

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

Amanda Letícia Toledo Marin (1); Vanessa Mota Portela (1); Rebecca da Silva Andrade (2); Miguel Iglesias (1)

(1) *Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia*
(2) *CETENS, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia*

Resumo: Com o desenvolvimento da indústria de biodiesel, existe a possibilidade de utilizar a glicerina, o subproduto de sua produção, evitando os altos custos de armazenamento. As acetinas são os derivados importantes da glicerina que tem muitas aplicações industriais. As técnicas convencionais para a produção desses compostos utilizam como catalisadores, ácidos minerais que prejudicam os equipamentos do processo, provocando corrosão. A metodologia utilizada neste trabalho consistiu em aplicar os Líquidos Iônicos Próticos (LIPs) agrupados por acidez/basicidade como catalisadores na reação de esterificação da glicerina, na temperatura de 80 °C, e os reagentes na estequiometria glicerina/ ácido acético (1:8). Em seguida, na verificação da influência da temperatura na atividade catalítica, com sua variação em $\pm 20^{\circ}\text{C}$. Os LIP's utilizados como catalisadores foram: 2- HEACi, 2- HDEACi, 2- HEABu, 2- HEAF, 2- HEAFt e 2- HEAPr. Os resultados mostraram uma tendência no aumento do desempenho catalítico quando se aumenta o pH para a categoria dos LIPs básicos e que o LIP ácido que apresentou acidez moderada pH = 5,34 teve uma conversão satisfatória (81,8%) quando comparada ao catalisador convencional H_2SO_4 (92,4%). Variando – se a temperatura verificou-se que seu aumento promove o aumento do desempenho catalítico. Foi comprovada a síntese de acetinas através da espectroscopia de (1H) RMN. Concluiu-se que o uso dos líquidos iônicos próticos como catalisadores aumentam o desempenho da produção de acetinas e apresentam uma alternativa para destino da glicerina.

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

INTRODUÇÃO

O século XX pode ser entendido, no que diz respeito à matriz energética, como o século do petróleo. A sociedade moderna habituou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima de origem fóssil, na forma de combustíveis. A combustão proveniente deste tipo de combustível gera uma quantidade significativa de gases de efeito estufa, sendo os mais importantes o dióxido de carbono (CO_2) e o dióxido de enxofre (SO_2). Desde meados do século passado, a concentração atmosférica de CO_2 vem se elevando e atingindo níveis assustadores (PETTERSSON; 2010), devido em parte à utilização crescente deste tipo de combustível. Além disso, os combustíveis fósseis enfrentam atualmente uma forte crise devida ao contínuo aumento na demanda e o preço do petróleo (ESCOBAR et al., 2009). Estes fatores alinhados têm impulsionado a busca pela substituição do uso desse tipo de combustíveis. Neste cenário, surgem os biocombustíveis como uma das alternativas

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

renováveis e limpas, para resolver a problemática do uso dos combustíveis de origem não renovável. Os biocombustíveis são gerados a partir dos mais variados tipos de matéria-prima, como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa de florestas, e outras fontes de matéria orgânica (NASS; 2007). Como exemplos têm-se o biodiesel que é comumente obtido a partir de sementes de plantas oleaginosas como soja, canola, algodão, girassol e mamona. Algumas das vantagens do uso do biodiesel vêm de fatores como possível mitigação das emissões de gases ou partículas que estes não apresentam em sua composição (enxofre e nitrogênio), portanto sua queima não emite óxidos de enxofre e de nitrogênio (SO_x e NO_x) responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida (URQUIAGA; 2005). A grande vantagem do biodiesel em relação aos demais combustíveis advém da sua semelhança com o diesel em termos de viscosidade e poder calorífico, o que faz dele uma ótima alternativa a ser utilizado em motores sem nenhuma modificação no seu funcionamento (CASTELLANELLI et al., 2008). O Brasil se encontra entre os principais países produtores mundiais de biodiesel (Malásia, Indonésia, Argentina, Estados Unidos e Brasil) sendo eles os responsáveis por cerca de 80% desta produção (SOUZA et al., 2016). Além disto, apresenta condições reais para se tornar um dos maiores produtores de biodiesel do mundo por dispor de solo e clima adequados ao cultivo de biomassa. A grande produção de biodiesel traz como consequência o aumento do subproduto gerado, a glicerina, e para que o processo de produção de biodiesel possa ser considerado economicamente viável, deve ser dado um destino adequado à glicerina gerada, caso contrário este subproduto pode comprometer a viabilidade econômica de seu processo de produção. Para cada tonelada de biodiesel, são produzidos aproximadamente 100 kg de glicerina bruta (OLIVEIRA et al., 2013). Desde 2004, medidas governamentais contribuíram ainda mais para a produção do grande excedente de glicerina gerada no país. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina gerado, além de superar o baixo custo da produção dos derivados do petróleo (POMPELLI et al., 2011). O biodiesel é produzido por uma reação química de transesterificação do óleo com um álcool na presença de um catalisador básico homogêneo (KOH ou NaOH). O processo de transesterificação produz ésteres e glicerina de baixa qualidade que precisa ser tratado e purificado antes de encaminhado para aplicações cosméticas, alimentares, farmacêuticas, etc. A glicerina de formação do biodiesel é um grande incentivo para diminuir o estoque deste excedente e viabilizar sua produção. Portanto, é necessário direcionar estudos para a utilização deste subproduto. Visando a utilização da glicerina, como matéria-prima para a produção de insumos na cadeia petroquímica (plásticos), uma das principais transformações químicas possíveis é sua

esterificação, através da qual são geradas acetinas (mono, di ou tri), produtos que possuem vasta aplicação no mercado, contribuindo para o direcionamento do subproduto da reação de biodiesel. Tendo em vista a busca por alternativas de uso para o excesso da glicerina e a solução para os problemas apresentados na produção de acetinas, inserem-se nesse contexto os líquidos iônicos próticos (LIPs) para atuarem como catalisadores, oferecendo vantagens que os catalisadores tradicionais não possuem. Os líquidos iônicos são sais orgânicos não voláteis (o que impede a dispersão por evaporação) e apresentam propriedades muito atrativas tais como: alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e muitos deles possuem baixo impacto ambiental (IGLESIAS et al.,2010).

Diante deste cenário, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial do uso de líquidos iônicos próticos (LIPs), uma nova família dentre os líquidos iônicos que apresenta síntese mais simples, de reduzido custo, e baixo impacto ambiental, como catalisadores da reação de esterificação da glicerina, para a formação de acetinas, um produto com valor agregado e aplicabilidade.

METODOLOGIA

Síntese de Líquidos Iônicos Próticos

Os LIPs são sintetizados a partir de uma reação de neutralização das bases com ácidos de Brönsted, produzindo os sais de Brönsted. A temperatura da reação foi controlada em torno de 50 - 60 °C com o auxílio de um termômetro, sob agitação magnética média (800 rpm) e imerso num banho Maria de uma mistura água e glicerina, de forma a ajudar no controle de temperatura. Após reagir todo o ácido com a base o LIP foi mantido sob agitação média durante mais 48 h para garantir que todo reagente fosse consumido. Para os ácidos em que se encontram no estado sólido foi necessário a sua solubilização num solvente, antes de gotejá-lo na amina (base). Os LIPs sintetizados foram submetidos a análises de ressonância magnético nuclear para comprovação da estrutura formada.

Produção de Acetinas

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

pronto, colocou-se o balão volumétrico de 3 bocas imerso no banho maria da mistura água/glicerina para aquecer até atingir a temperatura constante desejada para cada reação (60 °C, 80 °C ou 100 °C). As quantidades dos reagentes usadas obedeceram à estequiometria abaixo para a reação de produção de acetinas, com o ácido acético em excesso. Foram acrescentados para todas as reações:

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

À medida que a reação ia avançando alíquotas eram retiradas e resfriadas para garantir que a reação cessasse e em seguida serem tituladas. Amostras da mistura reacional de algumas reações foram mantidas à temperatura de 10°C e posteriormente direcionadas para análises de RMN para comprovar os produtos formados. As primeiras reações com os LIPs foram de caráter qualitativo, ou seja, para determinar se estes catalisam ou não a reação quando comparadas com a reação sem catalisador denominada “Branco”, sem o intuito de estabelecer uma comparação do desempenho entre os LIPs estudados. Então, aproximadamente 1 g de cada LIP foi utilizado nas reações a 80 °C (LI et al., 2009). As amostras eram retiradas num intervalo constante (15 min, 30 min, 45 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h) e resfriadas posteriormente. Os LIPs testados foram escolhidos de acordo a sua natureza (ácida ou básica), tamanho de cátions e ânions e diferentes sítios ativos.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Determinação do Tempo de Equilíbrio da Reação

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

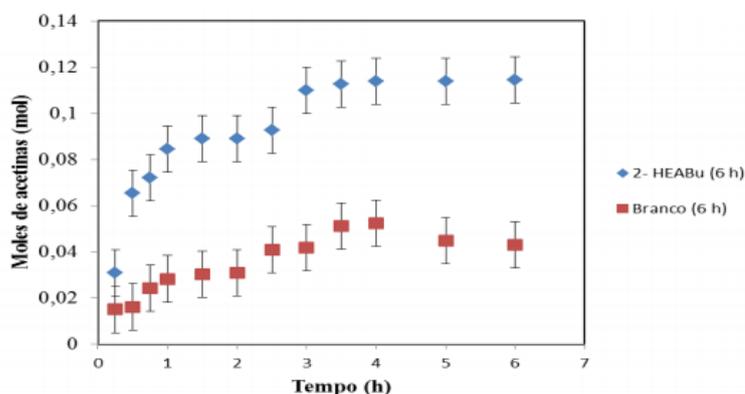


Figura 1. Determinação do Tempo de Equilíbrio da Reação

Observa-se através do Gráfico 1 que existe um aumento da conversão na curva de tendência para a reação catalisada pelo LIP, considerando um erro experimental de $\pm 0,01$ mols. A informação dos dados experimentais juntamente com os erros provenientes das pesagens do reagente limitante glicerina cujos valores ideais são: 10,13 g e 0,11 mols encontram-se na Tabela 1.

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

Tabela 1. Dados experimentais para a determinação do tempo de equilíbrio para 4h e 6h.

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

após 4 horas de reação. Superpondo-se as curvas (6h e 4h), das respectivas curvas com e sem catalisador (Figura 2), constatamos a representatividade do experimento para o tempo de equilíbrio 4h, pois os resultados foram semelhantes para as reações: branco 4 - 6 h e LIP 4 - 6h.

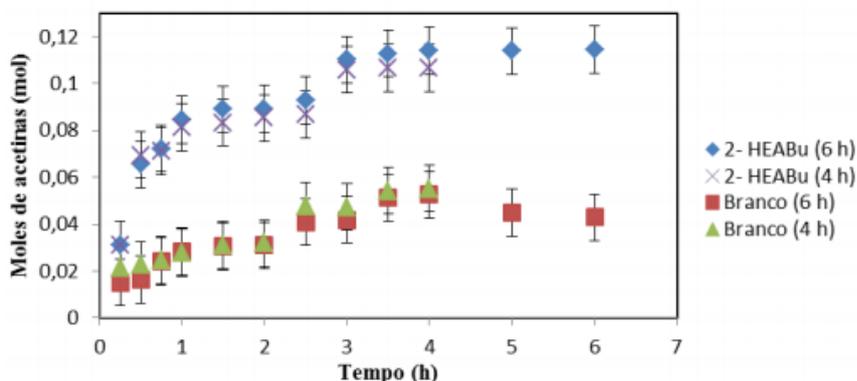


Figura 2. Informação superposta para determinação do tempo de equilíbrio da reação.

Como falado, foram escolhidos LIPs de diferentes naturezas e tamanhos de forma a verificar os seus desempenhos catalíticos comparados à reação BRANCO (Tabela 2).

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

Tabela 2. Dados experimentais para a avaliação qualitativa dos LIPs.

O resultado do desempenho qualitativo dos LIPs é mostrado na Figura 3.

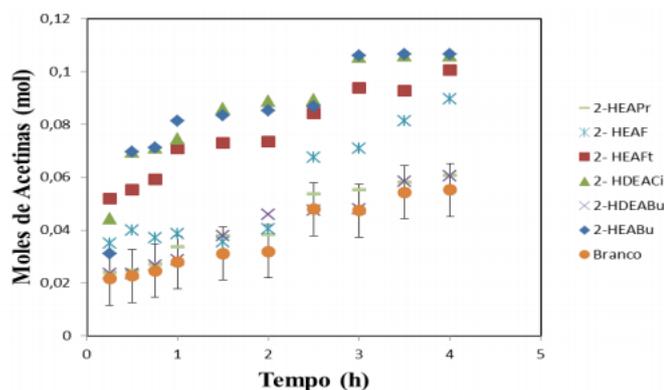


Figura 3. Avaliação qualitativa do desempenho dos LIPs

Os resultados da Figura 3 levam em consideração os erros mostrados na Tabela 2. A curva de tendência Branco forneceu informações sobre os LIPs que catalisam ou não a reação de esterificação de fisher. O LIP 2- HDEABu teve sua curva tangenciando a curva de reação Branco durante toda a reação. Conseqüentemente para este LIP que não houve atividade catalítica, uma vez que seu desempenho foi similar à reação sem catalisador (Branco). O LIP 2-HEAPr apresentou uma pequena atividade catalítica após 3 horas de reação, pois sua curva de tendência para a produção de acetinas só superou a curva Branco após esse tempo. O resultado para o 2-HEAF apresentou desempenho catalítico a partir de 2 horas, onde a sua curva apresentou um aumento em seu desempenho em relação à curva Branco fora do seu erro experimental. Os demais LIPs (2-HDEACi, 2- HEACi, 2-HEABu e 2-HEAFt) apresentaram desempenho catalítico já na primeira hora de reação quando comparados a reação Branco e o crescimento de seu desempenho catalítico aumentou com o avanço da reação.

CONCLUSÕES

Os líquidos iônicos sintetizados e caracterizados através da espectroscopia de RMN possuem potencial uso como catalisador para a síntese da triacetina por esterificação da glicerina com ácido acético. Dos LIPs testados, comprovou-se que: 1 não apresentou atividade catalítica (2-HDEABu), 2 apresentaram atividades catalíticas intermediárias, porém não satisfatórias (2-HEAF, 2-HEAPr) e 4 apresentaram atividades satisfatória (2-HDEACi, 2- HEACi, 2-HEABu e 2-HEAFt). A formação de acetinas foi comprovada por análise de RMN (1H).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio nesta pesquisa da Fundação Escola Politécnica (bolsa de iniciação científica de Amanda Letícia Toledo Marin e Vanessa Mota Portela).

REFERÊNCIAS

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

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

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

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

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

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

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

PETTERSSON, K.; HARVEY, S. CO₂ emission balances for different black liquor gasification biorefinery concepts for production of electricity or second-generation liquid biofuels. *Energy*, [S.l.], v. 35, p. 1101-1106, 2010.

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

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

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