre os valores preditos e os observados, pois os valores observados variaram em torno do zero, portanto está bem ajustado aos dados experimentais obtidos no planejamento.

Figura 43 - Gráfico de valores preditos x valores observados do planejamento fatorial completo 2³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando aquecimento convencional para a conversão da glicerina

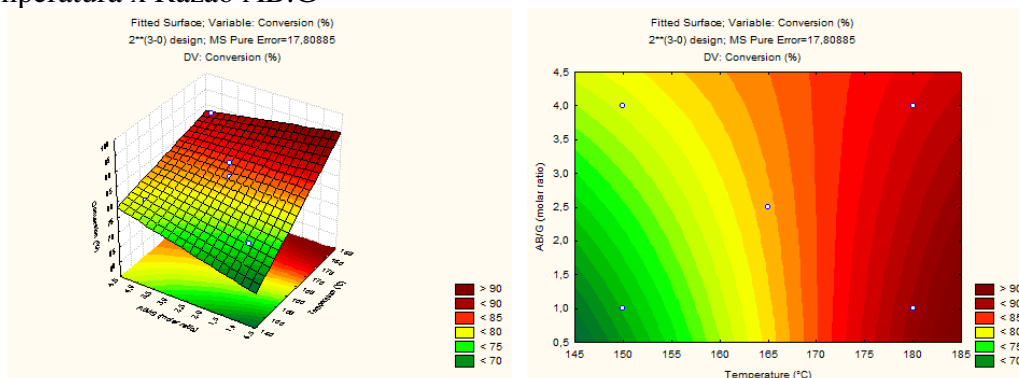


Fonte: Elaborada pela autora

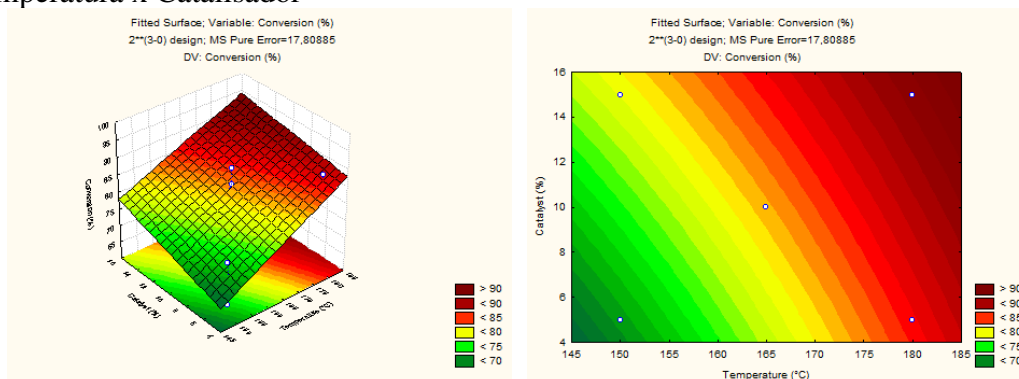
A Figura 44 apresenta os gráficos de Superfície de Resposta e Curva de Contorno, obtidos através do planejamento fatorial 2^3 para a conversão da glicerina em relação: (a) Temperatura e Razão AB:G, (b) Temperatura e Catalisador, (c) Catalisador e Razão molar álcool benzílico:glicerina (AB:G).

Figura 44 - Superfície de resposta (lado esquerdo) e gráficos de contorno (lado direito) para conversão da glicerina em função das variáveis (a) temperatura x razão AB:G, (b) temperatura x catalisador e (c) catalisador x razão AB:G

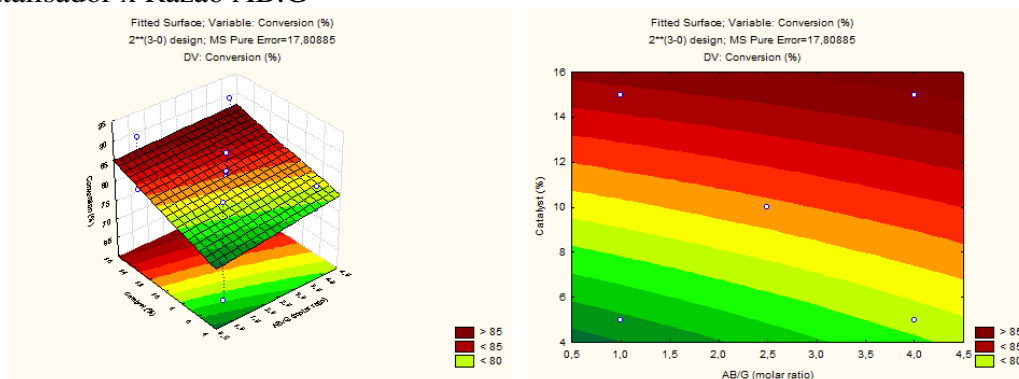
(a) Temperatura x Razão AB:G



(b) Temperatura x Catalisador



(c) Catalisador x Razão AB:G



Fonte: Elaborada pela autora

Analisando visualmente as superfícies de resposta foi possível perceber que existe uma região de máximo quando se observa o vermelho intenso. Portanto, no gráfico, cujo a

relação é Temperatura x Razão AB:G, a temperatura em nível alto favorece uma maior resposta, quaisquer que sejam as razões molares de álcool benzílico/glicerina, confirmando que a temperatura é estatisticamente significativa,

Nos gráficos de superfície de resposta da Temperatura x Catalisador uma maior resposta é obtida, quanto maior for a quantidade de catalisador usado na reação. Os fatores catalisador e razão AB:G apresentaram valores positivos, indicando que a resposta será maior, quanto maior forem as quantidades de catalisador e da razão AB:G. Portanto os gráficos de contorno mostram a necessidade de aumentar os números de níveis para obter uma melhor curvatura na superfície de resposta, ou seja a região ótima das condições reacionais. Entretanto neste estudo as melhores condições foram: 150°C, razão molar AB:G (4:1) e 15% (m/m) do LI p-toluenosulfonato de piridínio.

6.5.3 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA DE BABAÇU E DA SOJA COM LI [PY⁺][P-TSA⁻] UTILIZANDO AQUECIMENTO CONVENCIONAL

A partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial, buscou-se as condições reacionais ideais para converter a glicerina do biodiesel de babaçu em bioésteres. Para tanto, as reações ocorreram em reator Parr, em tempo reacional de 6h nas seguintes condições reacionais: 150°C, AB:G (4:1) e 15% (m/m) de catalisador líquido iônico p-toluenosulfonato de piridínio, com aquecimento convencional.

O produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu (Figura 45), que foi purificada com carvão ativado e talco comercial apresentaram coloração marrom na fase superior, composta por monoéster benzil de glicerina (MBG), diéster benzil de glicerina (DBG) e álcool benzílico (AB) não reagido e uma fase inferior incolor, composta por monoéster benzil de glicerina (MBG) e glicerina (G) não reagida. Portanto, foi analisado uma amostra representativa da reação.

Figura 45 - Produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu utilizando aquecimento convencional



Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 26 mostra os resultados das reações de eterificação da glicerina de babaçu purificadas com carvão ativado (GB_CA) e com talco (GB_TC) e da glicerina de soja purificada com carvão ativado (GS_CA) e com talco comercial (GS_TC). Nas mesmas condições reacionais também foi realizada reação com a glicerina bruta, sem qualquer tratamento, observando um produto reacional monofásico com coloração marrom, em que não houve produção de éteres de glicerina. Por outro lado, as reações purificadas com os adsorventes foram obtidas produtos reacionais bifásicos com colorações variando de marrom a incolor.

Tabela 26 - Conversão da glicerina de babaçu e da soja e seletividade para monoéter benzil glicerina (MBG) e diéter benzil glicerina (DBG) nas reações de eterificação da glicerina de babaçu e da soja utilizando aquecimento convencional

	Glicerina de Babaçu (%)		Glicerina da Soja (%)	
	GB-CA	GB-TC	GS-CA	GS-TC
Conversão (%)	72,81	89,78	83,65	70,41
MBG	16,76	30,78	14,14	7,03
DBG	3,78	14,49	1,83	0,87

Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

GB-CA – Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado; GB-TC – Glicerina de babaçu purificada com talco comercial; GS_CA – Glicerina de soja purificada com carvão ativado; GS_TC – Glicerina de soja purificada com talco comercial

A glicerina do biodiesel de babaçu foi mais seletiva para a produção de bioéteres que a glicerina de soja. Quanto aos adsorventes utilizados, verifica-se que o talco foi mais eficiente para a glicerina de babaçu, enquanto que o carvão ativado foi para a glicerina de soja.

As reações de eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco favoreceram uma maior produção de bioéter (45,27%), enquanto purificada com carvão, a produção foi de

20,54%, provavelmente devido ao fato que a purificação com talco tenha sido mais eficiente na remoção dos resíduos.

O produto reacional obtido da reação de esterificação da glicerina de soja purificada com o adsorvente talco, apresentou menor conversão e seletividade para bioésteres de glicerina, enquanto utilizando a glicerina de soja purificada com carvão ativado, tanto a conversão da glicerina, como a seletividade para bioésteres foi maior.

Portanto, as glicerinas de babaçu e soja foram efetivas para a produção de bioésteres com conversão superior a 70%, ressaltando que a glicerina de babaçu purificada como talco apresentou maior conversão (89,78%) e seletividade (45,27%) para bioésteres produzindo a partir da glicerina do biodiesel de babaçu.

Além de mono e diésteres de glicerina foi produzido o éter dibenzílico, originado da auto-esterificação de álcool benzílico.

A presença de um catalisador ácido é favorável a produção de éteres, pois considerando os valores de pKa da glicerina (14,15) e do álcool benzílico (15,40), a menor acidez do álcool benzílico favorece sua protonação versus a glicerina, portanto a protonação do álcool benzílico é produzida pela ação de um catalisador ácido, isto permite explicar a formação do éter dibenzílico, quando é utilizado uma maior quantidade do esterificante álcool benzílico para a glicerina, como razão molar 4: 1 (JAWORSKI et al., 2015). Os possíveis produtos, que podem ser obtidos através da esterificação da glicerina com álcool benzílico são dois isômeros: (\pm) 3-benziloxi-1,2-propanodiol e 2-benziloxi-1,3-propanodiol, que são monoésteres; dois isômeros diésteres: 1,2-dibenziloxi-3-propanol e 1,3-dibenziloxi-2-propanol e o tri éter 1,2,3-tribenziloxipropano (PICO et al., 2013); (KUBOTA et al., 2014); (GONZALEZ-ARELLANO et al., 2015).

6.6 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

6.6.1 PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 DA ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA COM LI $[PY^+][P-TSA^-]$ UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS

Para otimizar as condições reacionais da produção de éteres de glicerina usando aquecimento de micro-ondas foi empregado um planejamento fatorial 2^3 com 13 experimentos, conforme descritos na Tabela 27, sendo realizados de forma aleatória, com nível relativos à menor (-1) e maior (+1) para as variáveis temperatura, razão molar álcool benzílico:glicerina (AB:G) e quantidade de catalisador, além de cinco experimentos realizados no ponto central, tendo como respostas a conversão da glicerina e seletividade para os éteres benzil de glicerina.

Tabela 27 - Matriz do planejamento fatorial 2^3 com cinco repetições no ponto central da reação de eterificação do glicerol assistida por micro-ondas

Ensaio	Variáveis			Respostas		
	Temperatura (°C)	AB:G (razão molar)	Catalisador (m/m%)	Conversão da glicerina (%)	Seletividade MBG (%)	Seletividade DBG (%)
1	-1 (150)	-1 (1:1)	-1 (5)	84,47	20,31	1,85
2	1 (180)	-1 (1:1)	-1 (5)	89,45	26,12	9,31
3	-1 (150)	1 (4:1)	-1 (5)	78,21	26,97	1,72
4	1 (180)	1 (4:1)	-1 (5)	84,79	58,87	24,79
5	-1 (150)	-1 (1:1)	1(10)	75,45	18,99	5,94
6	1 (180)	-1 (1:1)	1 (10)	88,68	44,50	6,58
7	-1 (150)	1 (4:1)	1 (10)	83,32	14,99	3,25
8	1 (180)	1 (4:1)	1 (10)	92,45	71,63	18,56
9	0 (165)	0 (2,5:1)	0 (7,5)	82,10	54,11	9,11
10	0 (165)	0 (2,5:1)	0 (7,5)	92,37	49,54	12,87
11	0 (165)	0 (2,5:1)	0 (7,5)	91,29	48,01	24,11
12	0 (165)	0 (2,5:1)	0 (7,5)	80,85	39,48	9,45
13	0 (165)	0 (2,5:1)	0 (7,5)	75,44	37,83	9,12

Tempo de reação = 30 min e Potência do micro-ondas = 1200 W

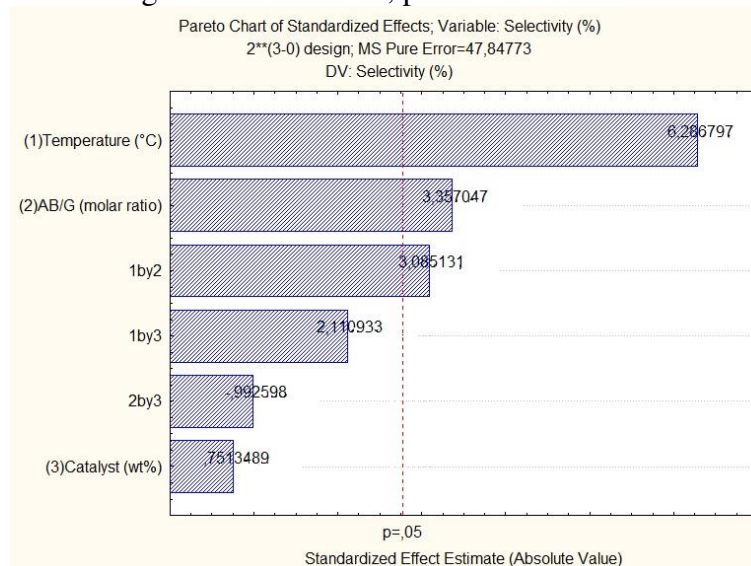
Analisando a matriz de planejamento, observou-se que a maior conversão de glicerina em éteres ocorreu com a temperatura (180°C) e razão molar AB:G (4:1) e catalisador (10%) obtendo seletividade para éteres acima de 90%.

Nos ensaios (1;5) e (3;7) com temperatura em nível mais baixo (150°C) e mesma razão AB/G, a quantidade de líquido iônico altera de modo significativo a resposta, pois a maior

quantidade de catalisador aumenta a seletividade para diéteres, enquanto que usando uma quantidade menor de catalisador os monoéteres são favorecidos.

A análise do gráfico de Pareto, mostrado na Figura 46, foi avaliado o quão significativos são os fatores estudados e a interação entre eles na resposta, observando-se que a linha transversal às colunas com significado estatístico ao nível de 95% de confiança é utilizado para determinar influência dos fatores temperatura, razão molar AB:G e quantidade de líquido iônico, assim como suas interações.

Figura 46 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas, para seletividade dos éteres de glicerina



Fonte: Elaborada pela autora

O efeito linear das variáveis temperatura e razão AB:G, assim como suas interações tem influência estatisticamente significativa sobre a seletividade dos éteres de glicerina, pois ultrapassam o valor de p , no nível de confiança 95%, representado pela linha tracejada. Esses fatores apresentaram uma influência positiva na seletividade dos éteres de glicerina, ou seja, à medida que se eleva seus níveis também aumenta a seletividade dos éteres.

Por meio da Análise de variância (ANOVA) foram testadas a validade do modelo linear e a significância estatística, cujos dados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para produção de éteres de glicerina utilizando energia de micro-ondas

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado (95%)}
Regressão	3173,14	6	528,85	6,27	4,28
Resíduo	505,97	6	84,33		
Falta de Ajuste	314,58	2	157,29	3,29	6,94
Erro Puro	191,39	4	47,85		
Total	3679,11				
R² = 0,86					
% de variação explicável = 0,94					

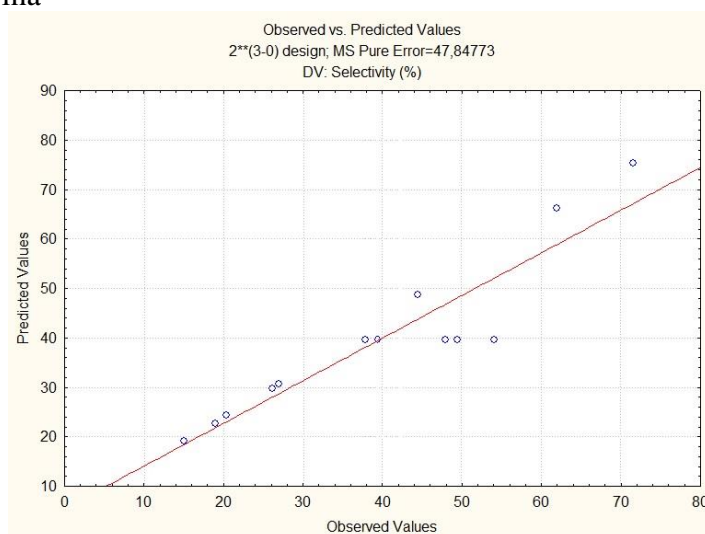
Fonte: Elaborada pela autora

Para avaliação da regressão e resíduo foi feito o Teste F, onde observa-se que o valor de F_{calculado} 6,27 para regressão e resíduo, comparado com o valor de F_{tabelado} 4,28 se apresentou maior, a um nível de confiança de 95%, estando de acordo com o modelo.

O Teste F para falta de ajuste e erro puro apresentou valor do F_{calculado} (3,29) menor que o F_{tabelado} (6,94), deste modo, pode-se afirmar que o referido modelo está ajustado, apresentando significância estatística e que o mesmo pode ser utilizado para fins preditivos.

A avaliação feita através dos valores preditos versus observados, apresentados na Figura 47 demonstrou uma tendência para a distribuição normal, pois os resíduos do modelo possuem boa qualidade de ajuste, pois os pontos não se distanciam muito da reta identidade.

Figura 47 - Gráfico de valores preditos x valores observados do planejamento fatorial completo 2³ das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas, para seletividade dos éteres de glicerina



Fonte: Elaborada pela autora

O gráfico dos valores preditos versus observados demonstrou que os resultados experimentais estão em sua maioria de acordo os resultados previsto pelo modelo apresentado na Equação 7, onde o R^2 foi 0,86, considerando-se um resultado satisfatório, pois está próximo do máximo explicável 0,94, conseguindo dessa forma explicar 92% do processo como pode-se observar na Tabela ANOVA (Tabela 28).

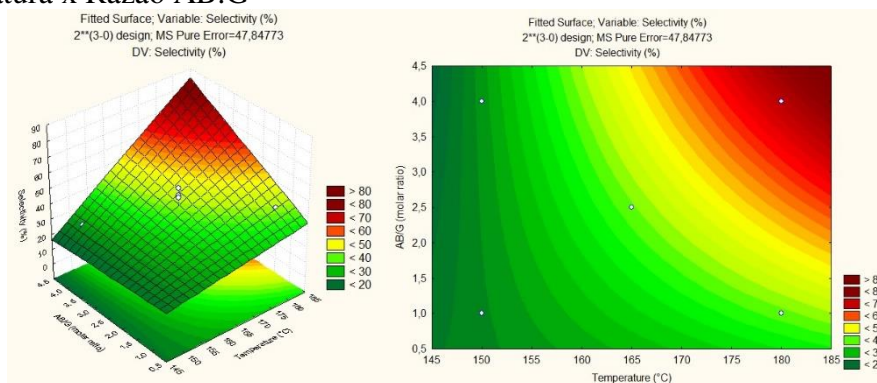
O modelo de regressão linear ajustado está representado na Equação (7):

$$Y = 39,57 + 15,37X_1 + 8,21X_2 + 1,83X_3 + 7,54X_1 \cdot X_2 + 5,16X_1 \cdot X_3 - 2,43X_2 \cdot X_3 \quad (7)$$

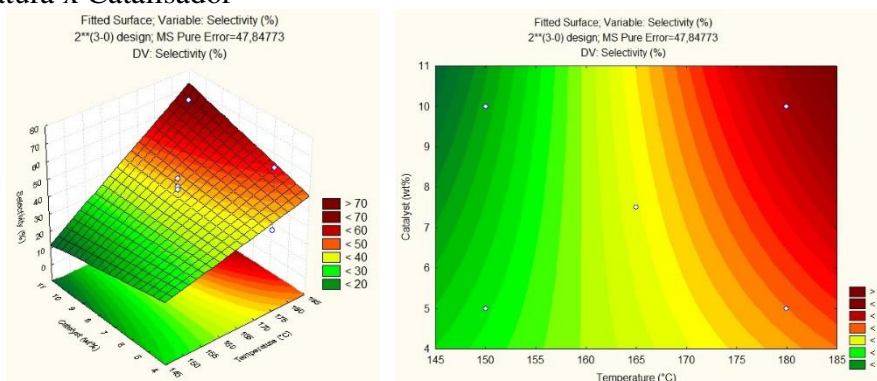
A Figura 48 mostra o gráfico de Superfície de Resposta e de Contorno para a seletividade dos éteres de glicerina em função dos fatores: (a) Temperatura e Razão molar AB:G, (b) Temperatura e Catalisador, (c) Catalisador e Razão molar OH:G. Os gráficos mostrados foram obtidos mantendo-se uma das variáveis fixas em seu nível central.

Figura 48 - Superfície de resposta (lado esquerdo) e gráficos de contorno (lado direito) para conversão da glicerina em função das variáveis (a) temperatura x razão AB:G, (b) temperatura x catalisador e (c) catalisador x razão AB:G

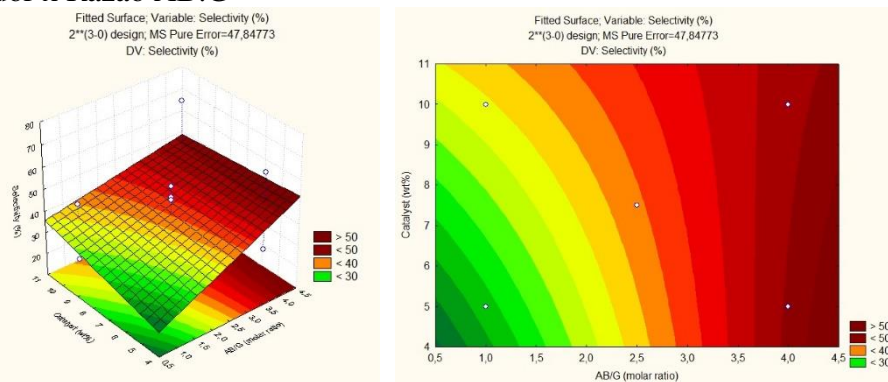
(a) Temperatura x Razão AB:G



(b) Temperatura x Catalisador



(c) Catalisador x Razão AB:G



Fonte: Elaborada pela autora

Na superfície de resposta e gráficos de contorno Temperatura x Razão molar álcool:glicerina, percebe-se que a resposta é maior, quando o efeito da temperatura e razão molar do álcool:glicerina são elevados. Kubota et al. (2014) verificaram que a taxa de formação de monoéteres benzil de glicerol em temperaturas de 180°C é mais rápida que em 150°C, no entanto o rendimento do monoéter foi maior em 150°C, após 8 horas de reação, utilizando zeólitas (ZSM-5). O rendimento total dos éteres é aumentado quando se usa um excesso de razão molar álcool benzílico para glicerol e um aumento na quantidade de catalisador (KUBOTA et al., 2014).

No segundo gráfico (Temperatura x Catalisador) observa-se grande influência da temperatura, notando-se que a região de cor vermelha intensa é maior na maioria da área da superfície em que a temperatura possui valores máximos obtendo-se uma maior resposta. Pico et al. (2013) avaliaram como melhor catalisador a resina de troca iônica Amberlyst-15 na eterificação do glicerol com álcool benzílico, devido alta acidez e melhores propriedades de textura, verificando que temperaturas mais altas levam a maior seletividade de reagentes, bem como uma maior produção de diéter e que o monoéter benzil glicerol diminui quando a temperatura aumenta, porque sua energia de ativação é a menor entre os produtos obtidos. O aumento da concentração de catalisador produz uma alta conversão de reagentes e formação de produtos desejados, considerando 8 horas de reação e razão de reagentes utilizada foi 1:1 (PICO et al., 2013).

No terceiro gráfico, que relaciona as variáveis Catalisador líquido iônico x Razão molar álcool:glicerina, nota-se grande influência da razão molar álcool:glicerina favorecendo uma resposta de maior valor, quando se usa maiores quantidades de catalisador. O aumento da concentração do catalisador e do tempo produzem uma maior conversão da glicerina e formação de diéter benzil de glicerina, embora os resultados obtidos por Gonzalez-Arellano, et al (2015) constataram que a zeólita Z15c pode ser utilizada como um bom catalisador para a produção de

monoéter, com formação insignificante de diéter e éter dibenzílico (GONZALEZ-ARELLANO et al., 2015).

Não houve curvatura da superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^3 desenvolvido, portanto fez-se o planejamento composto central incluindo pontos axiais para avaliar melhor o efeito dentro do domínio experimental estudado.

6.6.2 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL DA ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA PURA COM LI [PY⁺][P-TSA⁻] UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS

Com o objetivo de melhorar a curvatura da superfície de resposta, os valores independentes dos parâmetros dos termos quadráticos foram determinados, aumentando-se o planejamento com quatro ensaios axiais, resultando em um planejamento chamado composto central (central composite design) a fim de otimizar as condições experimentais da reação de eterificação da glicerina.

O Delineamento Composto Central foi realizado com os fatores: temperatura (150-180°C), quantidade de catalisador (5-10%) e razão AB:G (4:1) fixa, com replicatas no ponto central, para que seja fornecido uma estimativa de erro puro e de pontos axiais, para então ser determinados os termos quadráticos e assim identificar o ponto ótimo para ser aplicado na eterificação da glicerina do biodiesel de babaçu.

O planejamento composto central foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis ou fatores independentes temperatura (150-180), quantidade de catalisador (5-10), com razão molar AB:G (4:1). O delineamento consistiu de 4 pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 4 pontos centrais, totalizando 12 ensaios, com níveis estudados para cada fator estão descritos na Tabela 29.

A conversão da glicerina, a seletividade para monéteres benzil de glicerina (MBG) e diéteres benzil de glicerina (DBG) são as variáveis dependentes.

Tabela 29 - Planejamento experimental de composto central para eterificação da glicerina assistidas por micro-ondas

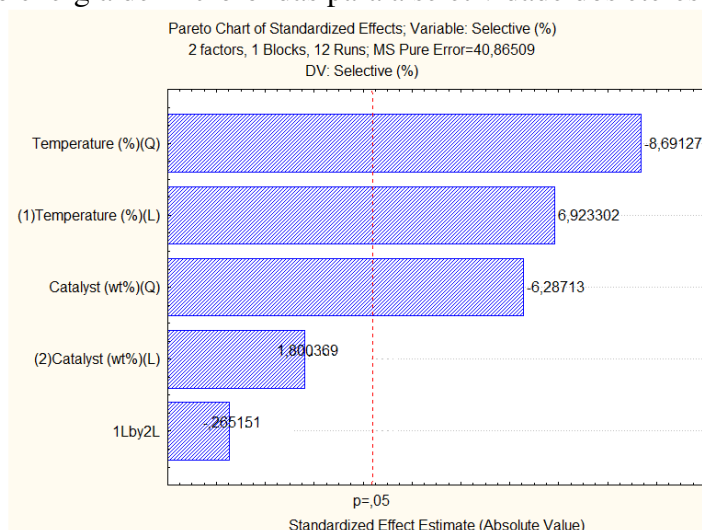
Ensaio	Variáveis		Respostas		
	Temperatura (°C)	Catalisador (m/m%)	Conversão da glicerina (%)	Seletividade MBG (%)	Seletividade DBG (%)
1	-1 (150)	-1 (5)	54,25	14,08	0,81
2	-1 (150)	1 (10)	71,82	14,72	0,75
3	1 (180)	-1 (5)	75,04	58,87	15,08
4	1 (180)	1 (10)	92,45	56,10	21,08
5	-1,4142 (143,78)	0 (7,5)	61,83	11,94	0,05
6	1,4142 (186,21)	0 (7,5)	61,76	39,51	12,67
7	0 (165)	-1,4142 (3,96)	59,79	25,62	2,14
8	0 (165)	1,4142 (11,03)	72,26	50,13	11,12
9	0 (165)	0 (7,5)	92,10	54,11	9,11
10	0 (165)	0 (7,5)	75,44	49,54	12,87
11	0 (165)	0 (7,5)	91,29	48,01	24,11
12	0 (165)	0 (7,5)	80,85	39,48	9,45

Tempo de reação = 30 min

Potência do micro-ondas = 1200 W

Através do programa Statistica (6.0) foi verificado a influência dos efeitos dos fatores temperatura e concentração de catalisador nas variáveis de resposta, conforme mostrado no diagrama da Figura 49, que apresenta o gráfico de Pareto para conversão da glicerina.

Figura 49 - Gráfico de Pareto do planejamento composto central das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas para a seletividade dos éteres de glicerina



Fonte: Elaborada pela autora

Os fatores estudados em termos quadráticos foram significativos, sendo que a temperatura foi o fator mais influente, consistente com a tendência do aumento da temperatura favorecer a conversão da glicerina em éteres.

Os efeitos dos fatores principais e suas interações na seletividade da glicerina são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30 - Efeitos dos fatores na seletividade dos éteres de glicerina

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t _{cal} *(3)	Valor p*
Média	71,72	3,196	22,44	0,0001
Efeitos principais				
Temperatura (L)	15,65	2,26	6,92	0,0062
Temperatura (Q)	-21,96	2,53	-8,69	0,0032
%Catalisador (L)	4,07	2,26	1,80	0,1696
%Catalisador (Q)	-15,89	2,53	-6,29	0,008
Efeito de interação				
Temperatura x Catalisador (%)	-0,85	3,19	-0,26	0,808

L = modelo linear ; Q = modelo quadrático

* t_{cal} = valor de influência no processo; p = probabilidade de significância do teste t, a 3 graus de liberdade

Os efeitos obtidos para as variáveis temperatura nos modelos linear e quadrática e quantidade de catalisador no modelo quadrático são estatisticamente significativo a 95% de confiança, devido os valores de p correspondentes serem menor que 0,05, com exceção do efeito quantidade de catalisador para o modelo linear e para interação temperatura x catalisador, representado pelo gráfico de Pareto (Figura 49).

O efeito quadrático e linear da temperatura, assim como o efeito quadrático da quantidade de catalisador têm influência estatisticamente significativa sobre a seletividade dos éteres de glicerina, pois ultrapassam o valor p, no nível de confiança 95%, representado pela linha vertical. A temperatura no modelo quadrático apresenta um efeito negativo, indicando que temperaturas inferiores à temperatura utilizada no ponto axial (186°C) favorece uma maior resposta, enquanto no modelo linear, apresenta efeito positivo, indicando que temperaturas superiores a 150 °C favorecem os produtos desejados.

A Tabela 31 apresenta a análise de variância (ANOVA) aplicada para testar a modelagem matemática com 95% de nível de significância.

Tabela 31 – Análise de variância (ANOVA) para seletividade de éteres de glicerina utilizando energia de micro-ondas

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado (95%)}
Regressão	6031,556	5	1206,3112	11,99	4,39
Resíduo	603,568	6	100,5948		
Falta de Ajuste	481,9127	3	160,6376	3,96	9,27
Erro Puro	121,6563	4	40,55209		
Total	6635,125				
R² = 0,9093					
% de variação explicável = 0,9816					

Fonte: Elaborada pela autora

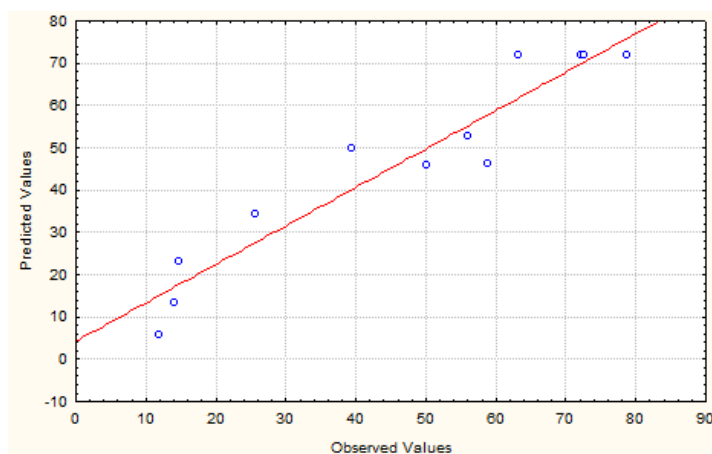
Através do teste F, verificou-se que a variação da variável independente teve influência significativa na variação da variável dependente, pois o valor calculado de F (F_{calc}) 11,99 é maior que o valor de F tabelado (F_{tab}) 4,39, para regressão/resíduo e F_{calc} 3,96 é menor que o valor de F_{tab} 9,27 para falta de ajuste e erro puro. Portanto essa hipótese foi verificada para a conversão da glicerina, indicando que o modelo gerado descreve adequadamente o fenômeno.

O modelo quadrático foi obtido para a conversão da glicerina, no qual as variáveis X_1 e X_2 são a temperatura e a concentração do catalisador, respectivamente, e Y é a resposta para conversão da glicerina. Para a variável resposta em questão, o coeficiente de correlação (R^2) obtido foi de 0,90932, com porcentagem máxima de variação explicável 0,9816, que corresponde a relação da diferença da soma quadrática total e soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total ($(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$), portanto é considerado o erro puro em relação às variações ocorridas nos ensaios, uma vez que o modelo apresenta um coeficiente de 100% aproximadamente, já que o modelo não apresenta falta de ajuste. Dentro do nível de significância estabelecido, o modelo quadrático ajustado para os valores codificados das variáveis está representado na Equação (8):

$$Y = 71,72 + 15,64X_1 + 4,07X_2 - 0,85X_1 \cdot X_2 - 21,96 X_1^2 - 15,88X_2^2 \quad (8)$$

A Figura 50 apresenta uma análise gráfica, comparando os valores previstos versus valores observados, nos quais o desvio da linha reta através da origem é pequeno e os pontos mostram uma tendência linear, indicativa do ajuste do modelo.

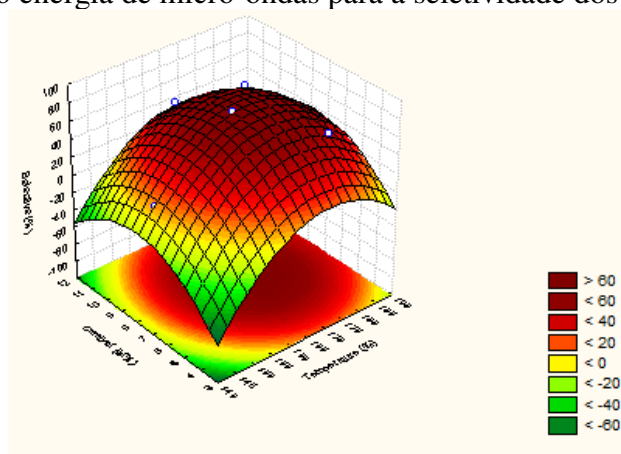
Figura 50 - Gráfico dos valores preditos x valores observados no planejamento composto central para a seletividade dos éteres de glicerina, utilizando energia de micro-ondas



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 51 apresenta o gráfico de Superfície de resposta gerado pelo modelo, no qual a relação entre a conversão da glicerina e as variáveis de resposta significativas, temperatura e concentração de catalisador, é mostrada graficamente. Para isso, foi definido a razão AB/G (4:1) e tempo reacional de 30 minutos, utilizando energia de micro-ondas, sendo possível verificar a vantagem de modelar os dados mostrando claramente que a conversão da glicerina é otimizada para o sistema estudado.

Figura 51 - Superfície de resposta do planejamento composto central das reações de eterificação da glicerina, utilizando energia de micro-ondas para a seletividade dos éteres de glicerina



Fonte: Statistica (2018)

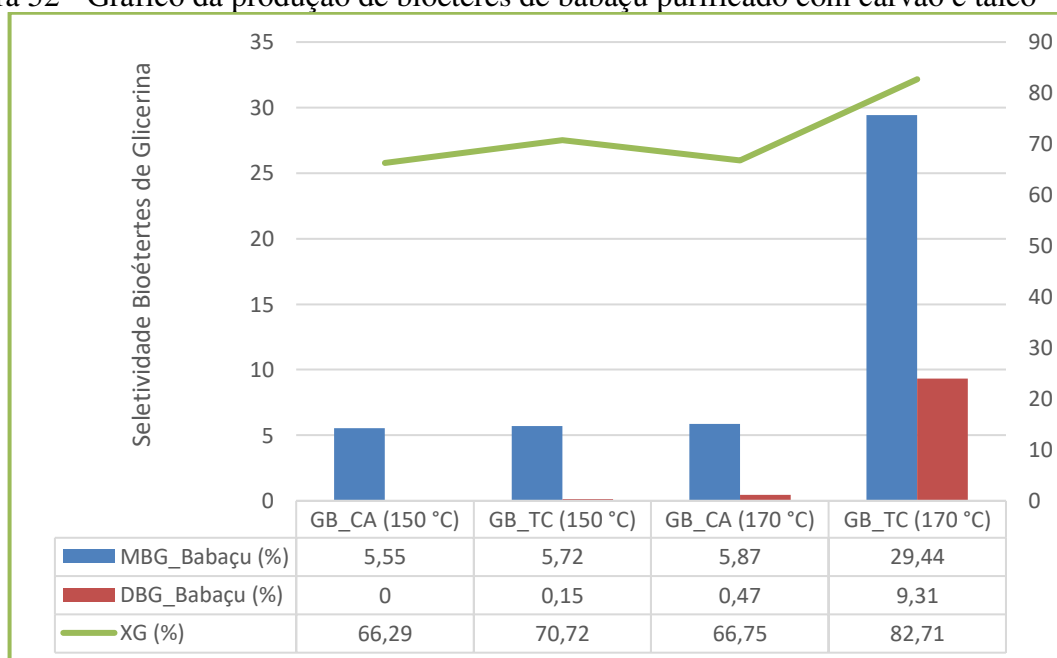
6.6.3 ETERIFICAÇÃO DA GLICERINA DE BABAÇU COM LI $[P_y^+][p-TSA^-]$ UTILIZANDO ENERGIA DE MICRO-ONDAS

As condições determinadas pela Metodologia de Superfície de Respostas com Delineamento Composto Central otimizadas foram: temperatura (170 °C), catalisador (7,8%), razão molar AB/G (4:1).

Após a otimização das condições reacionais da produção de éteres da glicerina pura usando o líquido iônico $[P_y^+][p-TSA^-]$ através do Planejamento Composto Central e superfície de resposta, foi realizada a eterificação com a glicerina de babaçu purificada com os adsorventes carvão e talco, a fim de que fossem produzidos bioéteres benzil de glicerina utilizando as condições otimizadas, com 1200 W de potência do micro-ondas e 30 minutos de reação.

Os resultados são mostrados na Figura 52, utilizando mudança de temperatura, como fator de comparação, devido ser a variável, que teve mais influência no processo.

Figura 52 - Gráfico da produção de bioéteres de babaçu purificado com carvão e talco



Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

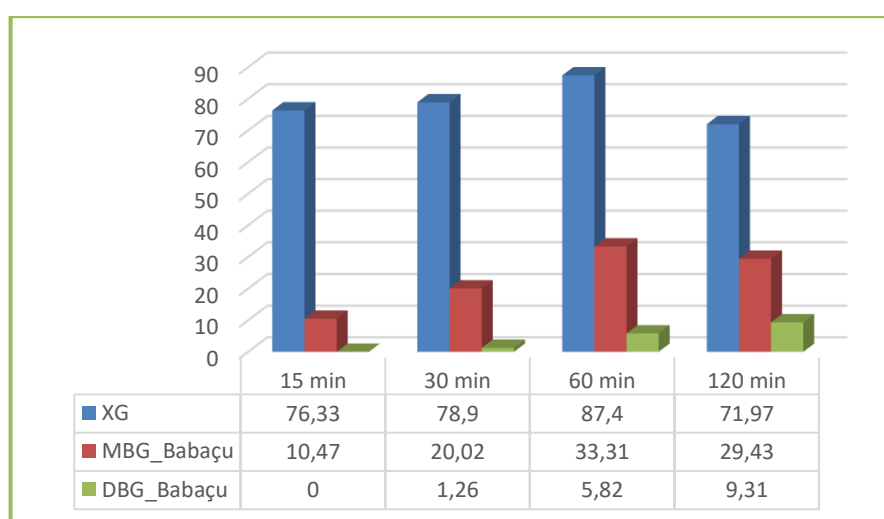
MBG_Babaçu = Monoéter benzil de glicerina de babaçu; DBG_Babaçu= Diéter benzil de glicerina de babaçu; XG = Conversão da glicerina; GB_CA = Glicerina de babaçu purificada com carvão ativado; GB_TC = Glicerina de babaçu purificada com talco comercial

Em temperaturas maiores (170 °C), a conversão da glicerina (XG), determinada por meio das curvas de calibração no CG-DIC foi maior para os bioéteres da glicerina de babaçu, sendo obtido 82,71% com a glicerina purificada com talco e 66,75% com a glicerina purificada com carvão. O talco é um excelente adsorvente para purificação da glicerina proveniente do

biodiesel de babaçu, com vantagem em relação ao uso do carvão, que no mercado custa o triplo do valor do talco.

Posteriormente foi realizada a reação de eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco comercial, nas mesmas condições otimizadas, variando apenas o tempo reacional para 15, 30, 60 e 120 minutos (Figura 53). A conversão da glicerina (XG) e seletividade para os bioéteres (MBG_Babaçu e DBG_Babaçu) foram determinadas usando as curvas de calibração do CG-DIC.

Figura 53 - Reação de eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco comercial nos tempos 15, 30, 60 e 120 min realizadas com energia de micro-ondas



Fonte: Elaborada pela autora

Notas:

MBG_Babaçu = Monoéter benzil de glicerina de babaçu; DBG_Babaçu= Diéter benzil de glicerina de babaçu; XG = Conversão da glicerina

A reação com tempo de 15 minutos, 76,33% da glicerina proveniente do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu foi convertida a bioéteres. Não ocorreu a produção dos diéteres, apenas monoéteres da glicerina de babaçu. O melhor resultado obteve-se com 60 min de reação com uma taxa de conversão de 87,4% e seletividade 39,13% para bioéteres de glicerina de babaçu.

No produto reacional além dos bioéteres de glicerina, também houve a formação de éter dibenzílico, proveniente da auto-eterificação do álcool benzílico, estando de acordo com os resultados obtidos por Silva (2009), Pico (2013), Kubota (2014) e Jaworski (2015).

O éter dibenzílico foi detectado em todos os ensaios, verificando-se que aumentando a razão molar AB:G, a produção do éter dibenzílico diminui, pois o aumento da quantidade de álcool benzílico no meio reacional, desloca o equilíbrio químico para a direita favorecendo a produção dos éteres de glicerina MBG e DBG.

A Figura 54 apresenta a imagem do produto reacional obtido da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco, nas seguintes condições reacionais: 170 °C, 7,8% de catalisador, razão molar AB:G (4:1), 1200 W e 60 min de reação, usando energia de micro-ondas. Observou-se um produto reacional com coloração bem mais clara, que a reação obtida por aquecimento convencional (visto anteriormente na Fig 40). Acredita-se, que essa diferença foi devido ao tempo, que a reação ficou bem mais clara no micro-ondas, comparado com a reação de 6 horas com aquecimento convencional, no qual favoreceu a decomposição da glicerina e o aspecto mais escuro.

Figura 54 - Produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas



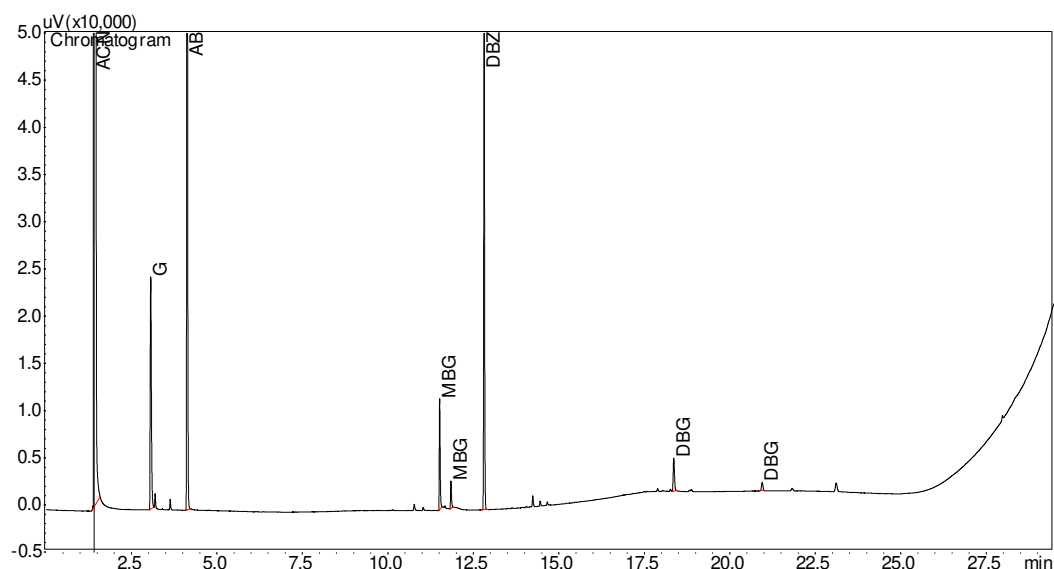
Fonte: Elaborada pela autora

O produto reacional constitui um sistema bifásico, no qual os constituintes polares se concentram na fase inferior, enquanto os apolares, na fase superior. Portanto, na fase inferior foram identificados a glicerina não reagida e uma certa quantidade de monoéter de glicerol, enquanto na fase superior verificou-se a presença dos diéteres de glicerol e outra quantidade de monoéteres.

O produto foi homogeneizado por agitação, para a retirada de uma alíquota para a análise qualitativa por CG-EM e quantitativa por CG-DIC dos seus constituintes majoritários.

A Figura 55 mostra o cromatograma obtido por CG-DIC e a Figura 56, o cromatograma da análise qualitativa por CG-EM, utilizando as seguintes condições reacionais: 170 °C, 7,8% de catalisador, razão molar AB:G (4:1), 1200 W e 60 min de reação, com energia de micro-ondas.

Figura 55 – Cromatograma CG-DIC do produto reacional da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas



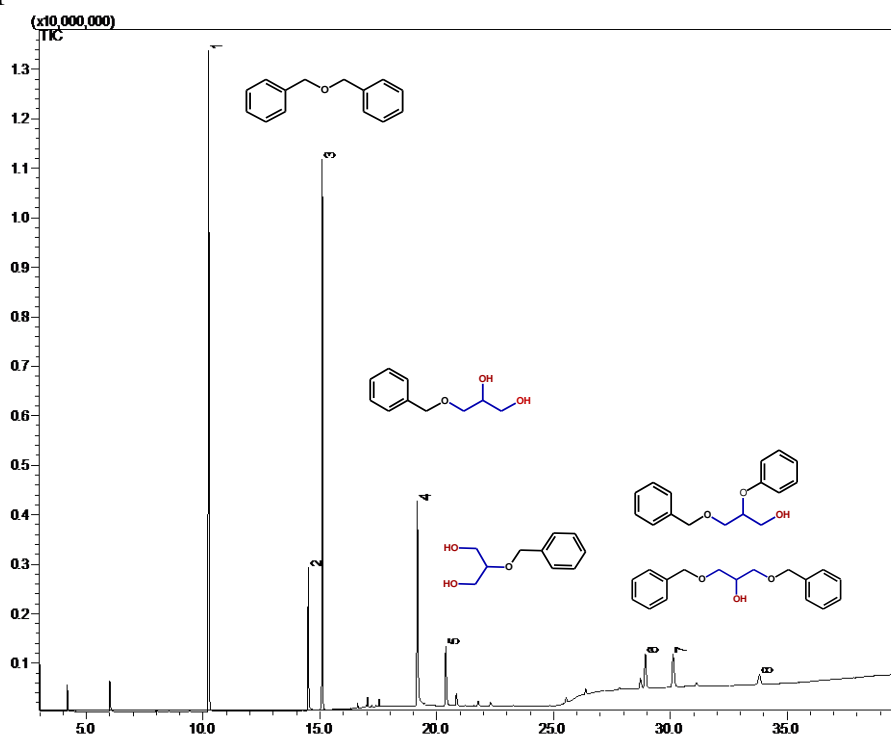
Fonte: Cromatograma obtido do CG-DIC (2018)

Notas:

G = Glicerina; AB = Álcool benzílico; MBG = Monoéter benzil de glicerina de babaçu; DBZ = éter dibenzílico; DBG = Diéter benzil de glicerina de babaçu

Os principais produtos obtidos nos tempos de retenção 19,171 min e 28,932 min, foram o (R)(±)-3-benziloxi-1,2-propanodiol e 1,3-dibenziloxi-2-propanol, mono e diéteres benzil de glicerina de babaçu, respectivamente.

Figura 56 - Cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas



Fonte: Cromatograma obtido do CG-EM (2018)

A Tabela 32 apresenta os tempos de retenção, área e porcentagem em área para cada produto identificado no cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu usando o líquido iônico [Py⁺] [p-TSA⁻], assistida por micro-ondas.

Tabela 32 - Resultados com informações do cromatograma CG-EM do produto reacional da eterificação da glicerina de babaçu purificada com talco, assistida por micro-ondas

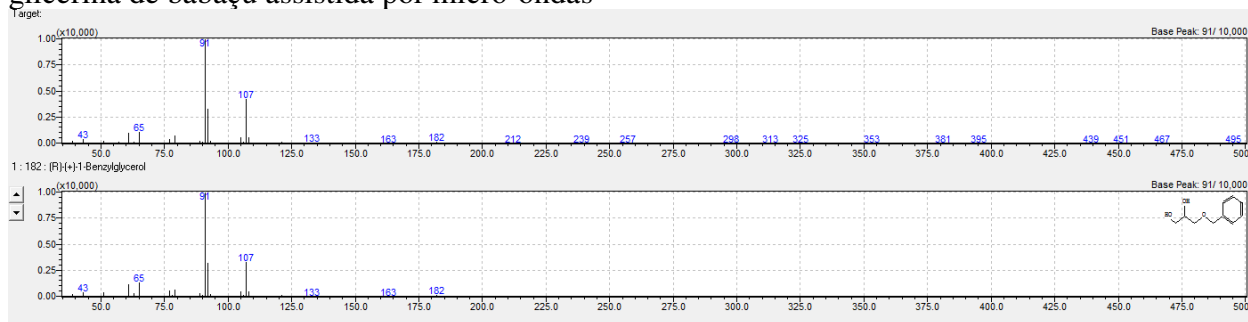
PICO	TR	ÁREA	ÁREA %	NOME
1	10,231	32324678	35,18	Álcool benzílico
2	14,500	5773192	6,28	Glicerina
3	15,098	27162405	29,56	Éter dibenzílico
4	19,171	13753658	14,97	(R)(±)-3-benziloxi-1,2-propanodiol
5	20,385	4537749	4,94	(R)(±)-2-benziloxi-1,3-propanodiol
6	28,932	3249425	3,54	1,3-dibenziloxi-2-propanol
7	30,812	3776638	4,11	1,2-dibenziloxi-3-propanol
8	33,812	1306680	1,42	2-Butanol,1,3,4-tri(benzyloxy)

Fonte: Elaborada pela autora

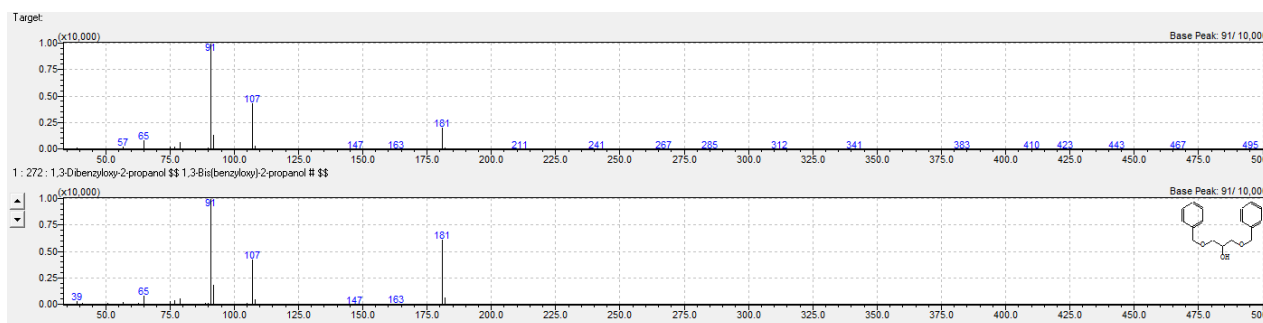
Os éteres (R)(±)-2-benziloxi-1,3-propanodiol e 1,2-dibenziloxi-3-propanol, mono e diéteres benzil de glicerina de babaçu obtidos por meio da eterificação da glicerina de babaçu podem ser utilizados como aditivo oxigenado ao combustível, melhorando a qualidade da combustão e eficiência do motor.

A Figura 57 mostra os espectros de massas no modo varredura de íons dos bioéteres benzil de glicerina (R)(±)-3-Benziloxi-1,2-propanodiol (ou ((R)-(+)-1-benzilglicerol)) e 1,3-dibenziloxi-2-propanol, obtidos por meio da eterificação da glicerina do biodiesel de babaçu com energia de micro-ondas, na qual o referido composto foi ionizado, seus íons separados na base da razão massa/carga (m/z) e o número de íons registrados na forma de espectro, apresentando seus principais fragmentos.

Figura 57 - Espectro de massa por impacto de elétrons (EI) dos produtos (R)-(+)-1-benzilglicerol (a) e do 1,3-dibenziloxi-2-propanol (b) obtido na reação de eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas



(a)

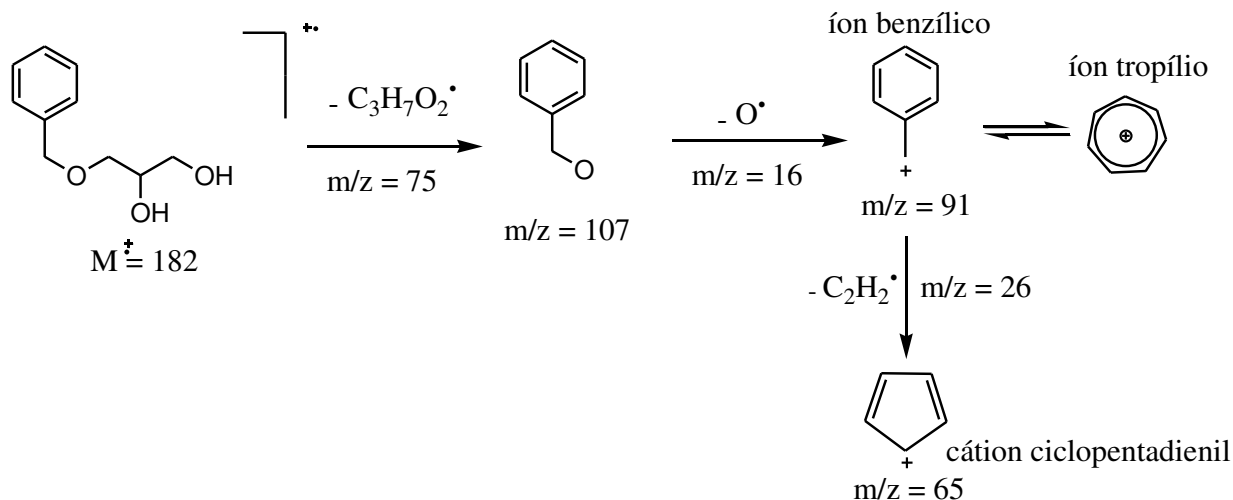


(b)

A Figura 58 (a) mostra o pico do íon molecular com baixa abundância (M^+) 182, correspondendo o peso molecular do composto, o pico base com intensidade 100% em m/z 91, indicando um anel de benzeno com cadeia lateral alquila e fragmentos de menor intensidade com m/z 107 e m/z 65.

Uma proposta para o mecanismo de fragmentação do composto R-(±)-1-benzilglicerol está representado na Figura 58.

Figura 58 - Mecanismo proposto para fragmentação do composto (R)-(+)-1-benzil glicerol

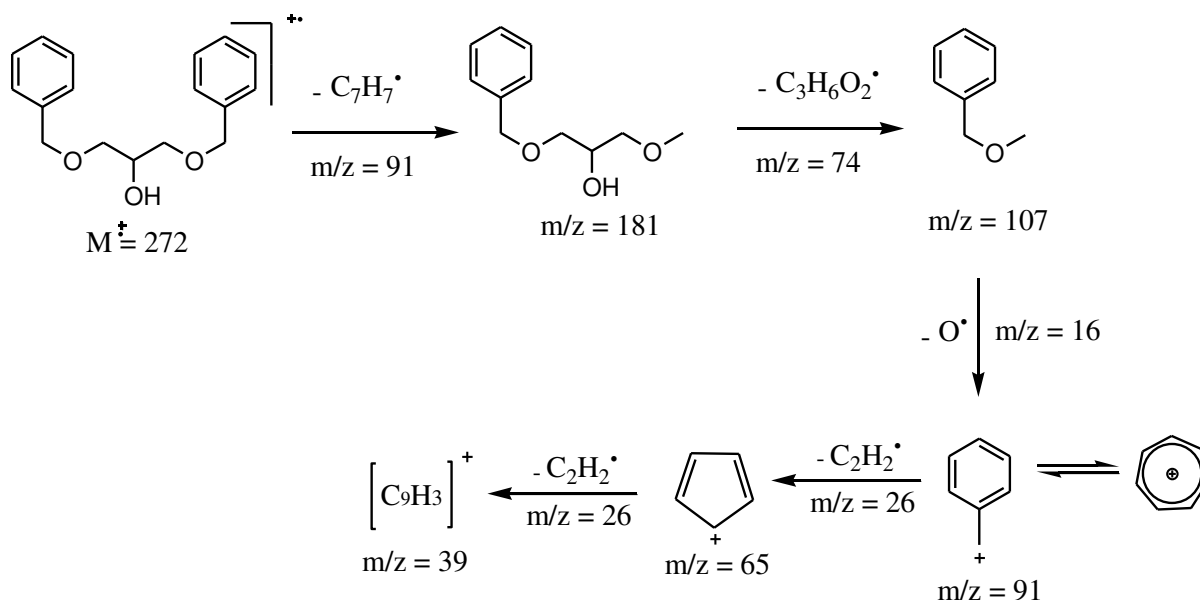


Fonte: Elaborada pela autora

O pico do íon molecular (M^+) 182, é fragmentado, com perda da parte lateral alquílica, correspondendo ao íon $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^+]$, formando o fragmento com m/z 107, seguido da remoção do oxigênio, originando o fragmento de m/z 91 (pico base). A quebra na ligação β do anel origina o íon benzílico, estabilizado por ressonância ou formação do íon trolpíio, no qual é fragmentado com perda do etileno, produzindo o cátion ciclopentadienil m/z 65.

A Figura 59 apresenta um mecanismo proposto para o composto 1,3-dibenziloxi-2-propanol obtido na reação de eterificação da glicerina de babaçu assistida por micro-ondas, com íon molecular m/z 272, correspondendo ao peso molecular do composto, no qual o pico do íon não aparece no espectro e pico base m/z 91, com intensidade 100%.

Figura 59 - Mecanismo de fragmentação do composto 1,3-dibenziloxi-2-propanol



Fonte: Elaborada pela autora

O espectro de massa da substância eluída em 28,9 min e 30,8 min (Tabela 32), apresentaram fragmentos com m/z 181, 107, 91, 65 e 39. A fragmentação é proposta com a perda da razão m/z 91 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$) referente ao fragmento com anel benzênico com cadeia lateral alquílica, originando a razão m/z 181. O fragmento m/z 107 refere-se à remoção de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, seguido da remoção do oxigênio e dando origem ao íon m/z 91, correspondendo ao íon tropílio (C_7H_7^+) e formação do cátion ciclopentadienil, produzido pela eliminação de uma molécula neutra de acetileno.

CONCLUSÃO



7 CONCLUSÃO

Diante do exposto, conclui-se que:

- a) O tratamento com ácido fosfórico e a purificação, com os adsorventes talco (silicato de magnésio) e carvão ativo, da glicerina procedente da reação de produção de biodiesel a partir dos óleos de babaçu e soja produziu uma glicerina com uma pureza superior a 96% e 86%, respectivamente, sendo favorável para que esta apresente uma transformação satisfatória em bioéteres.
- b) O ácido fosfórico favoreceu a geração de três produtos em fases distintas, sendo duas fases líquidas (glicerina e ácidos graxos) e uma fase sólida, constituída pela produção do sal fosfato de potássio, que pode ser utilizado em fertilizantes.
- c) Por meio das análises de FTIR, análises térmicas e CG-EM foi possível identificar a presença de impurezas na glicerina bruta de babaçu e soja, assim como constatar sua eliminação após o método de purificação utilizado. As análises térmicas também foram utilizadas com êxito para a determinação do teor de água nas amostras de glicerina bruta e purificada.
- d) Com relação às propriedades físico-químicas das amostras avaliadas de glicerina, verificou-se que a densidade da glicerina de babaçu ficou com valor mais próximo da densidade da glicerina pura comparada com a densidade da glicerina da soja e que a viscosidade da glicerina tanto de babaçu quanto da soja purificada foi maior que o valor da densidade da glicerina bruta, confirmando a eliminação do metanol residual utilizado na transesterificação dos óleos de babaçu e soja.
- e) A caracterização do talco e carvão ativo por MEV/EDS comprovou o quão são diferentes esses adsorventes em relação às suas estruturas e composição e que são capazes de adsorver impurezas da glicerina bruta. O talco comercial adsorveu mais impurezas da glicerina de babaçu, que o carvão ativado, embora este tenha sido mais eficiente quando utilizado na purificação da glicerina de soja.
- f) Os catalisadores LIs p-toluenosulfonato de 2,4,6-trimetilpiridínio e Formiato de morfolínio não apresentaram atividade catalítica nas reações de esterificação da glicerina, logo fez-se uma caracterização por FTIR, a fim de identificar seus grupos funcionais na estrutura proposta.
- g) Os catalisadores LIs Diidrogeno fosfato 4-aminotolueno-3-sulfônico e p-toluenosulfonato de piridinio apresentaram atividade catalítica para produção de éteres de glicerina com aquecimento convencional e com energia de micro-ondas,

porém o p-toluenosulfonato de piridínio apresentou maior desempenho catalítico. Por conseguinte, foram caracterizados por FTIR, TG/DTG, RMN ^1H e RMN ^{13}C , confirmando suas estruturas propostas, além de alta estabilidade térmica, sendo possível a utilização desses líquidos iônicos como catalisadores em reações em alta temperatura.

- h) Os estudos do planejamento experimental, usando aquecimento convencional, demonstraram que a temperatura teve efeito significativo e que a conversão da glicerina de babaçu purificada com carvão foi de 72,81% e com talco 89,78%, enquanto com a conversão da glicerina da soja com carvão foi de 83,65% e usando o talco 70,41%, utilizando as seguintes condições reacionais: temperatura 150 °C, razão molar AB:G (4:1), tempo de reação 6 horas e 15% do p-toluenosulfonato de piridínio. Os modelos de regressão a 95% de confiança explicaram a variação dos dados (R^2 0,8328) para a produção dos bioéteres de glicerina com aquecimento convencional, indicando um modelo linear ajustado aos dados experimentais.
- i) A conversão da glicerina de babaçu purificada com talco foi de 87,40% nas reações assistidas por micro-ondas, quando utilizado as seguintes condições reacionais determinadas pela metodologia de superfície de resposta com delineamento de composto central otimizadas: temperatura 170 °C, razão molar AB:G (4:1), potência 1200 W, tempo de reação 60 min e 7,8% do líquido iônico.
- j) Os resultados obtidos por meio da análise de variância para o planejamento composto central mostraram, que os efeitos temperatura e quantidade de catalisador foram estatisticamente significativas, com um nível de confiança 95%, na obtenção de bioéteres de glicerina de babaçu assistidas por micro-ondas. Também foi verificado que o modelo quadrático ajustou bem os dados experimentais com o coeficiente de determinação igual a 0,9093, demonstrando uma modelagem adequada.
- k) As reações assistidas por micro-ondas geraram bioéteres de babaçu em tempos relativamente curtos em relação ao aquecimento convencional, ficando evidente que a utilização desse sistema é eficiente na sua aplicação em reações de eterificação, demonstrando a possibilidade de conversão da glicerina residual do biodiesel como alternativa para obtenção de compostos oxigenados, que podem vir a ser utilizados como aditivos para combustíveis, com capacidade de formulação para o diesel e biodiesel.

REFERÊNCIAS



REFERÊNCIAS

- ALBA, K. D. **Uma alternativa para a glicerina oriunda do biodiesel: preparo de polióis e aplicações em adesivos poliuretânicos**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- ALMEIDA, M. N. F. **Adsorventes a partir do lodo de esgoto para remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira**. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- ALMEIDA JÚNIOR et al. Coco babaçu: descrição botânica da palmeira, importância ecológica e abundância regional. In: MACIEL, A. P. **Biocombustíveis de babaçu**: ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis. São Luis: EDUFMA, 2016. p. 41-60.
- AMIN, Indok Nurul Hasyimah Mohd et al. Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. **Desalination**, v. 261, n. 3, p. 313-320, out. 2010.
- ANP. **Anuário estatístico 2017**, maio 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>. Acesso em: 12 maio 2018.
- ANP. **Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100) segundo grandes regiões**, jul. 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 26 jul. 2017.
- ANP. **Resolução Nº 45, de 25 de agosto de 2014**, junho. 2017. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014>>. Acesso em: 21 jun. 2016.
- ANP. **Resolução Nº 482, de 23 de setembro de 1999**, maio. 2016. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RES_482_1999_COMP.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2016.
- ANVISA. **Resolução Nº 899, de 29 de maio de 2003**, nov. 2017. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b>. Acesso em: 10 nov. 2017.
- BAGNATO, Giuseppe, et al. Glycerol production and transformation: A critical review with particular emphasis on glycerol reforming reaction for producing hydrogen in conventional and membrane reactors. **Membranes**, v. 7, n. 2, p. 17-48, mar. 2017.
- BARBOSA, S. L. et al. Benzyl benzoate and dibenzyl ether from of benzoic acid and benzyl alcohol under microwave irradiation using a SiO₂-SO₃H catalyst. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 97-100, ago. 2015.
- BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
- BIODIESELBR. **Matérias-primas usadas para produzir biodiesel**, 2016. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/estatisticas/producao-biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 10 maio 2016.
- BOOKONG, Pornpimol; RUCHIRAWAT, Somsak; BOONYARATTANAKALIN, Siwarutt. Optimization of microwave-assisted etherification of glycerol to polyglycerols by sodium carbonate as catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 253-261, set. 2015.

- BRANDÃO, K. S. **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (*Glycine sp*) e óleo de babaçu (*Orbignya martiana*)**. 2005. 105 f. Monografia (Graduação em Química industrial) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 482. **Diário Oficial da União**. Brasília, 1999. p. 82-87.
- BRIGOULEIX, Catherine et al. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 5, p. 1757-1766, fev. 2010.
- BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 590 p. 1 v.
- BUFFLER, C. R. **Microwave cooking and processing**. [S.l.]: Van Nostrand Reinhold, 1993.
- CAMARGOS, R. R. S. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2005.
- CARVALHO, R. S. **Produção e caracterização de biocarvão de bagaço de laranja para utilização no pós-tratamento de água residuária**. 2018. 149 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.
- CASTELLÓ, Margarida L.; DWECK, Jo; ARANDA, Donato A. G. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p.627-630, ago. 2009.
- CAVALCANTE, K. S. B. **Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas**. 2011. 106 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- CERRATINGA. **Babaçu**. Brasília, maio 2017. Disponível em: <<http://www.cerratinga.org.br/babacu/>>. Acesso em: 15 maio 2017.
- CHANG, J. S. ; CHEN, D. H. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 760-767, set. 2011.
- CHEN, Juanjuan et al. Ionic liquids as eco-friendly catalysts for converting glycerol and urea into high value-added glycerol carbonate. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 3, p. 336-343, mar. 2015.
- CHIAPPE, Cinzia; POMELLI, Christian Silvio; RAJAMANI, Sunita. Influence of structural variations in cationic and anionic moieties on the polarity of ionic liquids.. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 31, p. 9653-9661, ago. 2011.
- CHIAPPE, Cinzia; RAJAMANI, Sunita. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate in basic ionic liquids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 755-762, out. 2011.
- CHRISTOPH, Ralf, et al. **Glycerol**. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 2006.
- CINTAS, P. et. al. Glycerol: a solvent and a building block of choice for microwave and ultrasound irradiation procedures. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1056-1065, 2014.
- CIRIMINNA, R. et. al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technolog**, v. 116, n. 10, p. 1432-1439, 2014.

- CORNEJO, A. et al. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p.1400-1413, nov. 2017
- CRUZ, N.; MENDONÇA, S. J. R.; SILVA, A. S. Matérias-primas para produção de biodiesel. In: MACIEL, A. P. **Biocombustíveis de babaçu**: ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis. São Luis: EDUFMA, 2016. p. 226-236.
- CUI, Shaoqing; LIU, Zhe; LI, Yebo. Bio-polyols synthesized from crude glycerol and applications on polyurethane wood adhesives. **Industrial Crops And Products**, v. 108, p.798-805, dez. 2017.
- DARÉ, R. G. et al. Significância dos argilominerais em produtos cosméticos. **Revista de Ciências Farmacêutica Básica e Aplicada**, v. 36, n. 1, p. 59-67, 2015.
- DAS, Subrata; THAKUR, Ashim Jyoti; DEKA, Dhanapati. Two-stage conversion of high free fatty acid jatropha curcas oil to biodiesel using Brønsted acidic ionic liquid and KOH as catalysts. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-9, mar. 2014.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, ago. 2008.
- DRESSEN, M. H. C. L. **Microwave heating in fine chemical applications**: role of heterogeneity. [S.l.]: Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2009.
- DUAN, Zhiying et al. Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 250, n. 1-2, p.163-168, maio 2006.
- DUARTE FILHO, A. Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel. Disponível em < <https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07.htm>> Acesso em: 05 nov. 2016.
- DUPONT, Jairton; SOUZA, Roberto F. de; SUAREZ, Paulo A. Z. Ionic liquid (Molten Salt) phase organometallic catalysis. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3667-3692, out. 2004.
- ELERT, Glenn. **The physics hypertextbook - Viscosity**. Disponível em <http://hypertextbook.com/physics/matter/viscosity/>. Acesso em: 10 nov. 2017.
- FERREIRA, M. D. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- FERREIRA, Sérgio L. C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. 1. ed. Salvador: Vento Leste, 2015. 190 p.
- FRANKLIN, P. M. E. A. Clearing the Air: using scientific information to regulate reformulated fuels.. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 18, p. 3857-3863, set. 2000.
- FREDLAKE, C. P. E. A. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 954-964, jul. 2004.
- FU, Baiping et al. Evidence of chemical bonding to hydroxyapatite by phosphoric acid esters. **Biomaterials**, v. 26, n. 25, p. 5104-5110, set. 2005.
- GARCIA, José I.; GARCIA-MARÍN, Héctor; PIRES, Elísabet. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1007-1033, 2014.
- GIERNOTH, R. et al. Task-Specific Ionic Liquids. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 16, p. 2834-2839, mar. 2010.

- GONÇALVES, Maraisa et al. Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 695-703, out. 2015.
- GONZALEZ-ARELLANO, Camino et al. The role of mesoporosity and Si/Al ratio in the catalytic etherification of glycerol with benzyl alcohol using ZSM-5 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 406, p. 40-45, set. 2015.
- GRAFIA, Ana L.; CASTILLO, Luciana A.; BARBOSA, Silvia E. Use of talc as low-cost clarifier for wastewater. **Water Science & Technology**, v. 69, n. 3, p.640-646, fev. 2014.
- GREENEA. Drastic fall in demand and prices. Disponível em < <http://www.greenea.com/wp-content/uploads/2018/07/Greenea-Market-Watch-June-2018.pdf> >. Acesso em 18/07/2018.
- GREGG, F.; GOODWIN, C. **SVO: powering your vehicle with straight vegetable oil**. Canadá: New Society Publishers, 2008. 240 p.
- GUO, F. et al. One-step production of biodiesel from Jatropha oil with high-acid value in ionic liquids. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 11, p. 6469-6472, jun. 2011.
- HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 9, p. 3242-3245, maio 2010.
- HE, B.-Q. et al. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels.. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 7, p. 949-957, mar. 2003.
- HU, Shengjun et al. Characterization of Crude Glycerol from Biodiesel Plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p.5915-5921, 5 jun. 2012.
- IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 96 p.
- IZQUIERDO, José Felipe et al. Experimental study of glycerol etherification with C5 olefins to produce biodiesel additives. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 1-7, jun. 2017.
- JAWORSKI, María A. et al. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 36-43, set. 2015.
- KAMM, B.; HÖFER, R. **Advanced oil crop biorefineries**. Cambridge: RSC Publishing. Royal Society of Chemistry, 2011.
- KESLING Jr. H. S.; KARAS, L. J.; LIOTTA Jr., F. J. **Diesel fuel**. U.S. 5.308.365, 3 maio 1994.
- KIM, Nam Dong et al. Promoter effect of Pd in CuCr₂O₄ catalysts on the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2638-2646, 2012.
- KLEPÁČOVÁ, Katarína et al. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 328, n. 1, p. 1-13, ago. 2007.
- KONG, Pei San; AROUA, Mohamed Kheireddine; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 63, p. 533-555, set. 2016.
- KONG, P. S. et al. Enhanced microwave catalytic-esterification of industrial grade glycerol over Brønsted-based methane sulfonic acid in production of biolubricant. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p. 323-333, nov. 2016.
- KUBOTA, M. et al. Selective preparation of monobenzyl glyceryl ethers by the condensation reaction of glycerol with benzyl alcohols in the presence of zeolite catalysts. **Journal of Oleo Science**, v.63, n.10, p. 1057-1062, 2014.
- KULKARNI, M. V. et al. Synthesis, characterization, and morphology of p-toluene sulfonic acid-doped polyaniline: A material for humidity sensing application. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, n. 16, p. 2161-2169, 2005.

- LEITE, Flávio. **Validação em Análise Química**. Campinas-SP: Editora Átomo, 2008. 357 p.
- LEMOS, C. O. T. **Estudo da eterificação catalítica de glicerol em reator contínuo**. 2018. 90 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- LI, Kai-xin et al. Application of pyridinium ionic liquid as a recyclable catalyst for acid-catalyzed transesterification of jatropha oil. **Catalysis Letters**, v. 139, p. 151-156, ago. 2010.
- LIAO, X. et al. SO₃H-functionalized ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of bioadditives. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 74-79, abr. 2012.
- LIDSTRÖM, P. et al. Microwave assisted organic synthesis: a review. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9225-9283, nov. 2001.
- LOPES, A. P. et al. Purification of residual glycerol obtained in biodiesel production from waste oils. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 6, p. 1564-1582, nov. 2014.
- MACFARLANE, D. R. et al. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion. **Green Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 444-448, jul. 2002.
- MACHADO, G. C. **Utilização de óleo de coco babaçu, concentrado protéico de soro lácteo e leite em pó desnatado da produção de sorvetes**. 2005. 91 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- MANGONI, A. P.; DIAS, P.; CONSTANTINO, L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química**, v. 40, n. 21, p. 192-203, 2015.
- MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 92-99, jan. 2011.
- MATTOS, A. P. **Caracterização termoquímica do glicerol bruto e aproveitamento energético da queima do glicerol em uma planta de médio porte de produção de biodiesel**. 2014. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, 2014.
- MENDONÇA, S. J. R. **Síntese e caracterização de éteres de glicerina como aditivos oxigenados para o diesel**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- MENDONÇA, S. J. R. et al. Eterificação do glicerol: uma prospecção tecnológica. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, v. 7, n. 2, p. 3812-3823, jun. 2017.
- MME. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**, maio 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10->. Acesso em: 13 maio 2018.
- MORRISON, Lowen R.. Glycerol. **Kirk-othmer Encyclopedia Of Chemical Technology**, [S.l.]: John Wiley & Sons, 2000.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, mar 2009.
- MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (Orbignya martiniana) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

- MUROV. **Properties of organic solvents**, jun 2018. Disponível em: <<http://murov.info/orgsolvents.htm>>. Acesso em: 11 jun 2018.
- NANDA, M. R.; YUAN, Z; QIN, W; POIRIER, M. A; Chunbao X. Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. **Austin Journal of Chemical Engineering**, v. 1, p. 1-7, 2014.
- NICOLAU, Cleber et al. Thermal properties of the blends of methyl and ethyl esters prepared from babassu and soybean oils. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, p.1-8, 2018.
- NOUREDDINI, H. **System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit**. US6174501 B1, 16 jan. 2001.
- NYOKONG, Tebello; AHSEN, Vefa (ed.). **Photosensitizers in medicine, environment, and security**. Springer Science & Business Media, 2012.
- OOI, T. L.; YONG, K. C.; DZULKEFLY, K. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. **Journal of oil palm research**, v. 13, n. 2, p. 16-22, dec. 2001.
- PAGLIARO, Mario et al. From Glycerol to Value-Added Products. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 24, p. 4434-4440, jun. 2007.
- PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The future of glycerol: New uses as a versatile raw material**. [S.l.]: Rsc Publishing, 2008.
- PICO, M. P. et al. Etherification of glycerol with benzyl alcohol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 41, p. 14545-14555, out. 2013.
- PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. Calibração: uma versão para químicos analíticos. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 268-277, 1996.
- POULOPOULOS, S. et al. Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 28, p. 4781-4786, jan. 2000.
- PUBCHEM. www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, 2017. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/glycerol>>. Acesso em: 24 mai. 2017.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JUNIOR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.
- RAHMAN, Ari; KISHIMOTO, Naoyuki; URABE, Takeo. Adsorption characteristics of clay adsorbents - sepiolite, kaolin and synthetic talc - for removal of Reactive Yellow 138: 1. **Water And Environment Journal**, v. 29, n. 3, p.375-382, 30 jun. 2015.
- RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987-1000, abr. 2010.
- RIBEIRO, N. M. et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel)- a review. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2433-2445, jul. 2007.
- ROCHA, D. Q. et al. Determinação da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1062-1066, 2008.
- ROCHA, R. P. **Processos de purificação/valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel**. 2009. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Portugal, 2009.

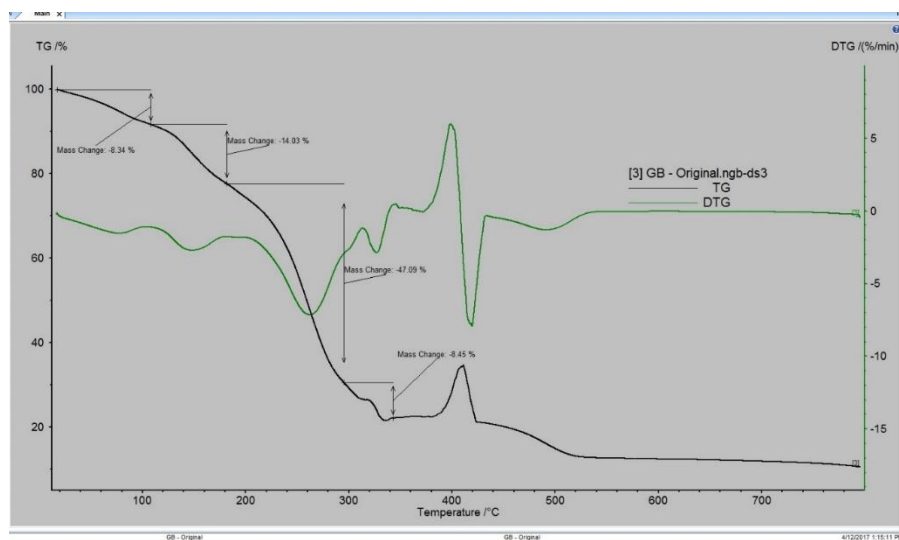
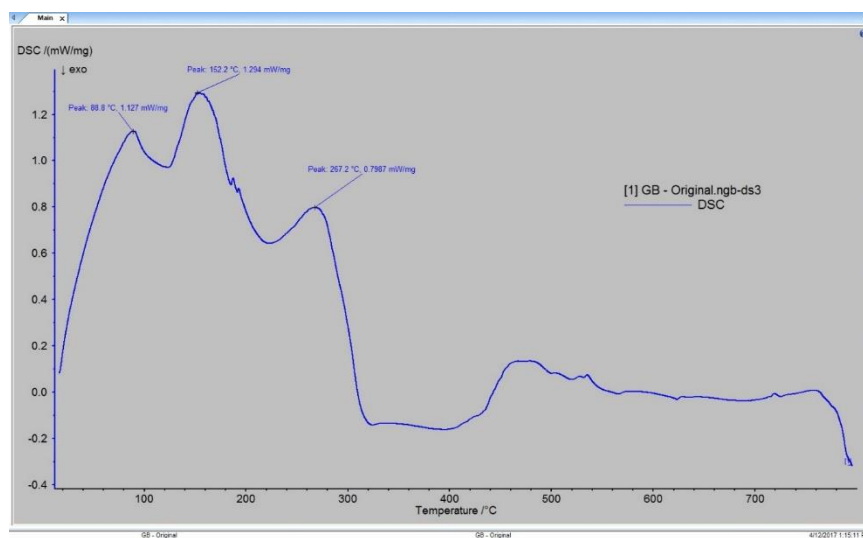
- SAHINER, N.; YASAR, A. O.; AKTAS, N. Metal-free pyridinium-based polymeric ionic liquids as catalyst for H₂ generation from NaBH₄. **Renewable Energy**, v. 101, p. 1005-1012, 2017.
- SANTOS, A. M. C. M. **Produção de biodiesel de óleo de babaçu (*Attalea spp.*) e soja (*Glycine max*) utilizando como catalisadores líquidos iônicos e complexos de piridina**. 2016. 139 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.
- SANTOS, J. R. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. 2008. 82 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- SANTOS, S. F. F. **Otimização do processo de purificação do biodiesel por lavagem a seco "dry washing"**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2010.
- SDRULA, N. A study using classical or membrane separation in the biodiesel process. **Desalination**, v. 250, n. 3, p. 1070-1072, jan. 2010.
- SECCO, P. R. **Caracterização dos tipos de agalmatolito da serra dos Ferreiras, onça de Pitangui-MG**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- SEDDON, K. R. Ionic Liquids for Clean Technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 68, n. 4, p. 351-356, abr. 1997.
- SHUKLA, K.; SRIVASTAVA, V. C. Synthesis of organic carbonates from alcoholysis of urea: a review. **Catalysis Reviews**, v. 59, n. 1, p. 1-43, jan. 2017.
- SIDRA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura**, junho 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 05 junho 2018.
- SILVA, C.; GONÇALVES, V.; LACHETER, E.; MOTA, C Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, p. 201-204, 2009.
- SILVA, F. C. **Desenvolvimento de métodos para análises de agrotóxicos organofosforados e organoclorados em água e solo utilizando as técnicas de extração MEFS, EFS e análises por CG/DNF, CG/DSM**. 2002. 252 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.
- SILVA, M. C. D. et al. Low temperature properties of winterized methyl babassu biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s.l.], v. 115, n. 1, p.635-640, 11 jun. 2013.
- SILVA, P. R. F. D.; FREITAS, T. F. S. D. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, jun. 2008.
- SILVA, Rondinely Brandão da et al. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p.6793-6798, out. 2008.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 371 p.
- SNA. **Consumo e produção de biodiesel registram queda em 2016**, abril 2018. Disponível em: <<http://www.sna.agr.br/consumo-e-producao-de-biodiesel-no-brasil-registram-queda-em-2016/>>. Acesso em: 12 maio 2018.

- SOUZA, Mércia H. et al. Ethnopharmacological use of babassu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, n. 1, p.1-5, jan. 2011.
- STRACKE, M. P. **Líquido iônicos: síntese, caracterização, utilização como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias**. 2008. 194 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- TAMALAMPUDI, S. et al. Enzymatic production of biodiesel from Jatropha oil: a comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 1, p. 185-189, abr. 2008.
- TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 27, p. 118-127, nov. 2013.
- VEIGA, P. M. et al. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. **Applied Catalysis A: General**, p. 1-14, jul. 2017.
- VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44-60, fev. 2017.
- VELUTURLA, Sravanthi et al. Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review. **Biofuels**, v. 9, n. 3, p. 305-314, dez. 2016.
- VIEIRA, Nara Menezes et al. Otimização do tratamento ácido do yacon para inativação das polifenoloxidasas com manutenção de suas propriedades funcionais. **Brazilian Journal Of Food Technology**, v. 21, p.1-7, 5 fev. 2018.
- VISWANADHAM, N.; SAXENA, S. K. Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. **Fuel**, v. 103, p. 980-986, jan. 2013.
- WANG, Xiaodong et al. Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 4285-4291, nov. 2008.
- WANG, Y. et al. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 3, p. 422-427, mar. 2009.
- WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic liquids in synthesis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008. 705 p.
- WELTON, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 8, p. 2071-2084, 1999.
- WHEALS, A. Fuel ethanol after 25 years. **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 12, p. 482-487, dec. 1999.
- WILKES, John S.; ZAWOROTKO, Michael J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965-967, 1992.
- WU, Qin et al. Transesterification of cottonseed oil catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 24, p. 7955-7960, 2007.
- YE, Li et al. Synthesis and characterization of novel cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes based on morpholine for anion exchange membranes. **Solid State Ionics**, v. 240, p.1-9, jun. 2013.
- ZHOU, Chun-hui (clayton) et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.

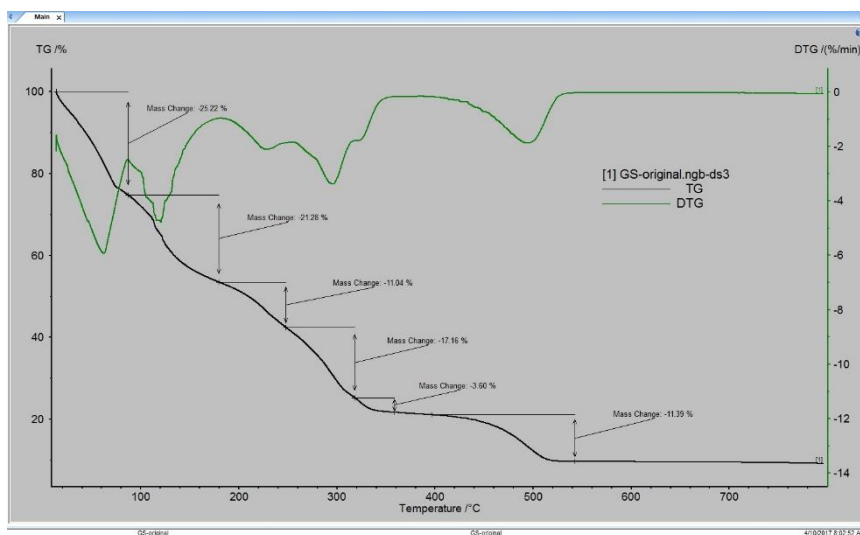
ANEXOS



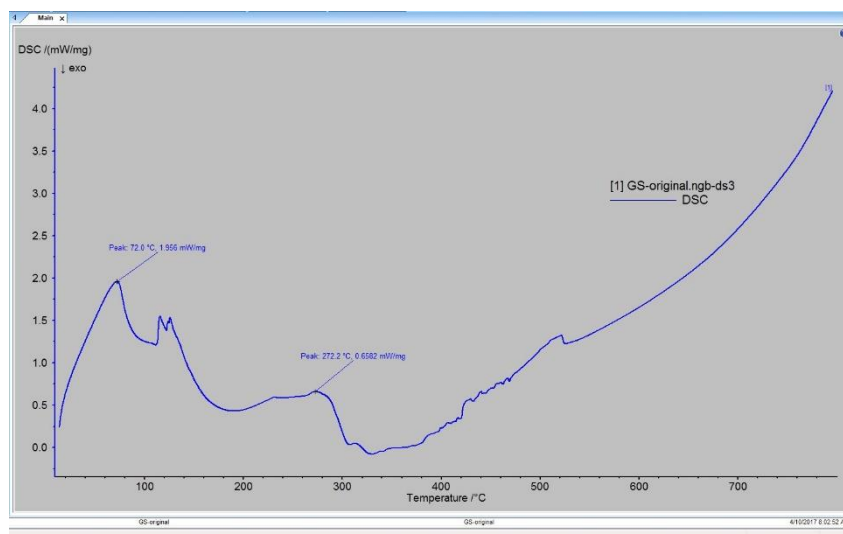
APÊNDICES

Apêndice A: Análises Termogravimétricas (TG/DTG) da glicerina bruta de babaçu**Apêndice B:** Análise Termogravimétrica (DSC) da glicerina bruta de babaçu

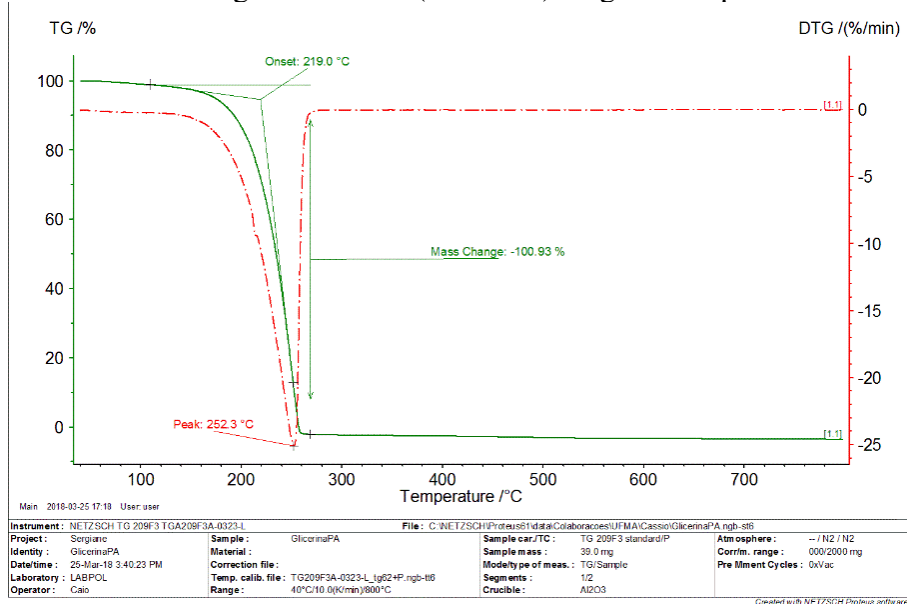
Apêndice C: Análises Termogravimétricas (TG/DTG) da glicerina bruta de soja



Apêndice D: Análise Termogravimétrica (DSC) da glicerina bruta de soja



Apêndice E: Análises Termogravimétricas (TG/DTG) da glicerina pura comercial



Artigo 1: MENDONÇA, S. J. R.; SANTOS, A. M. C. M.; MACIEL, A.P.; MENDONÇA, C.; NUNES, G. S.; SILVA, F.C.; Eterificação do glicerol: uma prospecção tecnológica. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, v. 7, n. 2, p. 3812-3823, jun. 2017.

Capítulo de livro 1: FERREIRA, K.; MENDONÇA, S. J. R.; MENDONÇA, C.; PIRES, T. Resíduos da produção industrial de biodiesel. In: MACIEL, A. P. **Biocombustíveis de babaçu:** ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis. São Luis: EDUFMA, 2016. p. 226-236.

Capítulo de livro 2: CRUZ, N.; MENDONÇA, S. J. R.; SILVA, A. S. Matérias-primas para produção de biodiesel. In: MACIEL, A. P. **Biocombustíveis de babaçu:** ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis. São Luis: EDUFMA, 2016. p. 226-236.

Resumo 1: MENDONÇA, S. J. R.; SILVA, F.C. Aplicação de líquidos iônicos como catalisadores na eterificação do glicerol com álcool benzílico. I Workshop de Biotecnologia. São Luís, mar. 2016.

Resumo 2: MENDONÇA, S. J. R.; SILVA, F.C. Tratamento e purificação do glicerol da produção de biodiesel de babaçu com adsorventes carvão ativado e talco comercial II Workshop de Biotecnologia. São Luís, abril 2017.

Resumo 3: MENDONÇA, S. de J. R.; SANTOS, A. M. C. M.; MENDONÇA, C.J.S.; MACIEL, A.P.; SILVA, F.C. Purificação do glicerol bruto do biodiesel de soja para produção de bioaditivo. 10º Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Recife, abril 2017.

Resumo 4: MENDONÇA, S. de J. R.; SANTOS, A. M. C. M.; CRUZ, N.; NASCIMENTO, U. M.; MOURA, K.R.M.; SILVA, F. C. Líquido iônico funcionalizado com ácido de Bronsted como catalisador para produção de aditivo de combustível a partir do glicerol. 57º Congresso Brasileiro de Química. Gramado, out. 2017.

Artigo 1: SANTOS, A. M. C. M.; ARAÚJO, W. S.; MENDONÇA, S. de J. R.; NASCIMENTO, U. M.; MACIEL, A.P.; SILVA, F.C. Prospecção para obtenção de biodiesel empregando óleo de babaçu (*Orbigynia martiniana*) e de óleo de soja (*Glycine max*) utilizando líquido iônico como catalisador. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, v. 7, n. 3, p. 3956-3969, set. 2017.

Resumo 1: ARAÚJO, W. S.; SANTOS, A. M. C. M.; MENDONÇA, S. de J. R.; NASCIMENTO, U. M.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Biodiesel evaluation of quality using as parameter the viscosity Measurement. 39° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Goiânia, jun. 2016.

Resumo 2: ARAÚJO, W. S.; CRUZ, N.; SILVA, A. S.; SANTOS, A. M. C. M. MENDONÇA, S. de J. R.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P.; Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo a base de alumina para conversão de ésteres metílicos via transesterificação do óleo *Chorella* sp in situ no Congresso; 56° Congresso Brasileiro de Química. Belém, nov. 2016.

Resumo 3: ARAÚJO, W. S.; SANTOS, A. M. C. M.; MENDONÇA, S. de J. R.; LOUZEIRO, H.C.; NASCIMENTO, U. M.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C. Otimização do processo de obtenção de biodiesel a partir do óleo de babaçu empregando catalisador ácido p-tolueno sulfonado de piridínio. 56° Congresso Brasileiro de Química. Belém, nov. 2016.

Resumo 4: SANTOS, A. M. C. M.; ARAÚJO, W. S.; MENDONÇA, S. de J. R.; NASCIMENTO, U. M.; SILVA, F. C. Produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu utilizando líquidos iônicos. 56° Congresso Brasileiro de Química. Belém, nov. 2016.

Resumo 5: COSTA, W. B.; MENDONÇA, C.J.S. PRAZERES, G.M.P.; MENDONÇA, S. de J. R.; SILVA, F.C.; SOARES, T. F.; MACIEL, A.P. Validação do método analítico para quantificação de éteres de glicerol por CLAE-DEEL; 56° Congresso Brasileiro de Química. Belém, nov. 2016.

Resumo 6: RIBEIRO, D.; RIBEIRO, M.; ARAÚJO, W. S.; MENDONÇA, S. de J. R.; NASCIMENTO, U. M.; SANTOS, A. M. C. M.; Síntese do catalisador Clorobis(piridina)ferro(III) $[Fe(Py)_2Cl_3]$ para obtenção de biodiesel de babaçu. Anais do workshop de projetos e TCCs e encontro de iniciação à docência. v. 2, dez. 2016.

Resumo 7: CARDOSO, Z. S; MENDONÇA, S. de J. R.; MENDONÇA, C.J.S.; MACIEL, A.P. Hidro-processamento de biomassa de microalgas *Chlorella* sp. Via catálise heterogênea. 10° Simpósio Nacional de Biocombustíveis. Recife, abril 2017.

Resumo 8: SANTOS, A. M. C. M.; ARAÚJO, W. S.; MENDONÇA, S. de J. R.; NASCIMENTO, U. M.; MOURA, SILVA, F. C. Produção de biodiesel empregando catalisadores complexos de amino aromáticos, com ácidos de Lewis. 57° Congresso Brasileiro de Química. Gramado, out. 2017.

Resumo 9: ARAÚJO, W. S.; RIBEIRO, M.; RIBEIRO, D.; SANTOS, A. M. C. M.; NASCIMENTO, U. M.; MENDONÇA, S. de J. R.; Obtenção de biodiesel de babaçu empregando o catalisador Clorobis(piridina) ferro(III). 57° Congresso Brasileiro de Química. Gramado, out. 2017.