



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



ESTUDO DA ETERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL EM REATOR CONTÍNUO

Caroline Ortega Terra Lemos

Uberlândia – MG
Fevereiro-2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



ESTUDO DA ETERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE GLICEROL EM REATOR CONTÍNUO

Caroline Ortega Terra Lemos

Orientador (a): Carla Eponina Hori

Coorientador (a): Lucio Cardozo Filho

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química

Uberlândia – MG

Fevereiro-2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L557e Lemos, Caroline Ortega Terra, 1986-
2018 Estudo da eterificação catalítica de glicerol em reator contínuo /
Caroline Ortega Terra Lemos. - 2018.
90 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.
Coorientador: Lucio Cardozo Filho.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.766>
Inclui bibliografia.

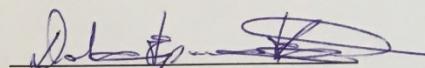
1. Engenharia química - Teses. 2. Glicerina - Teses. 3. Eterificação - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Cardozo Filho, Lucio. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

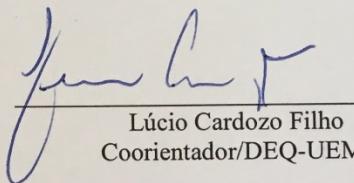
Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CAROLINE ORTEGA TERRA LEMOS, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2018.

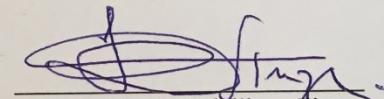
BANCA EXAMINADORA:



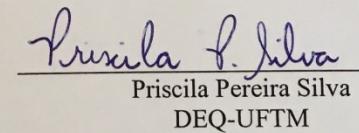
Carla Eponina Hori
Orientadora /FEQUI-UFU



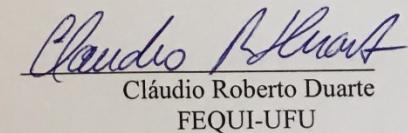
Lúcio Cardozo Filho
Coorientador/DEQ-UEM



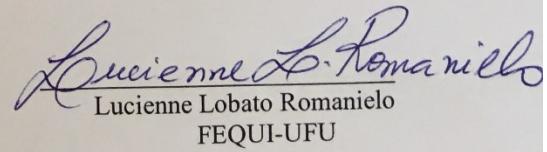
José Roberto Delalibera Finzer
EQ-UNIUBE



Priscila Pereira Silva
DEQ-UFTM



Cláudio Roberto Duarte
FEQUI-UFU



Lucienne Lobato Romanuelo
FEQUI-UFU

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”.

Simone de Beauvoir

Agradecimentos

À Deus por me conceder a vida, me guiando e protegendo a todo instante.

Ao meu esposo, Flavio, que com certeza é o maior incentivador desta minha trajetória profissional, pelo total apoio ao longo desta jornada. Obrigada por me ajudar a viver uma vida familiar plena ao lado dos nossos filhos, Ana Luiza e Pedro.

Aos meus familiares, em especial à minha mãe, pelo amor incondicional.

À minha orientadora, Carla Eponina Hori, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo e por ter atuado tão pacientemente na minha formação. Obrigada pela confiança depositada em meu trabalho.

Ao meu coorientador, Lucio Cardozo Filho, por todo o incentivo e amizade dedicados a mim em todos esses anos. Muito obrigada pelas valiosas contribuições que costumeiramente fizeste e por sempre me receber prontamente em seu laboratório.

Ao professor Marcos Antônio de Souza Barroso pelo importante auxílio na parte estatística do trabalho.

Ao Willyan Machado Giufrida pelo auxílio durante a realização dos experimentos de equilíbrio de fases.

Ao Gerardo Pisoni por contribuir de forma tão concreta no desenvolvimento de um modelo termodinâmico.

À todos os meus colegas de laboratório, com quem passei grande parte do meu tempo e que tornaram meus dias muito mais alegres. Obrigada pelos momentos de descontração e troca de ideias.

À Leticia Leandro Rade, mais que uma colega de laboratório, um presente que a pós-graduação me trouxe. Meus sinceros agradecimentos por toda a ajuda que efetivamente me deu. Obrigada por seu meu apoio na solução dos problemas experimentais e pessoais.

À CAPES pelo suporte financeiro.

E por fim, aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo convívio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Biodiesel.....	3
2.2. Glicerol	5
2.2.1. <i>Reações de transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado.....</i>	8
2.2.1.1. Eterificação.....	10
2.2.1.1.1 Oligomerização catalítica	10
2.2.1.1.2. Eterificação com alcenos	12
2.2.1.1.3. Eterificação com álcoois.....	14
2.3. Catalisadores ácidos.....	18
2.3.1. <i>Resinas de troca iônica</i>	19
2.3.2. <i>Zeólitas.....</i>	20
2.3.3. <i>Compostos de nióbio</i>	22
2.4. Equilíbrio de fases	23
2.4.1. <i>Métodos analíticos</i>	24
2.4.2. <i>Métodos sintéticos.....</i>	25
2.5. Estado da arte	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. Reagentes e outras substâncias	27
3.2. Preparação dos catalisadores	27
3.3. Caracterização dos catalisadores	28
3.3.1. <i>Difração de raios x (DRX)</i>	28
3.3.2. <i>Adsorção de nitrogênio</i>	29
3.3.3. <i>Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)</i>	29

3.4. Equilíbrio de fases	29
3.5. Modelagem termodinâmica	31
3.6. Procedimento reacional	33
3.6.1. <i>Reações a pressão atmosférica</i>	34
3.6.2. <i>Reações em alta pressão</i>	35
3.7. Metodologia analítica	35
3.8. Análise estatística usando planejamento de experimentos	38
3.9. Otimização utilizando análise canônica	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Equilíbrio de fases	41
4.2. Caracterização dos catalisadores	44
4.3. Reações à pressão atmosférica	45
4.3.1. <i>Resultados de “light-off”</i>	45
4.3.2. <i>Desenvolvimento da regressão múltipla e da superfície resposta</i>	46
4.3.3. <i>Otimização</i>	53
4.4. Reações em alta pressão	55
4.4.1. <i>Resultados de “light-off”</i>	55
4.4.2. <i>Desenvolvimento da equação de regressão e da superfície resposta</i>	57
4.4.3. <i>Otimização</i>	63
5. CONCLUSÕES	65
5.1. Principais conclusões	65
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
<i>a</i>	Parâmetro de atração
<i>a_i</i>	Parâmetro de atração para o componente <i>i</i>
AM	Agitador magnético
ANOVA	Análise de variância
ANP	Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
A15	Amberlyst 15
<i>B</i>	Parâmetro de repulsão
B-CE	Banho termostático da célula de equilíbrio
BET	Brunauer, Emmett e Teller
<i>b_i</i>	Parâmetro de repulsão de co-volume para o componente <i>i</i>
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BL	Bomba para líquidos a alta pressão
BS	Bomba de tipo seringa
BT	Banho termostático
C	Conversão de glicerol
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CE	Célula de equilíbrio
CF	Controlador de fornos
CG-MS	Cromatógrafo à gás acoplado à espectrômetro de massas
DEG	Di-etil-éter de glicerol
DTBG	Di-terc-butil-éter de glicerol
DTP	Dessorção à temperatura programada
DRX	Difração de raios x
FC	Frasco coletor
<i>FO</i>	Função objetivo
FPA	Forno da zona de pré-aquecimento
FR	Forno do reator

HY-340	Ácido nióbico
IP	Indicador de pressão
IT	Indicador de temperature
JF	Janela frontal
JL	Janela lateral
k_{ij}	Parâmetro de interação de energia
l_{ij}	Parâmetro de interação de co-volume
M	Manômetro
MEG	Mono-etil-éter de glicerol
MTBG	Mono-terc-butil-éter de glicerol
N	Número de mols
NC	Número de componentes na mistura
NP	Número total de pontos
P	Pistão
P	Pressão
QC	Quantidade de catalisador
R	Constante universal dos gases
R	Resistência elétrica
$P_{c,i}$	Pressão crítica para o componente i na mistura
P_i^{exp}	Pressão experimental
P_i^{calc}	Pressão calculada
PNPB	Programa nacional de produção e uso de biodiesel
PR-EoS	Equação de estado de Peng –Robinson
R	Rendimento em éteres de glicerol
RBP	Regulador do tipo “back-pressure”
RM	Razão molar etanol/glicerol
S	Seletividade entre os produtos MEG/DEG/TEG
T	Temperatura
$T_{c,i}$	Temperatura crítica para o componente i na mistura
TEG	Tri-etil-éter de glicerol

TR	Tanque de resfriamento
TTBG	Terc-terc-butil-éter de glicerol
V	Volume molar
VA	Válvulas do tipo agulha
VB	Vaso da bomba
VR	Válvula de retenção do tipo “check-valve”
x_i	Fração molar da mistura
z_i^{exp}	Fração molar experimental
z_i^{calc}	Fração molar calculada
ω_i	Fator acêntrico para o componente i na mistura
α	Ponto axial de 1,414
λ	Raiz do ponto estacionário da superfície

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta.	4
Figura 2.2. Evolução do percentual de biodiesel acrescentado ao diesel convencional regulamentado no Brasil.	5
Figura 2.3. Molécula de glicerol.	6
Figura 2.4. Transformações catalíticas do glicerol.	8
Figura 2.5. Oligomerização catalítica de glicerol a poligliceróis.	10
Figura 2.6. Principais produtos formados na reação de eterificação de glicerol com isobutileno.	13
Figura 2.7. Principais produtos formados na reação de eterificação de glicerol com butanol.	15
Figura 2.8. Esquema da reação de eterificação do glicerol com etanol.	16
Figura 2.9. Estrutura química da Amberlyst 15	19
Figura 2.10. Unidades estruturais básicas das zeólitas.	20
Figura 2.11. Estruturas dos principais polimorfos do Nb ₂ O ₅	22
Figura 3.1. Esquema do aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases.	30
Figura 3.2. Esquema do aparato experimental utilizado para as reações de eterificação de glicerol.	34
Figura 3.3. Cromatograma característico da curva de calibração de MEG.	36
Figura 3.4. Cromatograma característico da curva de calibração de glicerol.	37
Figura 4.1. Pressão (<i>p</i>) – fração molar para o sistema etanol(1) + glicerol(2)....	43
Figura 4.2. Conversão de glicerol a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g.	46
Figura 4.3. Rendimento em éteres a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g.	46
Figura 4.4. Gráficos de Pareto dos principais efeitos de (a) Conversão de glicerol e (b) Rendimento em éteres.	48
Figura 4.5. Resultados experimentais versus resultados preditos para (a) conversão de glicerol; e (b) rendimento em éteres.	50
Figura 4.6. (a) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a razão molar de etanol/glicerol e temperatura; (b) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol	52

Figura 4.7. (a) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e temperatura; (b) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol	52
Figura 4.8. Conversão de glicerol a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g; pressão=8,5 MPa.	56
Figura 4.9. Rendimento em éteres a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g; pressão=8,5 MPa.	56
Figura 4.10. Gráficos de Pareto dos principais efeitos de (a) Conversão de glicerol e (b) Rendimento em éteres. P=8,5 MPa.....	59
Figura 4.11. Resultados experimentais versus resultados preditos para (a) conversão de glicerol; e (b) rendimento em éteres. P=8,5 MPa.	61
Figura 4.12. (a) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e temperatura; (b) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol	62
Figura 4.13. (a) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a razão molar etanol/glicerol e temperatura; (b) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e temperatura	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Análise elementar típica do glicerol bruto	6
Tabela 2.2. Propriedades físicas e químicas do glicerol	7
Tabela 2.3. Reações de transformação do glicerol	9
Tabela 2.4. Características de poros de algumas zeólicas	21
Tabela 3.2. Planejamento composto central com três variáveis independentes.	39
Tabela 4.1. Medidas de equilíbrio de fases para o sistema etanol(1) + glicerol(2).	42
Tabela 4.2: Parâmetros calculados de interação binária.	43
Tabela 4.3. Propriedades físico-químicas dos materiais sólidos.....	44
Tabela 4.4. Condições experimentais e resultados obtidos para a eterificação de glicerol com etanol usando Amberlyst 15 como catalisador obtidos utilizando um planejamento composto central.	47
Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) da equação quadrática da superfície resposta para, A) conversão de glicerol; e B) Rendimento em éteres.....	49
Tabela 4.6. Valores experimentais de conversão de glicerol e rendimento em éteres das reações adicionadas ao planejamento compostos central.	53
Tabela 4.7. Condições experimentais e resultados para eterificação de glicerol com etanol utilizando Amberlyst 15 como catalisador em reator pressurizado a 8,5 MPa.....	58
Tabela 4.8. Análise de variância (ANOVA) da equação quadrática da superfície resposta (P=8,5 MPa) para, A) conversão de glicerol; e B) rendimento em éteres	60
Tabela 4.9. Resultado da conversão de glicerol dos experimentos adicionais.	64

RESUMO

A eterificação catalítica de glicerol com álcoois de cadeia curta para obter mono, di e trialquil éteres de glicerol, que podem ser aplicados como valiosos aditivos combustíveis, se mostra uma rota promissora na solução da problemática do excesso de glicerol no mercado. O conhecimento do comportamento de fases para as misturas contendo álcool e glicerol sob alta pressão é um passo chave no desenvolvimento do processo de eterificação usando reagentes pressurizados. Dessa forma, neste trabalho primeiramente foram realizadas medidas de equilíbrio de fases do sistema etanol(1) + glicerol(2) a temperaturas variando de 150 a 250 °C. Os dados de equilíbrio de fases foram correlacionados usando a equação de estado de Peng Robinson acoplada às regras de mistura de van der Waals, a nível quadrático quanto à composição. Posteriormente, um reator contínuo foi selecionado para avaliar as reações de eterificação de glicerol com etanol conduzidas sob pressão atmosférica e sob alta pressão. Os desempenhos catalíticos da Amberlyst 15, zeólita beta e ácido nióbico foram comparados e o melhor resultado em termos de rendimento em éteres foi selecionado para uma investigação mais profunda. Os parâmetros do processo para reações realizadas sob pressão atmosférica e em alta pressão foram definidos como: temperatura (160 a 210 °C e 180 a 250 °C), razão molar etanol: glicerol (4:1 a 16:1 e 4:1 a 20:1) e quantidade de catalisador (0 a 0,8 g para ambos os casos). O efeito de cada um dos parâmetros, bem como de suas interações na conversão de glicerol e no rendimento em éteres foi avaliado utilizando planejamento de experimentos. Além disso, as variáveis resposta foram otimizadas usando análise canônica. A Amberlyst 15 apresentou o melhor desempenho dentre os catalisadores testados. Os resultados mais promissores foram alcançados em reações conduzidas sob alta pressão. O máximo rendimento em éteres foi de 56% observado na temperatura de 238 °C, razão molar etanol/glicerol de 16/1 e 0,61 g de catalisador. Também foram identificadas condições com alta conversão de glicerol (97%). Por fim, o reator contínuo operado sob alta pressão mostrou ser uma excelente alternativa para converter glicerol em éteres.

Palavras-chave: Glicerol. Eterificação catalítica. Reator contínuo. Equilíbrio de fases. Alta pressão.

ABSTRACT

Catalytic etherification of glycerol with short-chain alcohols to obtain mono, di and trialkyl glycaryl ethers, which can be applied as valuable fuel additives, shows a promising route in the solution problem of glycerol excess on the market. The knowledge of the phase behavior for alcohol and glycerol mixtures under high pressure is a key step in the development of the etherification process using pressurized reagents. Thus, in this work, phase equilibrium measurements of the ethanol (1) + glycerol (2) system were performed at temperatures ranging from 150 to 250 °C. The phase equilibrium data were correlated using the Peng Robinson equation of state coupled to the van der Waals mixing rules at quadratic level for composition. Subsequently, a continuous reactor was selected to evaluate the etherification reactions of glycerol with ethanol conducted under atmospheric pressure and under high pressure. The catalytic performances of Amberlyst 15, beta zeolite and niobic acid were compared and the best result in terms of ethers yield was selected for further investigation. The process parameters for atmospheric and high pressure reactions were defined as: temperature (160 to 210 °C and 180 to 250 °C), ethanol: glycerol molar ratio (4:1 to 16:1 and 4:1 to 20:1) and amount of catalyst (0 to 0.8 g for both cases). The effect of each parameters as well as their interactions on glycerol conversion and yield to ethers was evaluated using experimental design. In addition, the response variables were optimized using canonical analysis. Amberlyst 15 showed the best performance among the catalysts tested. The most promising results were achieved in reactions conducted under high pressure. The maximum yield to ethers was 56% observed at the temperture of 238 °C, ethanol/glycerol molar ratio of 16/1 and 0.61 g of catalyst. Conditions with high glycerol conversion (97%) were also identified. Finally, the continuous reactor operated under high pressure proved to be an excellent alternative to convert glycerol into ethers.

Keywords: Glycerol. Catalytic etherification. Continuous reactor. Phase equilibria. High pressure.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis, pois ajuda a reduzir a emissão de gases poluentes e pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como o óleo de soja. Além disso, o biodiesel é economicamente competitivo e apresenta as características químicas apropriadas para combustão em motores (PARIENTE *et al.*, 2009).

A rota mais comumente utilizada para produzir este biocombustível é a transesterificação de óleos vegetais. Entretanto, esta via química leva à formação de uma grande quantidade de glicerol como subproduto. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido, aproximadamente 10 m³ de glicerol são gerados (YUAN *et al.*, 2011). Apesar do glicerol já ser empregado nas indústrias de alimentos e bebidas, farmacêutica, de cosméticos e de papel, sua produção ainda é muito maior do que a demanda. Este não pode ser adicionado diretamente ao combustível devido à sua alta polaridade e decomposição em acroleína, o que pode causar o entupimento do motor (CANNILLA *et al.*, 2015; GHOLAMI *et al.*, 2014; SRINIVAS *et al.*, 2016).

Assim, um grande esforço tem sido feito para encontrar novas aplicações para o excedente de glicerol. Pesquisas tem se intensificado no desenvolvimento de rotas de conversão deste em produtos de alto valor agregado, tais como hidrogenólise, halogenação, desidratação, eterificação e oxidação seletiva (MELERO *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2011).

A reação de eterificação de glicerol mostra-se promissora já que gera produtos de menor polaridade, menor viscosidade e, consequentemente, de maior volatilidade se comparados ao glicerol (MOTA *et al.*, 2009; TURAN *et al.*, 2013). Segundo Ferreira *et al.* (2014) os éteres formados podem ser adicionados aos combustíveis melhorando suas propriedades físico-químicas e de queima.

Pariente e colaboradores (2009) abordaram a eterificação do glicerol em condições reacionais brandas (pressão variando entre 6 e 21 bar) mostrando uma influência positiva da variação da pressão e temperatura em termos de seletividade do produto. Sabe-se que em uma reação sob pressão, os problemas de transferência de massa entre o catalisador e o reagente são minimizados e há um aumento no contato entre os reagentes.

Até o momento, a reação de eterificação do glicerol com etanol só foi realizada em reatores do tipo batelada (PARIENTE *et al.*, 2009; MELERO *et al.*, 2012; YUAN *et al.*, 2011, PINTO *et al.*, 2016). O acúmulo de água neste tipo de reator pode afetar negativamente a conversão do glicerol em éteres, já que um alto teor de água presente na mistura reacional reduz a quantidade de glicerol convertido. Isso porque quando há água em excesso, o equilíbrio da reação se desloca no sentido dos reagentes, facilitando a reação reversível de hidrólise dos éteres (YUAN *et al.*, 2011). Além disso, em reatores do tipo batelada os custos com energia são altos e o catalisador precisa ser removido dos produtos ao final da reação.

Diante do exposto, e sob a perspectiva de aumento de produção do biodiesel no Brasil, é de extrema importância que novas vias químicas de reaproveitamento deste subproduto sejam desenvolvidas e aprimoradas.

1.1. Objetivos

Considerando a relevância da rota de eterificação de glicerol e a escassez de informação na literatura, o objetivo geral deste trabalho é estudar a eterificação de glicerol com etanol em reator contínuo à pressão atmosférica e em alta pressão. Para tal estudo, algumas etapas foram planejadas:

- Medir experimentalmente o equilíbrio de fases do sistema binário etanol+glicerol para conhecimento da faixa de temperatura e pressão em que os dois reagentes se encontrem na mesma fase;
- Propor um modelo capaz de correlacionar de modo satisfatório os dados de equilíbrio de fases;
- Realizar dois planejamentos de experimentos, um para reações à pressão atmosférica e outro para reações a alta pressão, para avaliar o efeito da temperatura, quantidade de catalisador e razão molar de etanol/glicerol na conversão de glicerol e rendimento em éteres;
- Identificar a condição experimental que maximize a conversão de glicerol e o rendimento em éteres considerando a influência de cada variável independente (temperatura, quantidade de catalisador e razão molar de etanol/glicerol).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica sobre a produção de biodiesel e utilização comercial do glicerol, bem como as vias químicas e catalisadores utilizados para converter o glicerol em éteres. Neste capítulo será apresentada também uma breve revisão da bibliografia a respeito dos métodos mais utilizados para a realização das medidas de equilíbrio de fases, evidenciando os principais trabalhos reportados sobre sistemas contendo glicerol e etanol.

2.1. Biodiesel

O esgotamento das reservas de petróleo associado à preocupação da sociedade com os impactos ambientais, tais como o aquecimento global, causado em grande parte pelas altas emissões de CO₂, tornam intensa a busca por energias alternativas capazes de substituir os combustíveis fósseis. Entre as variadas fontes de energias renováveis, tais como energia eólica, hidrelétrica, solar e proveniente de biomassa, os biocombustíveis surgem como uma alternativa promissora uma vez que são biodegradáveis e atóxicos (HILL *et al.*, 2006).

Um dos principais biocombustíveis usados no Brasil é o biodiesel, este pode ser definido como derivado de biomassa renovável capaz de substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2017). O biodiesel apresenta algumas vantagens ambientais quando comparado ao diesel convencional: é livre de enxofre em sua composição, gera emissões com baixo teor de particulados e sua queima pode emitir até 78% menos monóxido de carbono. Porém essa redução varia conforme a quantidade de biodiesel adicionado à mistura. Além disso, é não tóxico, biodegradável, possui maior lubricidade e número de cetanos que o derivado de petróleo (FALCÃO 2011; LIMA, 2002).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Entretanto, o processo mais utilizado para sua produção é a transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta, tais como etanol ou metanol (FERREIRA *et al.*, 2014). Por meio da reação de transesterificação, apresentada na Figura 2.1, o álcool remove a glicerina de sua estrutura molecular, formando assim uma mistura de ésteres como produto (biodiesel) e glicerina como subproduto (MA e HANNA, 1999; MEHER *et al.*, 2006). Diversas matrizes já são utilizadas como fontes para produção de biodiesel, entre elas estão óleo de peixe, microalga, amendoim, cumaru, andiroba e o óleo de soja mais largamente utilizado. A escolha da fonte leva em conta a disponibilidade em cada região do país.

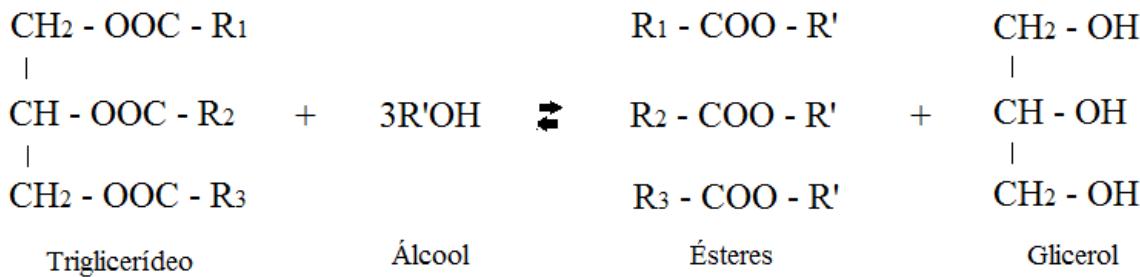


Figura 2.1. Reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois de cadeia curta

(Fonte: MA e HANNA, 1999).

Devido ao fato do biodiesel possuir características físico-químicas semelhantes às do diesel, este tem sido adicionado ao diesel convencional para comercialização. No Brasil, essas misturas são denominadas misturas BX, onde X refere-se ao percentual de biodiesel adicionado no óleo diesel e B significa *blend* (mistura). No ano de 2003, esse percentual acrescentado ao diesel passou a ser utilizado em caráter experimental e foi aumentando ao longo dos anos até 2014, conforme mostra a Figura 2.2. A previsão para os próximos anos segue um cronograma determinado pela Lei nº 13.263/2016 que permite até Março de 2019 a utilização de 10% de biodiesel na mistura (ANP, 2017).



Figura 2.2. Evolução do percentual de biodiesel acrescentado ao diesel convencional regulamentado no Brasil.

O Brasil vem se destacando no mercado do biodiesel e só no ano de 2016 atingiu uma produção de pouco mais de 3,8 milhões de m³ (ANP, 2017), com uma tendência crescente na produção. Esta tendência observada na produção do biodiesel nacional traz a necessidade de se encontrar utilizações comerciais para o principal coproduto, o glicerol, proveniente da reação de transesterificação de óleos vegetais. Por esta rota, a cada 90 m³ de biodiesel produzidos, aproximadamente, 10m³ de glicerol são gerados. Quando submetido a altas temperaturas o glicerol pode se decompor em acroleína e ocasionar o entupimento dos motores (CANNILLA *et al.*, 2015; GHOLAMI *et al.*, 2014; SRINIVAS *et al.*, 2016).

2.2. Glicerol

O glicerol ou glicerina é um composto orgânico líquido à temperatura ambiente (25 °C), inodoro, viscoso e incolor. Sua estrutura está apresentada na Figura 2.3. O glicerol pode ser obtido a partir de diferentes tipos de óleos e gorduras (animal e vegetal) ou por meio da recuperação como coproduto da esterificação destes óleos com álcool para obtenção de ésteres (PAGLIARO e ROSSI, 2008; RIBEIRO, 2009). O termo glicerina, ou 1,2,3-propanotriol, aplica-se aos produtos comercializados com pelo menos 95% de glicerol em sua composição (MOTA *et al.*, 2009). A diferença no conteúdo de glicerol presente na glicerina acarreta mudanças em suas características, tais como cor e odor.

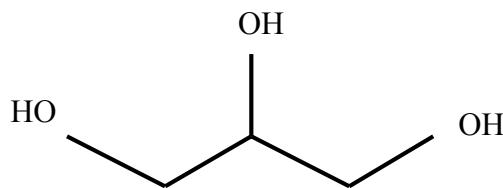


Figura 2.3. Molécula de glicerol.

As características físicas e químicas do glicerol o tornam um material valioso. A Tabela 2.1 apresenta a análise elementar típica do glicerol bruto oriundo das indústrias de biodiesel. Os principais elementos presentes no glicerol são C, H e O. O alto conteúdo de carbono 52,77 % faz do glicerol uma excelente fonte de energia renovável.

Tabela 2.1. Análise elementar típica do glicerol bruto (Fonte: Adaptado de YOU *et al.*, 2008).

Elementos	Teor (%)
Carbono (C)	52,77
Hidrogênio (H)	11,08
Nitrogênio (N)	<0,0001
Oxigênio (O)	36,15
Enxofre (S)	-

As propriedades físico-químicas do glicerol mais relevantes para as aplicações industriais são apresentadas na Tabela 2.2.

O glicerol pode ser classificado em três principais categorias: bruto, purificado e sintetizado (GHOLAMI *et al.*, 2014). A glicerina bruta é obtida diretamente do processo de transesterificação de óleos para obtenção do biodiesel e apresenta água, sabão e impurezas (PINTO, 2009). O grau de pureza do glicerol bruto pode variar entre 60 à 80%, enquanto que a pureza do glicerol sintetizado chega próxima a 100%. Da mesma forma, os teores de cinzas, umidade e sabão são maiores no glicerol bruto quando comparado com o sintetizado. A diferença entre o glicerol purificado e o sintetizado é insignificante, isso porque o processo de purificação visa tornar este produto com qualidades equivalentes ao sintetizado comercialmente (GHOLAMI *et al.*, 2014; AYOUNE e ABDULLAH, 2012). Estes dois tipos de glicerol fino já são amplamente aplicados nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícia e de cosméticos.

Tabela 2.2. Propriedades físicas e químicas do glicerol (Fonte: AYOUB e ABDULLAH, 2012; PINTO, 2013).

Propriedades	Valores
Fórmula química	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH
Peso molecular	92,09
Forma e cor	Incolor e líquido
Ponto de fusão	17,9 °C
Ponto de ebulação	290 °C
Solubilidade em 100 partes	
Água	Infinita
Álcool	Infinita
Viscosidade a 20 °C	1,5 Pa s
Calor específico	2,435 J/g

Na indústria de alimentos, a aplicação do glicerol pode variar muito, podendo este atuar como agente umectante, espessante, adoçante, solvente, retardador da cristalização do açúcar, emulsificante (ésteres de glicerol) e lubrificantes para máquinas de embalagens. No caso das indústrias de medicamentos e cosméticos, o glicerol é muito empregado na fabricação de tinturas, gelatinas e pomadas. Além disso, o glicerol usualmente faz parte da composição de cremes dentais, cremes hidratantes e loções, dando um aspecto brilhoso e viscoso ao produto final (PINTO, 2009). O glicerol ainda pode ser utilizado para fabricação de explosivos, tecidos e polímeros. Na indústria química, o glicerol também pode oferecer possibilidades atraentes devido aos seus grupos funcionais (três grupos hidroxila), considerado como um material de recurso valioso para obter outros produtos com alto valor agregado (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

O mercado atual mundial está saturado de glicerol devido tanto ao crescimento exponencial na produção de biodiesel quanto a regulamentação da adição de misturas obrigatórias iniciadas em 2005 pelo PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel). Com base nos dados de produção anual do biodiesel, estima-se que cerca de 380 mil m³ de glicerina foram lançadas no mercado no ano de 2016 (ANP, 2017). Dessa forma, a conversão deste em produtos de alto valor

agregado pode reduzir o custo da produção do biodiesel e tornar novamente equivalente e/ou vantajosa a relação oferta/demanda.

2.2.1. Reações de transformação do glicerol em produtos de alto valor agregado

O desenvolvimento de processos que visam novas aplicações para o glicerol são promissores e podem fornecer soluções para a grande quantidade de glicerol bruto lançada no mercado mundial proveniente da indústria de biodiesel. A transformação do glicerol pode dar-se por meio de uma variedade de reações, tal como apresentado na Figura 2.4.

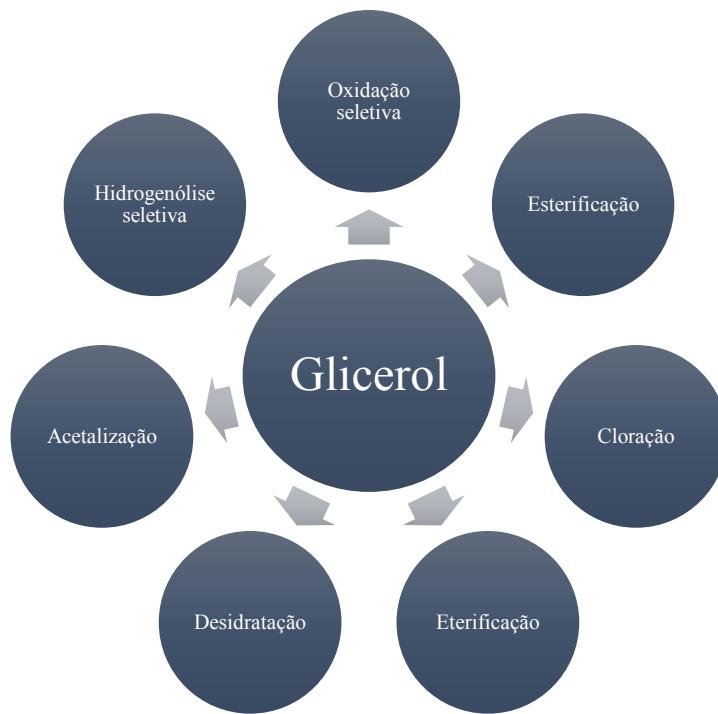


Figura 2.4. Transformações catalíticas do glicerol.

A Tabela 2.3 apresenta algumas das principais reações de transformação do glicerol, bem como a aplicabilidade dos produtos formados.

Atenção especial tem sido dada às rotas de conversão de glicerol capazes de produzir aditivos aos combustíveis, tais como a acetalização e a eterificação. Estes aditivos possuem grande potencial para a formulação de diesel e biodiesel e auxiliam a diminuir as emissões de partículas,

hidrocarbonetos, monóxido de carbono e aldeídos, podendo atuar como melhoradores de fluxo a frio e redutor de viscosidade para uso em biodiesel. Além disso, podem ser usados como impulsores de octanagem para a gasolina (RAHMAT *et al.*, 2010).

Tabela 2.3. Reações de transformação do glicerol.

Reação	Aplicação industrial dos produtos	Alguns trabalhos relevantes
Acetalização	Aditivos em combustíveis, surfactantes, flavorizantes para alimentos e bebidas e solventes para uso medicinal.	Khayoon e Hameed, 2013; Sudarsanam <i>et al.</i> , 2013; Umbarkar <i>et al.</i> , 2009; Deutsch <i>et al.</i> , 2007; Silva <i>et al.</i> , 2010.
Esterificação	Indústria de cosméticos e medicamentos, aditivo em combustível, fabricação de explosivos, lubrificante, fixador de perfumes e cosméticos.	Barrault <i>et al.</i> , 2002; Khayoon e Hameed, 2012; Melero <i>et al.</i> , 2007; Gonçalves <i>et al.</i> , 2008; Zhu <i>et al.</i> , 2013.
Oxidação	Produção de bronzeadores e polímeros.	Porta e Prati, 2004; Demirel-Gulen <i>et al.</i> , 2005; Demirel <i>et al.</i> , 2007; Villa <i>et al.</i> , 2007; Kwon <i>et al.</i> , 2012.
Eterificação	Aditivos para combustíveis.	Frusteri <i>et al.</i> , 2009; Klepacova <i>et al.</i> , 2005; Ozbay <i>et al.</i> , 2013; Pariente <i>et al.</i> , 2009; Melero <i>et al.</i> , 2012; Yuan <i>et al.</i> , 2011.
Hidrogenólise	Agente anticongelante, produção de polímero, monômero na produção de poliésteres e poliuretanos.	Miyazawa <i>et al.</i> , 2007; Chaminand <i>et al.</i> , 2004; Maris e Davis, 2007; Nakagawa <i>et al.</i> , 2010.

2.2.1.1. Eterificação

A reação para obtenção de éteres de glicerol pode ocorrer com diversos reagentes e essa característica faz com que sejam originados produtos quimicamente diferentes. A produção de poligliceróis acontece quando o glicerol combina-se com uma ou mais moléculas iguais, podendo gerar digliceróis lineares, cílicos ou ramificados, ou moléculas ainda maiores (trigliceróis, tetragliceróis, etc.) (SIVAIAH *et al.*, 2012). A obtenção de éteres de glicerol também pode se dar na presença de catalisadores ácidos por meio da reação com alcenos ou com álcoois primários ou secundários, ou seja, que tem um grupo hidroxila ligado a um carbono primário ou a um carbono secundário, respectivamente (FERREIRA *et al.*, 2014; FRUSTERI *et al.*, 2009).

2.2.1.1.1 Oligomerização catalítica

A Figura 2.5 apresenta o esquema reacional para a formação de poligliceróis.

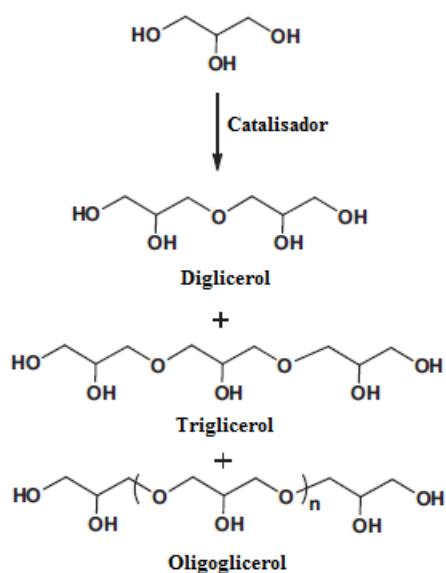


Figura 2.5. Oligomerização catalítica de glicerol a poligliceróis

(Fonte: SIVAIAH *et al.*, 2012).

Ayoub e colaboradores (2012) estudaram a síntese de éteres de glicerol di e tri-substituídos sob uma variedade de catalisadores (LiOH, NaOH, KOH and Na₂CO₃). O hidróxido de lítio exibiu a melhor atividade catalítica, indicada pela completa conversão do glicerol com uma seletividade de 33% para o produto di-substituído, na temperatura de 240 °C, 6 horas de reação e razão mássica de catalisador/glicerol de 0,02. Os autores observaram que não só as condições reacionais influenciaram na formação dos éteres como também a alcalinidade do catalisador metálico.

Gholami *et al.* (2013) investigaram a atividade de catalisadores compostos de Ca_{1+x}Al_{1-x}La_xO₃ na produção de poligliceróis. O óxido metálico na razão molar La:Ca de 1:2,7 apresentou a mais alta conversão (91%) e seletividade para diglicerol (53,2%) utilizando 2% em massa de catalisador, temperatura de 250 °C e 8 horas de reação. Segundo os autores, a quantidade de catalisador influencia positivamente na conversão do glicerol até o percentual de 2%, entretanto, em quantidades mais elevadas a conversão de glicerol diminui devido à reação reversa do éter di-substituído a glicerol. Seguindo a mesma tendência, a temperatura reacional impulsiona a conversão de glicerol e a seletividade a diglicerol (DG) até um limite de 250 °C. Acima dessa temperatura, o glicerol remanescente possivelmente é direcionado para melhorar a subsequente eterificação, ou seja, a formação de oligômeros maiores como o tri-substituído, uma vez que a seletividade ao DG diminui.

Em 2013, Ayoub e Abdullah avaliaram a produção de digliceróis utilizando catalisadores de argila MK-10, argila modificados com lítio (Li/MK-10) e LiOH. As reações de eterificação foram conduzidas em reator batelada a 240 °C por 12 horas com 2% em massa de catalisador. Uma seletividade de 53% e conversão de 98% foram obtidas utilizando o catalisador modificado Li/MK-10. Estes resultados foram atribuídos ao aumento tanto da força ácida como do tamanho de poros na argila modificada quando comparada à ela antes da introdução do lítio.

Gholami *et al.* (2014) investigaram a eterificação do glicerol utilizando óxidos de cálcio-lantânio suportados em material mesoporoso (MCM-41) em diversas proporções como agentes catalíticos. As reações foram conduzidas a 250 °C por 8 horas com 2% em massa de catalisador. O catalisador 20%Ca_{1,6}La_{0,6}/MCM-41 se mostrou o mais ativo na conversão de glicerol (91%), apresentando uma seletividade de 43% em diglicerol. De acordo com os autores, a performance deste catalisador pode ser atribuída à maior quantidade de sítios ácidos de Lewis quando

comparado com os outros sólidos. Além disso, a alta seletividade de formação ao diglicerol se deve ao tamanho de poro reduzido, que dificulta a formação do éter tri-substituído.

2.2.1.1.2. Eterificação com alcenos

Klepacova *et al.* (2005) estudaram a eterificação de glicerol com isobutileno e álcool terc-butílico utilizando catalisadores sólidos ácidos do tipo Amberlyst e zeólitas H-Y e H- β , variando as condições reacionais. O álcool terc-butílico não favoreceu a conversão e seletividade da reação, pois a água formada na reação de desidratação desse álcool desativou o catalisador. A conversão máxima de glicerol foi observada quando a Amberlyst 35 foi usada como catalisador na reação à 60 °C com isobutileno.

Melero *et al.* (2008) investigaram a formação de di e tri-terc-butil-éter de glicerol (DTBG e TTBG) com isobutileno utilizando sílica sulfonada mesoestruturada. Tal reação é apresentada na Figura 2.6. A equação empírica proposta pelo planejamento de experimentos com quatro níveis de temperatura e razão molar de isobutileno/glicerol mostrou que é necessário o uso em excesso de isobutileno e temperaturas moderadas para maximizar a conversão de glicerol e a seletividade para os produtos di e tri-substituídos. A total conversão do glicerol e uma seletividade máxima de 92% foram observadas em condições ótimas de reação, ou seja, temperatura de 75,8 °C e razão molar de isobutileno/glicerol de 4:1 com 4 horas de reação.

A eterificação de glicerol com isobutileno utilizando catalisadores do tipo zeólita HY tratadas com ácido foi avaliada por Xiao *et al.* (2011). Os melhores resultados de conversão (85%) e seletividade (58%) aos produtos DTBG e TTBG foram observadas na reação conduzida à 70 °C com 1 % em massa de catalisador tratado com ácido cítrico. De acordo com os autores, embora a lavagem com ácido tenha resultado em menos sítios ácidos devido à desaluminização, a cristalinidade da zeólita foi mantida. Além do aumento da força ácida, observou-se que a área superficial foi ampliada assim como o volume de mesoporos, que são os fatores-chave para o bom desempenho catalítico, facilitando a transferência de massa.

Frusteri *et al.* (2012) avaliaram a eterificação de glicerol com isobutileno sob catalisador esférico Hyflon suportado em sílica (SSHC) e a resina Amberlyst 15. A temperatura reacional variou entre 323 a 343K. O catalisador sintetizado SSHC se mostrou afetivo na conversão de

glicerol em di e tri-éteres, apresentando rendimento superior ao da Amberlyst 15. Além disso, o SSHC se mostrou estável e facilmente reutilizável. A conversão completa do glicerol e o rendimento em éteres de 97,3% foram observados na reação conduzida à 343K, razão molar de isobutileno/glicerol de 4/1, 7,5% em massa de catalisador e 6 horas de reação.

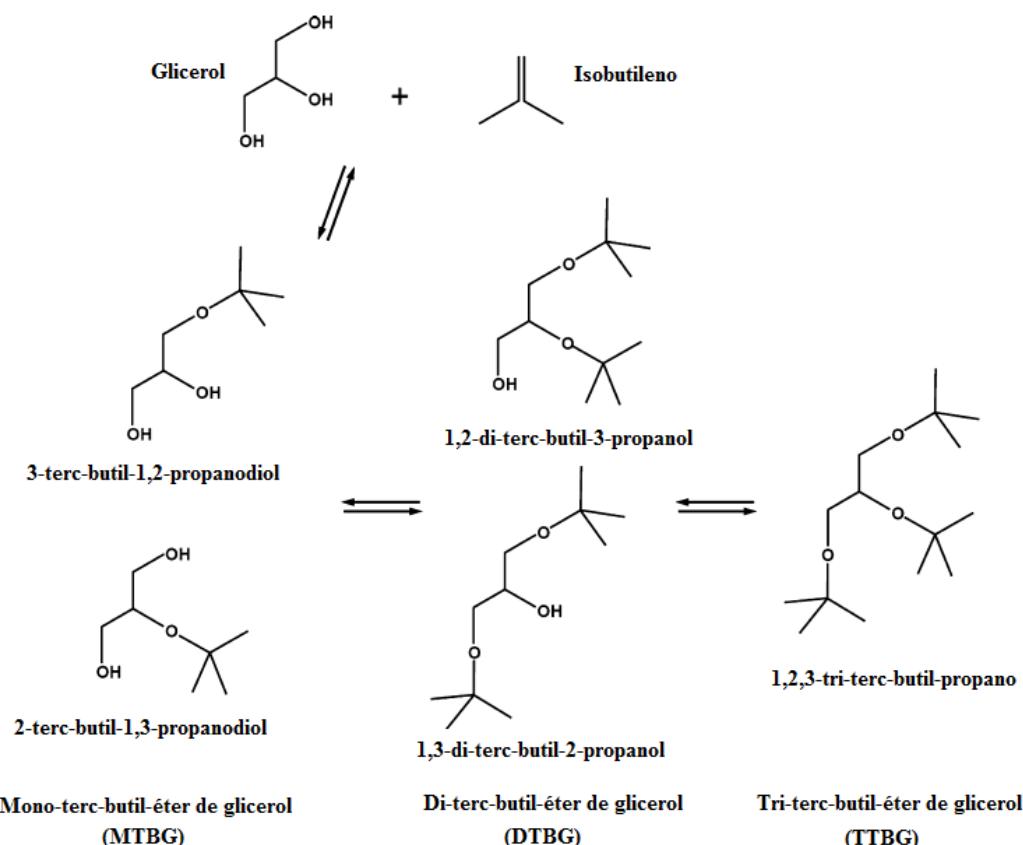


Figura 2.6. Principais produtos formados na reação de eterificação de glicerol com isobutileno
(Fonte: MELERO *et al.*, 2008).

O estudo de eterificação de glicerol com isobutileno utilizando catalisadores ácidos do tipo Amberlyst 35, zeólitas β e ácido p-tolueno sulfônico foi realizado em 2013 por Turan e colaboradores. A temperatura reacional variou de 80 a 120 °C e a quantidade de catalisador foi de 10% em peso com relação ao glicerol. O melhor resultado apresentado (conversão de 59,1%) foi para reação com a Amberlyst 35 a 90 °C e razão molar de isobutileno/glicerol de 3:1 após 8 horas de reação em batelada. Os autores notaram que em temperaturas acima de 100 °C ocorre a desalquilação dos éteres de cadeia maior e abaixo de 90 °C a reação de eterificação não ocorre.

2.2.1.1.3. Eterificação com álcoois

A reação de eterificação de glicerol com butanol é apresentada na Figura 2.7. No ano de 2009, Frusteri e colaboradores estudaram produção em batelada de éteres de glicerol utilizando o álcool terc-butílico e catalisadores ácidos do tipo Amberlyst 15, Nafion (SAC13), e uma série de catalisadores sintetizados com ácido tungstofosfórico. Os autores observaram que os catalisadores com tamanho de poros maiores são mais indicados para essa reação, e a acessibilidade aos sítios ácidos é fundamental para que a conversão ocorra. Estes notaram que uma quantidade de catalisador próxima de 1,2 % do peso do glicerol é o suficiente para garantir altas taxas de conversão, uma massa menor de catalisador comparada a trabalhos anteriores. Além disso, a água formada durante a reação inibe a eterificação do glicerol, dificultando a formação de di e tri-éteres de glicerol. A Amberlyst 15 mostrou-se o catalisador mais ativo. Para este sólido, o maior valor de conversão observado foi em torno de 90% a 363K, 6 horas de reação e razão molar de álcool/glicerol de 4:1.

Cannilla *et al.* (2014) estudaram a conversão de glicerol em éteres utilizando álcool terc-butílico em reator batelada acoplado à membrana de permeação seletiva. De acordo com os autores, o uso de uma membrana de permeação seletiva de água oferece a possibilidade de deslocar o equilíbrio da reação para a formação de poli-éteres uma vez que a água formada durante a reação é removida de forma contínua e seletiva do meio reacional pela recirculação da fase gasosa. Na reação de 27 horas conduzida à 80 °C, 7,5% de catalisador e razão molar álcool/glicerol de 8/1 utilizando o catalisador comercial Amberlyst 15 pode-se alcançar a conversão total de glicerol com um rendimento em poli-éteres próximos de 70%.

Ozbay *et al.* (2013) investigaram a reação de eterificação de glicerol com terc-butanol em reator de fluxo contínuo utilizando diferentes sólidos comerciais como catalisador. Os resultados mostraram que os reatores que operam em modo contínuo foram eficientes em converter o glicerol em um curto tempo de residência (0,3 min). O catalisador Amberlyst 15, com maior acidez de Brønsted, foi excelente na produção de éteres de glicerol a 100 °C. Entretanto, este material mostrou-se instável em temperatura acima de 110 °C. A resistência à difusão também foi um fator importante neste processo, visto que pode limitar a penetração do glicerol nos poros, e em

consequência, limitar o acesso aos sítios ácidos, especialmente em catalisadores com menor diâmetro de poros.

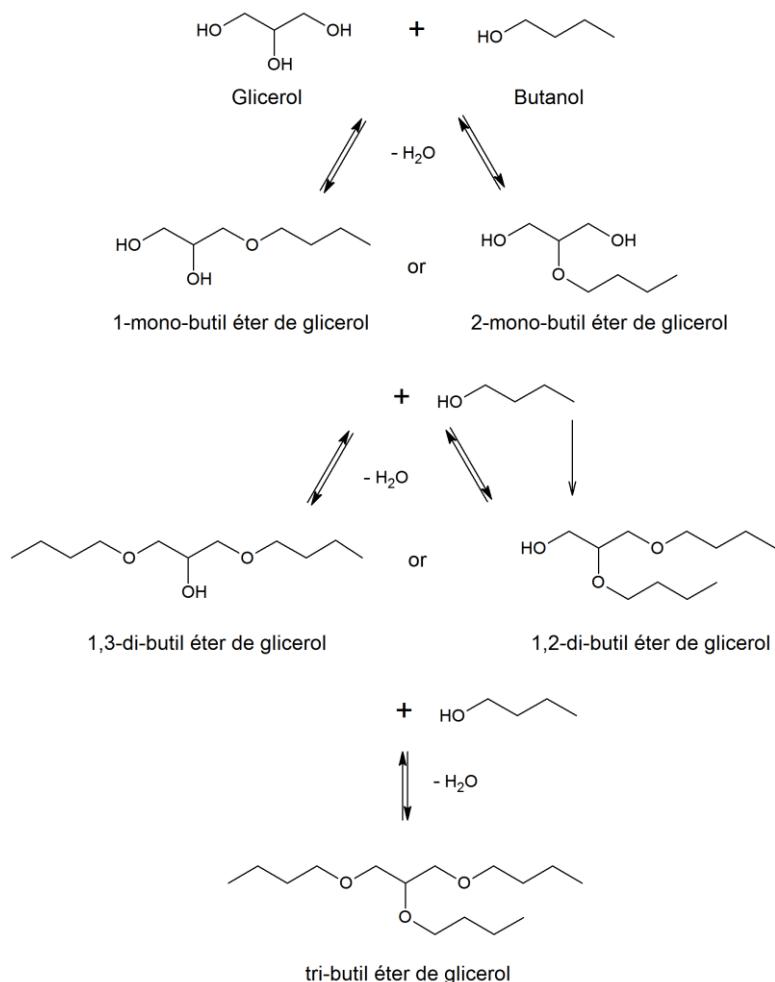


Figura 2.7. Principais produtos formados na reação de eterificação de glicerol com butanol
(Fonte: CANNILLA *et al.*, 2015).

Estudos mostraram que a reação de eterificação do glicerol na presença de catalisadores heterogêneos ácidos pode seletivamente gerar mono-etyl éteres de glicerol (MEGs), e também derivados di e tri substituídos (DEGs e TEGs, respectivamente), tais como mostrado na Figura 2.8. Os MEGs são compostos que ao reagirem em condições amenas com um grupo carbonila contendo substrato geram produtos como os dioxolanos ou dioxanos. Estes por sua vez contêm 6-8 carbonos em seu esqueleto e se apresentam como excelentes aditivos para misturas oxigenadas, sendo compatíveis com o combustível diesel (PARIENTE *et al.*, 2009). O combustível misturado a

compostos oxigenados emite menos monóxido de carbono e partículas sólidas quando queimado (JAECKER-VOIROL *et al.*, 2008). Além disso, sabe-se que os MEGs apresentam atividades biológicas, tais como anti-inflamatória, antifúngica, antibacteriana e antitumoral (HAYNES *et al.*, 1994; YUAN *et al.*, 2011). A formação seletiva à MEGs, DEGs ou TEGs também está diretamente relacionada ao controle das condições reacionais, tais como razão molar álcool/glicerol, temperatura, tempo reacional e quantidade e características de catalisador (MELERO *et al.*, 2012).

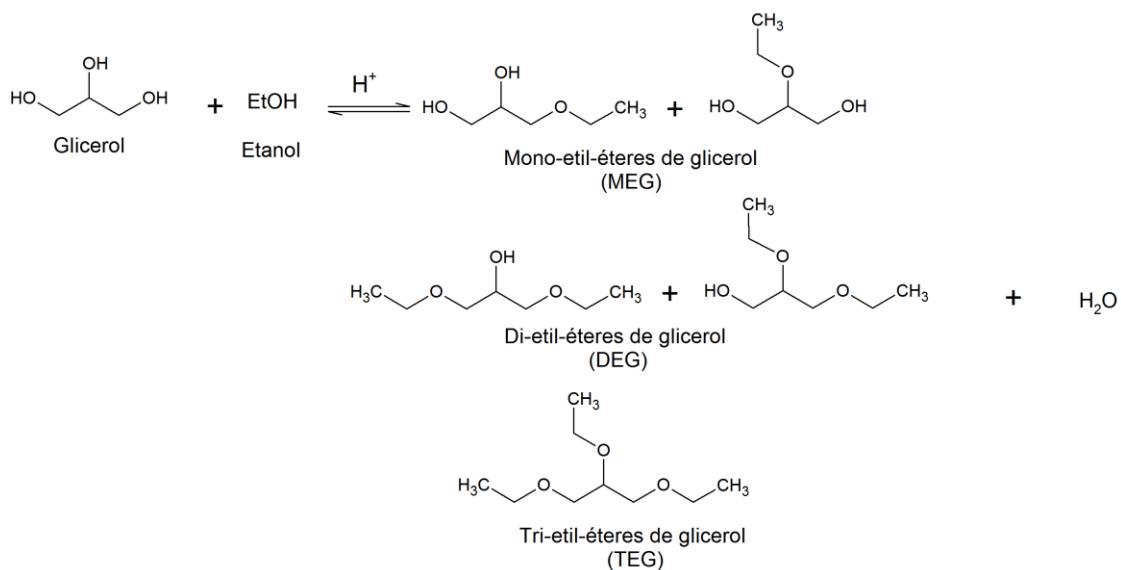


Figura 2.8. Esquema da reação de eterificação do glicerol com etanol.

O etanol é um álcool que pode ser facilmente produzido pela fermentação da biomassa, além de ser considerado de manuseio mais seguro do que o metanol. Uma das vantagens para o seu uso como reagente para a eterificação reside no fato de que o etanol pode sofrer uma desidrogenação formando acetaldeídos, que podem fornecer o componente carbonila essencial para a produção de dioxolanos (YUAN *et al.*, 2011).

Pariente *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de diferentes catalisadores ácidos na reação de eterificação de glicerol com etanol em razão molar de 9:1 (etanol:glicerol), na presença de 0,3 g de catalisador, em reatores batelada. O tempo de reação foi de 6 horas, e as temperaturas variaram de 393 a 433 K visando à produção seletiva de MEGs. Os catalisadores testados foram: resinas sulfônicas do tipo Amberlyst 15 e 35, resinas sulfônicas fortemente ácidas NAFION NR50, Zeólitas do tipo BEA, MFI, MOR e FAU e sílica enxertada. Os melhores resultados em termos de

conversão e seletividade em MEGs foram com as resinas Amberlyst e Zeólitas BEA com teor de Si/Al em torno de 25. O estudo mostrou que o desempenho do catalisador está associado à acidez e polaridade da superfície. Além disso, constataram que apenas uma fração dos sítios ácidos está efetivamente envolvida no processo catalítico, provavelmente em virtude da limitação de difusão do glicerol, que é muito viscoso, nos poros. A composição das zeólitas em termos de teor de alumínio está diretamente relacionada à acidez e à polaridade da superfície. Com baixos teores de alumínio, a reação é limitada tanto pela baixa acidez quanto pela alta hidrofobicidade. Um aumento na fração alumínio e, também na densidade dos sítios ácidos, causa uma diminuição da atividade do catalisador, e assim, sabe-se que o processo está sendo limitado pelo caráter hidrofílico das zeólitas.

No ano de 2011 Yuan *et al.* testaram o desempenho de alguns catalisadores ácidos, incluindo zeólitas H β e HZSM5 e ácido tungstofosfórico na eterificação do glicerol a 160 °C em um reator batelada. O tempo de reação foi de 20 horas e utilizou-se uma razão de etanol:glicerol de 6:1 e 1g de catalisador. Neste estudo concluiu-se que a conversão do glicerol aumenta à mesma medida que a quantidade de sítios ácidos é aumentada. A zeólita do tipo HZSM5 com razão Si/Al em torno 20 apresentou os melhores resultados em seletividade em monoéter (próximo à 80%) apesar da conversão de glicerol não ter sido alta (7,3%). Esse alto valor de seletividade e baixo valor de conversão foram atribuídos à dificuldade da molécula de glicerol (com 4.7 Å de diâmetro e 5.2 Å de comprimento) em acessar os sítios ácidos da estrutura deste tipo de zeólita (com 5.1 x 5.5 Å de poro). Além disso, moléculas maiores tais como MEGs, DEGs e TEGs teriam ainda mais dificuldades para difundirem para fora do poro bloqueando assim a difusão do glicerol em reações posteriores.

Melero e colaboradores (2012) avaliaram o desempenho dos catalisadores ácidos Amberlyst 70, zeólitas β (Si/Al=25), sílica arenosulfônica mesoestruturada (Ar-SBA-15) na eterificação de glicerol, em diversas condições reacionais seguindo um planejamento experimental em reator do tipo batelada. A melhor condição reacional deu-se em 200 °C por 4 horas na razão molar etanol/glicerol de 15/1. O melhor resultado em conversão de glicerol foi obtido com a Amberlyst 70. Entretanto, o catalisador Ar-SBA-15 mostrou-se o mais seletivo em éteres, seguido da Amberlyst.

Em 2016, Pinto e colaboradores avaliaram o desempenho de alguns catalisadores, incluindo zeólitas beta e ZSM5, K-10 (argila Montmorillonita) e Amberlyst 15 na eterificação do

glicerol com etanol em reator batelada. O tempo de reação foi de 4 e 8 horas, a razão molar de etanol:glicerol foi de 3:1 e 6:1 e a temperatura e a quantidade de sítios ácidos foram mantidas fixas em todas as reações a 180 °C e a 1.5 mmol, respectivamente. A Amberlyst 15 apresentou a melhor conversão de glicerol (96%) com alta formação dos produtos di e tri-substituídos na reação conduzida por 4 horas e razão molar de etanol/glicerol de 3:1. Novamente o bom desempenho deste catalisador foi associado a sua alta acidez. A zeólita beta também se mostrou eficiente na conversão de glicerol alcançando valores de até 92 % utilizando a mesma razão molar mas em 8 horas de reação. A K-10 e a zeólita ZSM5 apresentaram conversões inferiores a 70 %. Assim como Yuan *et al* (2011) já haviam mencionado, a baixa conversão para os éteres di e tri substituídos observadas na HZSM-5 podem ser parcialmente explicadas em termos de problemas de difusão e estrutura do catalisador.

Apesar dos bons resultados obtidos em termos de seletividade em mono-éteres de glicerol, pouco se sabe efetivamente sobre o mecanismo de reação de tais catalisadores. Faz-se necessário o entendimento e o desenvolvimento de novos catalisadores ácidos e de novos processos, para que além de altos valores de seletividade ainda possa ser alcançada uma conversão praticamente total do glicerol em produtos oxigenados para adição em biodiesel.

2.3. Catalisadores ácidos

Os estudos envolvendo a eterificação catalítica do glicerol utilizam, em sua grande maioria, catalisadores heterogêneos ácidos. A catálise heterogênea envolve mais de uma fase reacional, geralmente o catalisador está no estado sólido e os reagentes no estado líquido ou gasoso (FOGLER, 2009). A grande vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos é a facilidade de separação do meio reacional, embora limitações de transferência de massa na interface das partículas e/ou dentro dos poros do catalisador possam dificultar a reação (DELANNAY, 1984).

Dentre os catalisadores já utilizados na conversão de glicerol em éteres recebem destaque as resinas de troca iônica do tipo Amberlyst, zeólitas e compostos de nióbio, os quais serão utilizados na parte experimental deste trabalho.

2.3.1. Resinas de troca iônica

O processo de troca iônica ocorre quando o efluente passa através de um leito estacionário formado por resinas de troca iônica. O tipo de íon substituído nesta reação confere ao material sólido a denominação de resina catiônica (trocadora de cátions) ou aniónica (trocadora de ânions) (RIANI, 2008).

As resinas de troca iônica se diferenciam entre si pelas características fisico-químicas, grupos de troca e constituição da matriz. Aquelas baseadas em poliestireno são catalisadores poliméricos contituídos por ligações cruzadas de poliestireno/polidivinilbenzeno com matriz funcionalizada com vários grupos sulfônicos. Essa estrutura funcionalizada fornece ao material as características ácidas necessárias para uma boa função catalítica (GELOSA *et al.*, 2003).

A Figura 2.9 apresenta a estrutura química da Amberlyst 15, uma resina de troca iônica macroreticular composta de poliestireno com 20% de divinilbenzeno. A alta porosidade característica desse catalisador é atribuída à formação de canais internos no leito da resina (HARMER e SUN, 2001).

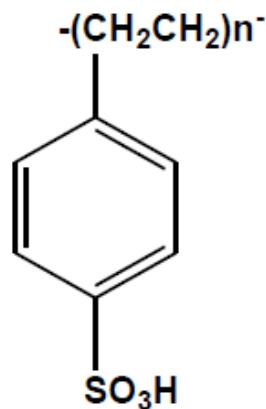


Figura 2.9. Estrutura química da Amberlyst 15 (Fonte: PINTO, 2013).

A alta acidez e composição de macroporos fazem com que a Amberlyst 15 seja amplamente empregada nas mais diversas reações de conversão de glicerol em produtos de alto valor agregado. Alguns trabalhos mostraram o excelente desempenho deste sólido na esterificação, acetalização, eterificação e hidrogenólise do glicerol (SILVA *et al.*, 2010; MELERO *et al.*, 2007;

GONÇALVES *et al.*, 2008; FRUSTERI *et al.*, 2009; OZBAY *et al.*, 2013; MIYAZAWA *et al.*, 2007).

2.3.2. Zeólitas

As zeólitas, também conhecidas por peneiras moleculares, são aluminosilicatos hidratados formados por tetraedros de SiO_4^4- e AlO_4^4- conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices (LUZ, 1995). A Figura 2.10 apresenta as unidades estruturais básicas das zeólitas.

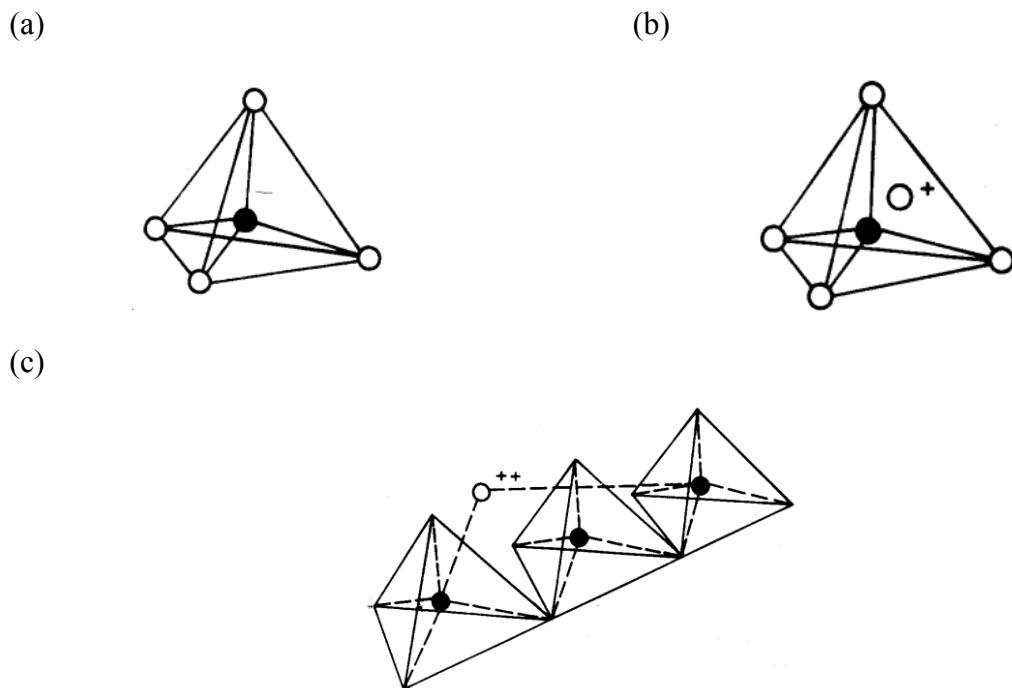


Figura 2.10. Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices; (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al; (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro (Fonte: LUZ, 1995).

A estrutura cristalina rígida das zeólitas, com poros homogeneamente distribuídos confere as zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. O acesso de moléculas aos espaços intracristalinos é limitado pela compatibilidade de dimensões e

geometrias entre a própria molécula e a zeólita. É por esta relação estrutura-discriminalização que as zeólitas são ditas peneiras moleculares (PASTORE, MASCARENHAS e OLIVEIRA, 2001).

As zeólitas podem ser classificadas, baseadas em suas estruturas, em um código de três letras, como apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Características de poros de algumas zeólitas (Fonte: ROLAND e KLEINSCHMIT, 1996).

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3
	5,3 - 5,6	TS1, ZSM-55	MFI	3
Médio	3,9 - 6,3	AIPO-11	AEL	1
	5,5 - 6,2	ZSM-12	MTW	1
	7,3	AIPO-5	AFI	1
Grande	7,4	Zeólita X,Y	FAU	3
	~6~7	Zeólita β	BEA	3
	7,9 - 8,7	AIPO-8	AET	1
Super grande	12,1	VPI-5	VFI	1
	13,2 - 14	Cloverita	CLO	3
Mesoporo	15 - 100	MCM-41		1

*Dimensionalidade: 1=canais unidirecionais; 2=canais cruzados; 3=canais nas três direções x, y e z.

O interesse na utilização das zeólitas como catalisadores sólidos ácidos está relacionado a algumas características que estes materiais apresentam, tais como: propriedades altamente hidrofóbicas e hidrofílicas; alta área superficial e capacidade de adsorção; e, seletividade de forma pela complexa rede de canais (PINTO, 2009).

As zeólitas do BEA, FAU, ZSM-5 e MFI já foram largamente aplicadas no estudo das reações de transformação de glicerol, tais como acetalização, desidratação, esterificação e eterificação (YUAN *et al.*, 2011; DEUTSCH *et al.*, 2007; GONÇALVES *et al.*, 2008; LIAO *et al.*, 2009).

2.3.3. Compostos de nióbio

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um sólido branco, insolúvel em água e estável em ar que possui características físicas e químicas promissoras para a aplicação em catálise (SUN *et al.*, 2007). Este material apresenta polimorfismo, ou seja, pode dar origem a estruturas distintas e diferentes fases, que influenciam diretamente nas propriedades e, consequentemente, na finalidade de aplicação do produto. A formação destas diferentes fases depende de fatores como temperatura e tempo de tratamento térmico, método de síntese e níveis de pureza (LOPES *et al.*, 2015; FALK *et al.*, 2016). A Figura 2.11 apresenta as diferentes estruturas dos principais polimorfos do Nb_2O_5 .

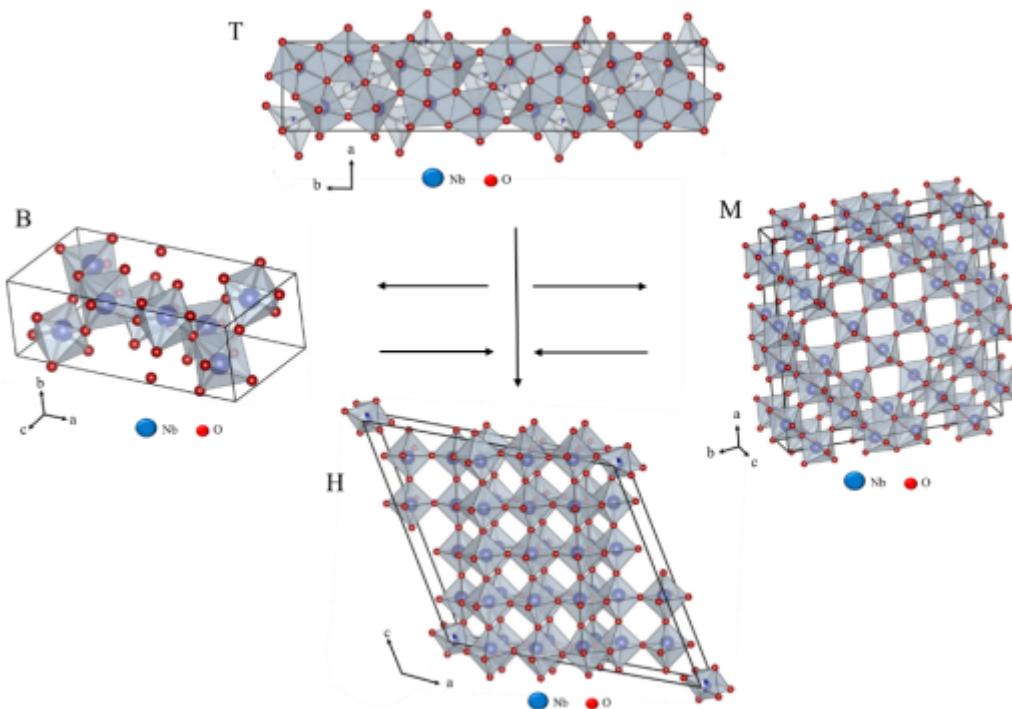


Figura 2.11. Estruturas dos principais polimorfos do Nb_2O_5 . T: baixo; M: médio; H: alto; B: folhas/placas (Fonte: FALK, 2017).

O pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), comumente chamado de ácido nióbico, e o forfato de nióbio (NbPO_4) apresentam propriedades fortemente ácidas na superfície. Em particular, por conter grandes quantidades de água, o ácido nióbico exibe alta performance catalítica em reações catalisadas por ácidos nas quais moléculas de água participam ou são liberadas (TANABE, 2003).

Os compostos de nióbio apresentam alta estabilidade, forte interação metal-suporte, elevada seletividade e longo tempo de vida (TANABE, 2003). Estas características despertaram interesse no uso destes materiais como catalisadores nas reações de desidratação, acetalização e eterificação de glicerol (CHAI *et al.*, 2007; NAIR *et al.*, 2012; CELDEIRA *et al.*, 2014).

2.4. Equilíbrio de fases

O uso da tecnologia com fluidos pressurizados para realizar uma reação química mostra a extrema importância do conhecimento do comportamento de fases de uma mistura. Isso porque algumas substâncias, em certas temperaturas, pressões e proporções, quando misturadas podem formar múltiplas fases com diferentes composições, devido ao estado bifásico ser mais estável que o monofásico. O equilíbrio de fases pode ser definido como o limite de transferência de massa entre as fases formadas, e revela informações como a solubilidade, composição química e variação com temperatura e pressão entre as fases em equilíbrio (BRUNNER, 1994).

Dados experimentais do comportamento de fases de sistemas que contenham etanol e glicerol já foram apresentados na literatura (SHIMOYAMA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2012). Entretanto, estas medidas foram realizadas em sistemas mais complexos que o binário etanol (1) + glicerol (2) e/ou em valores de temperatura e pressão que não são favoráveis para as reações de eterificação de glicerol.

Shimoyama *et al.* (2009) mediram o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas etanol+glicerol e metanol+glicerol em um intervalo de temperatura de 493 a 573K e observaram pressões de transição de fases entre 2,27 e 11,02 MPa. De acordo com os autores, as frações molares de álcool em fase vapor são muito próximas da unidade em pressões abaixo de 7 e 6 MPa para os sistemas metanol+glicerol e etanol+glicerol nas temperaturas de 493 e 523K, respectivamente. Os dados experimentais foram modelados com a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura convencional e também com a equação de estado de Peng-Robinson com parâmetros de contribuição de grupos (PRASOG). Os resultados calculados pela regra de mistura convencional são melhores do que os de PRASOG em fase líquida. Na fase de vapor, os resultados calculados pelo modelo PRASOG são mais precisos que os da regra de mistura convencional. Os desvios

médios entre dados experimentais e calculados para as fases vapor e líquida são 0,0182 e 0,0213 com a regra de mistura convencional, e 0,0131 e 0,0569 com o modelo PRASOG, respectivamente.

Oliveira *et al.* (2009) realizaram as medidas experimentais do equilíbrio de fases dos sistemas água+glicerol e álcool+glicerol utilizando cinco diferentes tipos de álcool: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e 1-butanol. Os experimentos foram realizados utilizando um eboliômetro à pressão atmosférica e os dados foram utilizados para avaliar a capacidade da equação de estado cúbica com associações (CPA) de representar os sistemas. De acordo com os autores, uma descrição satisfatória dos dados experimentais foi obtida considerando que estes são escassos na literatura. Um único parâmetro de interação binária (independente da temperatura) foi o suficiente para fornecer uma excelente descrição dos dados de equilíbrio líquido-vapor medidos, com desvios médios globais inferiores a 1%. Além disso, os dados disponíveis apresentam considerável incerteza no que diz respeito à composição da amostra.

Araújo *et al.* (2012) reportaram as medidas de equilíbrio de fases para o sistema ternário CO₂+glicerol+etanol. Os experimentos foram realizados em um intervalo de temperatura de 303 à 343K, pressões de até 26 MPa e fração molar de CO₂ entre 0,13 e 0,99. Para cada combinação do sistema, os autores observaram transições do tipo líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Além disso, conforme a quantidade de etanol era aumentada em relação ao glicerol, a região de líquido-líquido diminuía assim como as pressões de transição.

Os métodos experimentais utilizados para medir o equilíbrio de fases a altas pressões podem ser classificados em duas grandes categorias: a) Métodos Analíticos: utilizados quando a composição global da mistura não é precisamente conhecida, podendo ser realizados com e sem amostragem; b) Métodos sintéticos: mais comuns quando a composição global da mistura é precisamente conhecida.

2.4.1. *Métodos analíticos*

Os métodos analíticos são aqueles em que a composição global da mistura no início do experimento não é precisamente conhecida. Estes métodos se tornam mais confiáveis quanto mais diferentes forem as densidades das fases. Quando o sistema atinge as condições de temperatura e pressão para que ocorra o aparecimento de mais de uma fase, a composição do sistema pode ser

determinada (GIUFRIDA, 2010). Esses métodos requerem aparato experimental complexo e se tornam relativamente trabalhosos devido à etapa posterior de análise. Apesar disso, os métodos analíticos podem fornecer informações importantes sobre as linhas de amarração dos diagramas quando as composições das fases em equilíbrio são analisadas.

A amostragem das fases pode ocorrer por métodos classificados como isobárico, isobárico-isotérmico e isotérmico (DOHRN *et al.*, 2010).

- Método analítico isobárico: Caracterizado por medir a temperatura de ebulação de uma mistura em condições isobáricas e amostrar e analisar as composições das fases em equilíbrio. Os equipamentos comumente utilizados para esta classe de experimentos são conhecidos como ebuliômetros, ou seja, reforvedores em único estágio. Este método é muito indicado para medição de dados de transição de fases a baixas pressão (DOHRN *et al.*, 2010; GIUFRIDA, 2010).
- Método analítico isobárico-isotérmico: Neste método, sob pressão constante, uma ou mais correntes de fluidos são bombeadas continuamente para o interior da célula de equilíbrio termostatizada. Quando apenas um fluido é bombeado para a célula, este método fica conhecido como método de semi-fluxo, onde apenas uma fase é escoada da célula de equilíbrio através de tubos, despressurizada e analisada. Já quando o bombeamento ocorre de forma intermitente para todas as correntes tem-se o método de fluxo contínuo onde ambas as fases são retiradas, despressurizadas e analisadas após o experimento. Essa amostragem não perturba o equilíbrio.
- Método analítico isotérmico: Neste método, o equilíbrio é mantido à temperatura constante. Como é um método que requer amostragem, faz-se necessário minimizar a queda de pressão do sistema causada pela retirada da amostra. Este problema pode ser solucionado com o uso de células de equilíbrio grandes ou de amostragens pequenas (ROCHA, 2014).

2.4.2. *Métodos sintéticos*

Neste tipo de método, a composição global inicial da mistura é precisamente conhecida, uma vez que esta é sintetizada e pode ser aplicada a sistemas que apresentem ou não transição de fases. Esses métodos não requerem a retirada de amostra durante o experimento e o equipamento

utilizado para esta análise é mais simples do que aqueles utilizados em métodos com amostragem. Os métodos sintéticos subdividem-se em duas categorias: com e sem transição de fases.

- Com transição de fases: A temperatura e pressão do sistema são controladas de forma a manter a mistura homogênea e então uma dessas duas variáveis é alterada até o aparecimento de uma nova fase. A composição da primeira fase pode ser considerada como sendo a composição global inicial do sistema. Já a composição da segunda fase é desconhecida. Cada experimento fornece um ponto no envelope de fases P-T-x (pressão-temperatura-composição) (ROCHA, 2014; GIUFRIDA, 2010).
- Sem transição de fases: Neste método, a composição das fases pode ser calculada por meio de balanço material enquanto as propriedades de equilíbrio, tais como pressão, temperatura, volume e densidades de fases são medidas. Por exemplo, se o volume total de uma célula de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser observado a partir da mudança abrupta no gráfico pressão-volume de forma mais acurada do que através de observação visual (GIUFRIDA, 2010).

2.5. Estado da arte

Durante o período de desenvolvimento deste trabalho não foram encontrados nos bancos de dados da literatura específica, estudos relacionados ao uso de reatores contínuos na reação de éterificação de glicerol com etanol sob pressão atmosférica ou alta pressão. Além disso, há poucos dados disponíveis sobre o comportamento de fases do sistema binário etanol+glicerol e estes não reportam toda a faixa de temperatura, pressão e fração molar álcool/glicerol que favoreçam a formação de éteres, segundo proposto no presente trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada em quatro etapas. A primeira, realizada no laboratório de energias sustentáveis da Universidade Federal de Uberlândia, compreende as reações de eterificação de glicerol com etanol conduzidas a pressão atmosférica. A segunda e terceira etapas, realizadas no laboratório de termodinâmica da Universidade Estadual de Maringá, constaram das medidas experimentais de equilíbrio de fases do sistema etanol(1) + glicerol(2) e da identificação em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (CG-MS) dos produtos da reação, respectivamente. E a quarta e última etapa, também realizada na Universidade federal de Uberlândia, se trata das reações de eterificação de glicerol com etanol conduzidas em reator contínuo pressurizado.

3.1. Reagentes e outras substâncias

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram glicerol e etanol (ambos com grau de pureza de 99,5%) da marca Synth.

Os padrões analíticos 1,4-Butanodiol (pureza de 99%) e 3-Etoxi-1,2-propanodiol (pureza de 98%) utilizados para a análise em cromatógrafo a gás foram fornecidos pela Sigma-Aldrich.

3.2. Preparação dos catalisadores

Todos os catalisadores utilizados neste trabalho, com exceção da zeólita beta, estão disponíveis comercialmente. A resina sulfônica Amberlyst 15-dry fornecida pela Dow Chemical Company foi recebida e seca a 110 °C por 1 hora. O ácido nióbico em forma de pó (HY-340), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi calcinado a 300 °C por 2 horas com fluxo de ar sintético 20 mL/min para a remoção de impurezas e água.

A zeólita beta com razão molar Si/Al de 12,5 foi preparada no laboratório de catálise da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) de acordo com a metodologia descrita previamente por Wadlinger *et al.* (1967). Para tal síntese, um gel foi preparado na seguinte composição molar: 25 SiO₂: 1,0 Al₂O₃: 1,5Na₂O: 4,5 TEAOH: 240 H₂O. Dessa forma, 18,32 g de aluminato de sódio foram dissolvidos em uma mistura contendo 148,78 g de hidróxido de tetrametilâmônio. Após agitação por 10 minutos, 337,23 g de sílica coloidal (Ludox HS40, Sigma-Aldrich) foram adicionados a essa mistura. A suspensão resultante foi agitada por 30 minutos e mantida sob aquecimento a 150 °C por 10 dias. O sólido formado foi recuperado por filtração, seco a 100 °C por 16 horas e calcinado a 540 °C por 8 horas com rampa de aquecimento de 0,2 °C/min, com dois patamares de 30 minutos cada em 150 °C e 350 °C. Finalmente, a troca iônica foi realizada utilizando NH₄Cl seguido por uma outra calcinação a 550 °C por 8 horas.

3.3. Caracterização dos catalisadores

Os sólidos utilizados neste trabalho foram caracterizados por meio das técnicas de difração de raios X, adsorção de N₂ e dessorção a temperatura programada (DTP). Os dados de caracterização da Amberlyst 15 foram fornecidos pelo fabricante.

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX das amostras foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia em um equipamento Rigaku modelo Miniflex II utilizando radiação CuK α com filtro de níquel ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$). Previamente às análises, os catalisadores foram macerados e colocados sobre um suporte de alumínio, e este foi posicionado no difratômetro. As medidas para zeólita beta foram obtidas para um intervalo de 2θ entre 2 e 50°, ao passo de 0,05°, e 3 segundos de contagem por passo. Os dados de DRX do ácido nióbico foram obtidos para 2θ variando de 20 até 80° a uma taxa de 0,05°/passo e um tempo de 2 segundos/passo.

3.3.2. Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume dos poros) foram determinadas por fissão de N₂ a -196,15 °C em um equipamento Quantachrome Nova 1200 alocado no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá. Após a pesagem, as amostras foram secas a 200 °C por 2 horas sob vácuo para remoção de gases adsorvidos. As áreas superficiais foram determinadas de acordo com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição de poros calculada pelos métodos *t* (*t*-plot) para microporos e BJH (Barrett, Joyner e Halenda) para mesoporos.

3.3.3. Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃)

A acidez total dos materiais foi mensurada no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá por meio da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH₃) em um equipamento Quantachrome Chembet 3000. Inicialmente as amostras foram submetidas a fluxo de N₂ de 20 mL/min por 1 hora a temperatura de 300 °C. A adsorção de NH₃ foi realizada a 100 °C por 30 minutos. A amônia fisissorvida foi removida durante 2 horas sob fluxo de N₂ de 20 mL/min. Para dessorção da amônia quimissorvida foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de 100 °C a 700 °C.

3.4. Equilíbrio de fases

As medidas experimentais de equilíbrio de fases para o sistema binário etanol (1) + glicerol (2) foram conduzidas por método estático sintético. A Figura 3.1 apresenta de forma esquemática o aparato experimental, que era constituído por uma bomba de alta pressão de tipo seringa (ISCO 260D), uma célula volumétrica com janelas laterais e dianteiras de safira e um volume interno máximo de 27 cm³, um controlador de pressão com precisão de 0,03 MPa (Smar LD 301) e um controlador de temperatura (COEL HW 1440). A célula de equilíbrio era composta por um pistão

móvel, controlado por uma bomba tipo seringa, que permitia a oscilação do sistema. Inicialmente, a célula de equilíbrio foi completada com a solução (na proporção molar desejada) contendo os reagentes e mantida sob agitação contínua com a ajuda de um agitador magnético. O ar restante dentro da célula de equilíbrio foi completamente removido para evitar engano no momento da visualização da transição de fase (confusão da bolha de ar remanescente com a bolha de vapor da mistura). Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram obtidos ajustando a temperatura e variando a pressão do sistema gradualmente até a transição de fase ocorrer (ponto de bolha). As medições foram realizadas para as temperaturas de 150 a 250 °C. O procedimento experimental foi realizado para frações molares de etanol/glicerol variando de 0,50 a 0,97 no sistema. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes para cada temperatura e composição global.

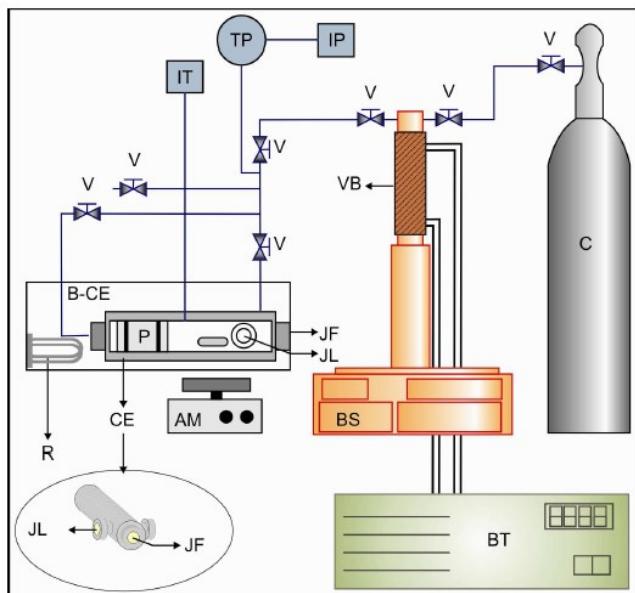


Figura 3.1. Esquema do aparato experimental para medidas de equilíbrio de fases. BT: Banho termostático; BS: Bomba do tipo seringa; C: Cilindro de CO₂; V: Válvulas do tipo agulha; IP: Indicador de pressão; TP: Transdutor de pressão; IT: Indicador de temperatura; VB: Vaso da bomba; B-CE: Banho termostático da célula de equilíbrio; P: Pistão; R: Resistência elétrica; CE: Célula de equilíbrio; AM: Agitador magnético; JF: Janela de safira frontal; JL: Janela de safira lateral (Fonte: GIUFRIDA, 2013).

3.5. Modelagem termodinâmica

Os dados experimentais das medidas de equilíbrio de fases do sistema etanol(1) + glicerol(2) foram correlacionados usando a equação de estado de Peng-Robinson (PR-EoS) acoplada a regra clássica de mistura do tipo Van der Waals (PENG e ROBINSON, 1976).

A expressão para este modelo explicitada para pressão é tal como segue na Equação 1:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

Na qual: P é a pressão absoluta; T é a temperatura absoluta; v é o volume molar; a e b são parâmetros de atração e repulsão, respectivamente; e R é a constante universal dos gases. O parâmetro atrativo a e o parâmetro repulsivo b na mistura binária são obtidos a partir de regra de mistura, quadrática com relação a fração molar, na qual:

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

Com,

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (5)$$

$$a_i = a_{c,i} \alpha_i \quad (6)$$

$$\alpha_i = [1 + \lambda_i (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad (7)$$

$$\lambda_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (8)$$

$$a_{c,i} = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (9)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (10)$$

Nas quais NC é o número de componentes na mistura, a_i , b_i e x_i são, para o componente i , o parâmetro da energia de atração, o parâmetro de repulsão do co-volume e a fração molar no sistema, respectivamente. $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ e ω_i são a temperatura crítica, pressão crítica e o fator acêntrico respectivamente para o componente i na mistura. k_{ij} e l_{ij} são respectivamente, o parâmetro de ajuste da energia e o parâmetro de ajuste de co-volume. Os valores $a_{c,i}$ e b_i para cada componente são apresentados na Tabela 3.1. Os parâmetros $a_{c,i}$ e b_i podem ser calculados quando $T_{c,i}$ e $P_{c,i}$ são determinados.

A função objetivo (FO) usada para ajustar os dados experimentais é tal como segue:

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 \quad (11)$$

Na qual NP é o número total de pontos, P_i^{exp} é a pressão experimental no ponto i , e P_i^{calc} é a pressão calculada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson no ponto i .

O equilíbrio de duas fases em um sistema binário é um equilíbrio com dois graus de liberdade. Para obter a pressão calculada (na Eq. 11), devem ser especificadas duas variáveis do sistema, neste caso, as frações molares experimentais da fase líquida ($x_i = z_i$, composição global do sistema) e a temperatura experimental da sistema (T). Um sistema de equações não-lineares,

que inclui as condições de isofugacidade e igualdade de pressão, é resolvido para obter: a pressão do sistema (P_i^{calc}), as frações molares da fase de vapor em equilíbrio com a fase líquida e os volumes molares de ambas as fases. A equação (11) é avaliada usando, então, os parâmetros k_{ij} e l_{ij} os quais são ajustados para minimizar a função objetivo (FO) e um novo valor é obtido. Este procedimento é repetido até atingir o menor valor possível para a FO.

Tabela 3.1. Parâmetros para os componentes puros usados na equação de estado de Peng-Robinson.

Parâmetros puros	Compostos		
	etanol	terc-butanol	glicerol
$T_{c,i}$ /°C*	240,85	233,05	576,85
$P_{c,i}$ /MPa*	6.137	3.972	7.5
ω_i *	0.643	0.6152	0.5127

*ROWLEY *et al.* (2006).

3.6. Procedimento reacional

A Figura 3.2 apresenta um esquema da unidade experimental utilizada para as reações de eterificação de glicerol com etanol em reator operado à pressão atmosférica e em alta pressão. As reações de eterificação foram conduzidas em um reator tubular de leito fixo de aço inoxidável (316 L, com diâmetro externo de 3/8", diâmetro interno de 6,8 mm e 30 cm de comprimento).

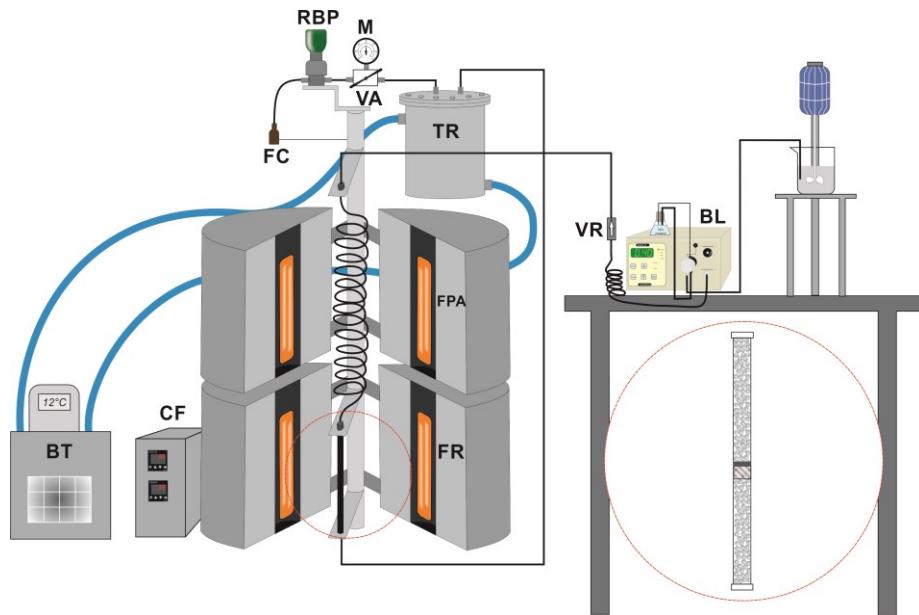


Figura 3.2. Esquema do aparato experimental utilizado para as reações de eterificação de glicerol. Na qual: BT: Banho termostático; CF: Controlador de fornos; FR: Forno do reator; FPA: Forno da zona de pré-aquecimento; FC: Frasco coletor; RBP: Regulador do tipo “back-pressure”; M: Manômetro; VA: Válvula agulha; TR: Tanque de resfriamento; VR: Válvula de retenção do tipo “check valve”; BL: Bomba para líquidos a alta pressão.

3.6.1. Reações a pressão atmosférica

A alimentação da solução contendo os reagentes era controlada por uma bomba de alta pressão para líquidos (LabAlliance, Series III) a qual era ajustada para um fluxo de 0,40 mL/min. O reator foi preenchido com a massa de catalisador (0 até 0,8g) utilizando lâ de vidro como suporte. O tempo de residência foi calculado como o tempo em que a solução ficou efetivamente em contato com o catalisador, variando de 12 a 80 segundos de acordo com a quantidade de catalisador acomodada no leito fixo. Estes valores em termos de velocidade espacial (W/F) ficaram entre 0 e 27 g de catalisador.min/g de glicerol. Após encher o sistema com os reagentes, na razão molar desejada, o processo de aquecimento dos fornos se iniciava com uma rampa de 10 °C/min. A temperatura era monitorada por termopares, com precisão de 2 °C, conectados aos reatores. Finalmente, quando as temperaturas eram estabilizadas nas condições desejadas e, após esperar ao

menos duas vezes o tempo necessário para encher todo o sistema reacional, 10 mL de amostra eram coletados e submetidos à análise.

3.6.2. Reações em alta pressão

Para as reações conduzidas em reator pressurizado seguiu-se o mesmo procedimento do subitem 3.6.1. Entretanto, após encher o sistema com os reagentes, fechava-se o regulador do tipo “*back-pressure*” até a posição desejada (neste caso até que o manômetro marcasse 8,5 MPa), para então dar seguimento ao processo de aquecimento dos fornos a uma rampa de 10 °C/min. Quando as temperaturas eram estabilizadas nas condições desejadas e, após esperar ao menos duas vezes o tempo necessário para encher todo o sistema reacional, 10 mL de amostra eram coletados e submetidos à análise.

3.7. Metodologia analítica

A identificação dos produtos reacionais de interesse foi realizada por meio da técnica de cromatografia a gás com espectrômetro de massa (CG-MS) em equipamento GC System 7890A acoplado ao MS 5975C VLMSD ambos da Agilent Technologies. Seguindo a mesma metodologia analítica utilizada para a quantificação dos produtos.

Os produtos reacionais e o glicerol remanescente, assim como o glicerol presente no substrato inicial, foram analisados e quantificados em cromatógrafo a gás modelo Shimadzu-2014 utilizando uma coluna capilar Varian CP-WAX 52 CB (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e um detector de ionização de chamas de acordo com metodologia descrita previamente por Melero *et al.* (2012). As condições cromatográficas foram:

- Temperatura de injeção: 250 °C;
- Temperatura de detecção: 250 °C;
- Fluxo de gás na coluna: 1,5 mL/min;
- Fluxo de ar: 300 mL/min (30 kPa);
- Fluxo de H₂: 30 mL/min (40 kPa);

- Fluxo de He: 30 mL/min (80 kPa);
- Fluxo na purga: 30 mL/min;
- Velocidade linear: 34 cm/seg;
- Pressão: 113,7 kPa;
- Injeção em modo “split” de 1:100;
- Volume de injeção: 1 μ L;
- Programa de temperatura: 50 °C por 3 minutos;
50 até 210 °C (taxa de aquecimento de 70 °C/min);
Isotermicamente a 210 °C por 10 minutos;
- Tempo total de corrida: 15,29 minutos.

O padrão analítico 1,4-Butanodiol foi utilizado para construção das curvas de calibração com o padrão de mono-etil éter de glicerol (MEG) e com o glicerol. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam os cromatogramas característicos utilizados para a construção dessas curvas e os tempos de retenção dos compostos.

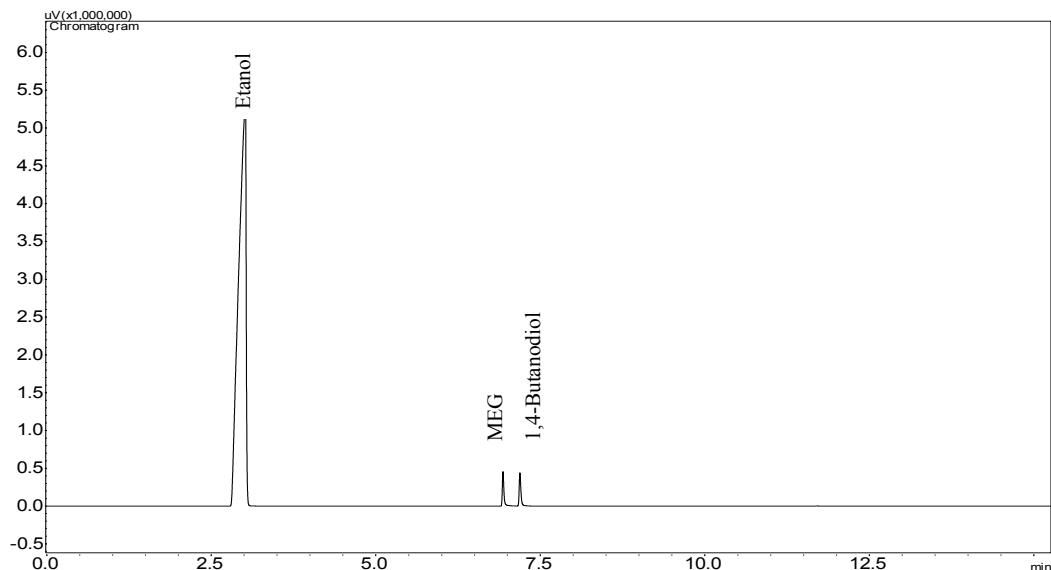


Figura 3.3. Cromatograma característico da curva de calibração de MEG.

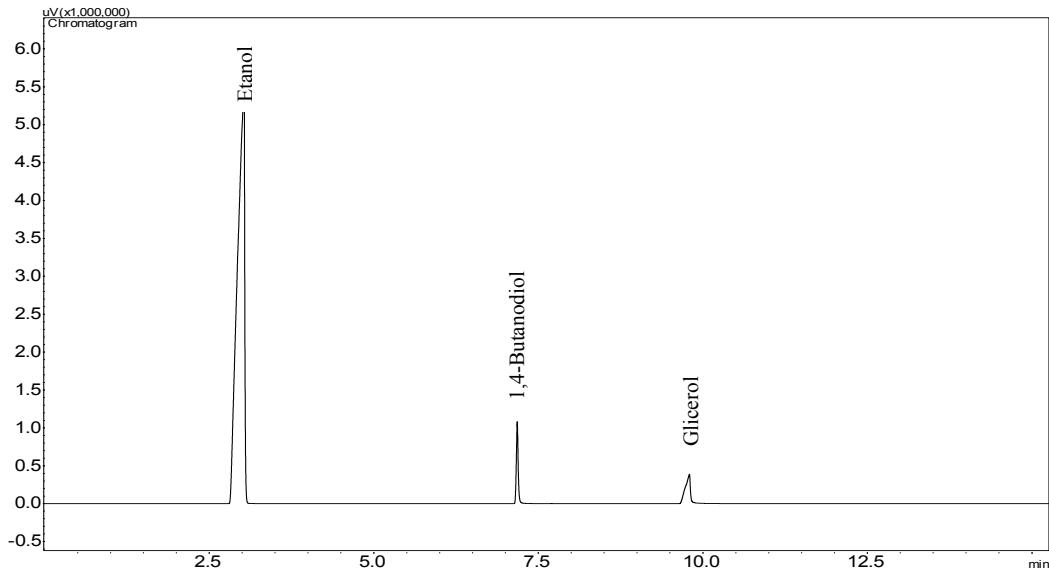


Figura 3.4. Cromatograma característico da curva de calibração de glicerol.

Para a determinação dos fatores respostas dos compostos, diferentes proporções conhecidas de 1,4-butanodiol + produto a ser calibrado (glicerol ou MEG) eram adicionadas a $1 \pm 0,0005$ g de etanol. Essas soluções eram então agitadas e injetadas no cromatógrafo a gás. A resposta dada pelos cromatogramas permitiu correlacionar as áreas dos picos de cada composto com a quantidade em massa do mesmo presente na solução. Dessa forma, as Equações 12 e 13 referem-se as curvas de calibração de glicerol e MEG, respectivamente.

$$y_1 = 0,5984x_1 - 0,0388 \quad R^2_1 = 0,9997 \quad (12)$$

$$y_2 = 0,7481x_2 - 0,0172 \quad R^2_2 = 0,9995 \quad (13)$$

Nas quais:

- y_1 é a área de glicerol/área de 1,4-butanodiol;
- x_1 é a concentração em massa de glicerol/massa de 1,4-butanodiol;
- y_2 é a área de MEG/área de 1,4-butanodiol;
- x_2 é a concentração em massa de MEG/massa de 1,4-butanodiol;

No caso dos produtos di e tri-substituídos, di-etyl éter de glicerol (DEG) e tri-etyl éter de glicerol (TEG), não disponíveis comercialmente, o fator resposta (coeficiente angular da Equação 13) foi extrapolado assumindo comportamento similar.

Dessa forma, a partir dos fatores de resposta das Equações 12 e 13 e do valor das áreas dos picos cromatográficos de cada composto pode-se calcular a quantidade em massa de glicerol e éteres de glicerol presentes em cada amostra. O número de moles foi calculado de acordo com a Equação 14:

$$n = \frac{\text{Massa quantificada do composto}}{\text{Massa molecular}} \quad (14)$$

A preparação do material coletado para análise consistiu de uma solução contendo: $0,01 \pm 0,0005$ g de 1,4-Butanodiol + $1 \pm 0,0005$ g de amostra + $1,5 \pm 0,0005$ g de etanol.

A conversão de glicerol (C) a seletividade entre os produtos MEG/DEG/TEG (S) e o rendimento em éteres (R) foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$C = \frac{\text{Número de mols de glicerol convertido}}{\text{Número mols de glicerol inicial}} \times 100 \quad (15)$$

$$S = \frac{\text{Número de mols de MEG ou DEG ou TEG}}{\text{Número de mols de MEG+DEG+TEG}} \times 100 \quad (16)$$

$$R = \frac{\text{Número de mols de MEG+DEG+TEG}}{\text{Número de mols de glicerol inicial}} \times 100 \quad (17)$$

3.8. Análise estatística usando planejamento de experimentos

A técnica de planejamento de experimentos foi utilizada para quantificar os efeitos das variáveis mais importantes, assim como suas interações na conversão de glicerol e rendimento em éteres.

O método de planejamento composto central (PCC) juntamente com o método da superfície resposta foi utilizado para se determinar as condições ótimas de reação em reatores

operados a pressão atmosférica e em alta pressão. Três variáveis independentes foram selecionadas: Temperatura (X_T), razão molar etanol/glicerol ($X_{M.R.}$) e quantidade de catalisador ($X_{Q.C.}$). Cada variável foi investigada em cinco níveis para cada caso: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$ (níveis codificados), tal como apresentado na Tabela 3.2. Nas quais α é o ponto axial de 1,414 (ortogonal). A seleção dos níveis foi baseada em resultados obtidos em testes preliminares.

Tabela 3.2. Planejamento composto central com três variáveis independentes.

	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Reator à pressão atmosférica					
(X_T) Temperatura (°C)	160	167	185	203	210
($X_{R.M.}$) Razão molar	4:1	6:1	10:1	14:1	16:1
($X_{Q.C.}$) Quantidade de catalisador (g)	0,00	0,12	0,40	0,68	0,80
Reator em alta pressão					
(X_T) Temperatura (°C)	180	190	215	240	250
($X_{R.M.}$) Razão molar	4:1	6:1	12:1	18:1	20:1
($X_{Q.C.}$) Quantidade de catalisador (g)	0	0,12	0,40	0,68	0,80

Com base nos resultados obtidos para conversão de glicerol e rendimento em éteres, equações empírica ou de regressão foram geradas. Os termos significativos em cada equação foram determinados por meio da análise de variância (ANOVA) para cada variável resposta. Os termos não significativos estatisticamente ($p > 0,10$) foram removidos da equação inicial um a um e os dados experimentais reajustados para produzir a equação final.

Os pontos centrais experimentais foram repetidos quatro vezes a fim de se determinar a variabilidade dos resultados e estimar o erro experimental.

3.9. Otimização utilizando análise canônica

A análise de correlação canônica foi utilizada para estudar as inter-relações entre conjuntos de múltiplas variáveis dependentes e independentes para a conversão de glicerol e rendimento em éteres.

Uma equação empírica foi ajustada aos dados experimentais a qual correlaciona a resposta predita com variáveis independentes e vetores de parâmetros de primeira ordem e uma matriz dos parâmetros quadráticos. O valor máximo da resposta será um conjunto de condições as quais suas respectivas derivadas são simultaneamente nulas. Este ponto é conhecido como ponto estacionário da superfície gerada e pode ser um ponto de máximo, mínimo ou um ponto de sela, dependendo do sinal das raízes (λ_i). Assim, a função resposta pode ser expressa em termos de novas variáveis cujos eixos correspondem aos eixos principais do sistema de contorno. A forma da função em termos destas variáveis é conhecida como forma canônica e é dada pela Equação 18. O software Maple 17 foi utilizado para o desenvolvimento desta análise.

$$y = y_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (18)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Equilíbrio de fases

A Tabela 4.1 exibe os dados experimentais das medidas de equilíbrio de fases para o sistema binário etanol(1) + glicerol(2). Essa tabela apresenta informações sobre a transição de fase em cinco temperaturas diferentes (150–250 °C). Os dados experimentais referem-se a curva de coexistência líquido- vapor onde se pode notar apenas transição do tipo ponto de bolha.

Os parâmetros de interação que minimizam a função objetivo [Eq. (11)] para o sistema são mostrados na Tabela 4.2.

As isotermas calculadas para os sistemas etanol(1) + glicerol(2) usando os parâmetros de interação na Tabela 4.2 são apresentadas na Figura 4.1. Estes parâmetros foram obtidos executando a minimização da função objetivo [Eq. (11)]. A minimização foi realizada utilizando simultaneamente todos os pontos experimentais obtidos para cada sistema.

A Figura 4.1 mostra a comparação de dados experimentais e a isoterma calculada para as temperaturas 150, 175, 200, 225 e 250 °C para o sistema etanol(1) + glicerol(2) com os obtidos por Shimoyama *et al.* (2009) para este sistema. O comportamento de fase observado no presente trabalho é o mesmo relatado na literatura (SHIMOYAMA *et al.*, 2009). As pequenas diferenças nos valores obtidos neste trabalho e na literatura podem ser atribuídas à variação no método utilizado para realizar as experiências de comportamento de fase. Shimoyama *et al.* (2009) adotaram um método de fluxo acoplado a um sistema de amostragem, enquanto que neste trabalho utilizou-se um método estático sintético. A equação de estado de Peng-Robinson apresentou um bom ajuste para temperaturas entre 150 e 250 °C. O ponto experimental para isoterma em 250 °C e fração molar de etanol 0,91 mostra o desvio máximo dessa série de dados em relação à curva de equilíbrio calculada. Por outro lado, nota-se que a isoterma calculada em 250 °C apresenta um ponto crítico com pressão máxima (6,5 MPa aproximadamente) e para uma fração molar de etanol perto de 0,99. No entanto, como pode ser visto na Figura 4.1, o ajuste geral é satisfatório.

Tabela 4.1. Medidas de equilíbrio de fases para o sistema etanol(1) + glicerol(2).

x_1	x_2	P/MPa	σ/MPa	Tipo de transição	x_1	x_2	P/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
$T = 150\text{ }^\circ\text{C}$									
0,50	0,50	0,53	0,040	ELV (PB)	0,83	0,17	0,78	0,026	ELV (PB)
0,60	0,40	0,59	0,013	ELV (PB)	0,91	0,09	1,01	0,025	ELV (PB)
0,71	0,29	0,66	0,018	ELV (PB)	0,97	0,03	0,78	0,019	ELV (PB)
0,78	0,22	0,73	0,019	ELV (PB)					
$T = 175\text{ }^\circ\text{C}$									
0,50	0,50	1,01	0,034	ELV (PB)	0,83	0,17	1,42	0,021	ELV (PB)
0,60	0,40	1,18	0,022	ELV (PB)	0,91	0,09	1,58	0,017	ELV (PB)
0,71	0,29	1,30	0,038	ELV (PB)	0,97	0,03	1,55	0,027	ELV (PB)
0,78	0,22	1,40	0,015	ELV (PB)					
$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$									
0,50	0,50	1,42	0,034	ELV (PB)	0,83	0,17	2,27	0,026	ELV (PB)
0,60	0,40	1,81	0,011	ELV (PB)	0,91	0,09	2,82	0,010	ELV (PB)
0,71	0,29	2,08	0,022	ELV (PB)	0,97	0,03	2,81	0,019	ELV (PB)
0,78	0,22	2,25	0,030	ELV (PB)					
$T = 225\text{ }^\circ\text{C}$									
0,50	0,50	2,42	0,038	ELV (PB)	0,83	0,17	3,48	0,029	ELV (PB)
0,60	0,40	2,79	0,032	ELV (PB)	0,91	0,09	4,37	0,040	ELV (PB)
0,71	0,29	3,22	0,032	ELV (PB)	0,97	0,03	4,36	0,065	ELV (PB)
0,78	0,22	3,45	0,031	ELV (PB)					
$T = 250\text{ }^\circ\text{C}$									
0,50	0,50	3,60	0,022	ELV (PB)	0,83	0,17	5,44	0,082	ELV (PB)
0,60	0,40	4,29	0,048	ELV (PB)	0,91	0,09	5,24	0,049	ELV (PB)
0,71	0,29	4,82	0,059	ELV (PB)	0,97	0,03	*n.v	*n.v.	ELV (PB)
0,78	0,22	5,39	0,015	ELV (PB)					

Incertezas padrão: $u(T) = 0,5\text{ K}$, $u(p) = 0,15\text{ MPa}$, $u(x) = 0,005$. σ/MPa representa o desvio padrão da média de três medidas experimentais. ELV(PB) representa a transição do tipo ponto de bolha do equilíbrio líquido-vapor. *n.v.= não visualizado.

Tabela 4.2: Parâmetros calculados de interação binária.

Sistema binário	Parâmetros de interação	
	k12	l12
etanol(1)+glicerol(2)	-0,06	-0,02

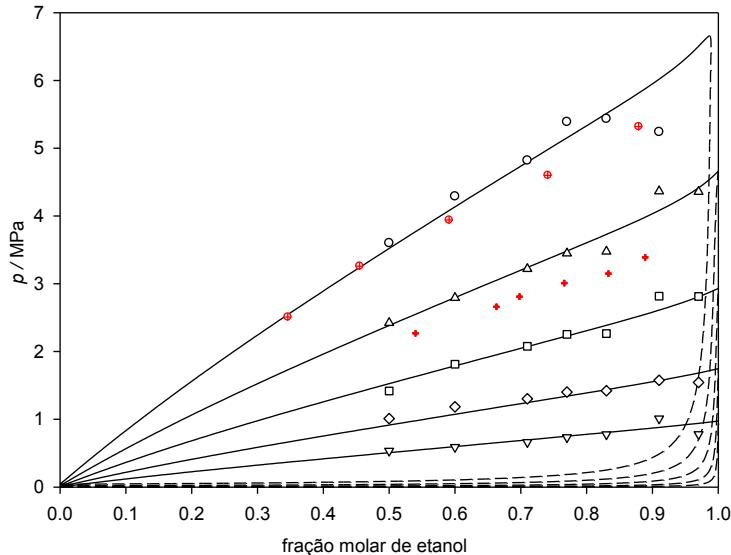


Figura 4.1. Pressão (p) – fração molar para o sistema etanol(1) + glicerol(2). Isoterma calculada com a equação de estado de Peng-Robinson (—). Dados experimentais deste trabalho: (∇) 150 °C; (\circ) 175 °C; (\square) 200 °C; (Δ) 225 °C; (\circ) 250 °C. Dados experimentais de Shimoyama *et al.* (2009) (\oplus) 250 °C e (+) 220 °C.

Verifica-se que a pressão para a região de vapor é praticamente zero (abaixo da linha de orvalho) quando a fração molar de etanol é inferior a 0,8. Observe que isso ocorre para qualquer uma das isotermas calculadas. Por outro lado, pode-se observar que a pressão da linha da bolha aumenta à medida que a fração molar do álcool é maior. A isoterma calculada em 250 °C apresenta um ponto crítico binário. Isto é consistente com a temperatura crítica do etanol, que é 241 °C. Outro aspecto importante é que a superfície da região bifásica (região heterogênea) é maior à medida que a temperatura é maior.

Dessa forma, os resultados apresentados neste estudo podem ser úteis no desenvolvimento e melhoria do processo de eterificação usando reagentes pressurizados. Os dados experimentais

obtidos fornecem o conhecimento dos limites da região homogênea (região líquida, onde as reações químicas são realizadas em um processo de eterificação) para diferentes temperaturas antes do aparecimento da fase de vapor.

4.2. Caracterização dos catalisadores

Os padrões de DRX da zeólita beta exibiram apenas os picos característicos deste composto a $2\theta = 7,5 - 8^\circ$ e $22,4^\circ$, o que indica alta cristalinidade sem impurezas. Os padrões de DRX do ácido niobico calcinado a 300°C mostraram uma estrutura amorfa estando este resultado de acordo com os dados relatados por Lebarbier *et al.* (2012).

A Tabela 4.3 resume as propriedades fisicoquímicas mais relevantes para a Amberlyst 15, zeólita beta e ácido niobico. A acidez da Amberlyst 15 foi significativamente maior do que as das demais amostras, seguida da zeólita beta e do ácido niobico. Os catalisadores apresentaram diferentes áreas superficiais, variando de 53 a 434 m^2/g e porosidades entre 0,0042 e 0,40 cm^3/g . A Amberlyst 15 apresentou volume e tamanho de mesoporos muito maior que os outros catalisadores estudados. A zeólita beta e o ácido niobico mostraram-se estruturados tanto por micro como por mesoporos. A presença de mesoporos deve favorecer o acesso aos sítios ativos.

Tabela 4.3. Propriedades físico-químicas dos materiais sólidos.

Catalisador	Acidez (mmol/g)	Área superficial (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)	Tamanho de poro (\AA)			
				Meso	Micro	Meso	Micro
Amberlyst 15	4,70*	53*	0,40*	-	300*	-	-
Zeólita beta	0,29	434	0,05	0,15	15	6	
Ácido nióbico	0,10	111	0,079	0,0042	30	9	

*Fornecida pelo fabricante.

4.3. Reações à pressão atmosférica

4.3.1. Resultados de “light-off”

As curvas de “light-off” para cada tipo de catalisador são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3. Os catalisadores estudados mostraram-se ativos em diferentes intervalos de temperatura. O valor de conversão mais elevado de glicerol (85%) foi alcançado usando Amberlyst 15 como sólido ácido a 200 °C. No entanto, deve notar-se que mesmo com conversão mais baixa (53%) a 175 °C, o rendimento de éter foi superior ao rendimento obtido a temperatura mais elevada. Este comportamento foi repetido para os outros catalisadores estudados, uma vez que o aumento da temperatura de reação pode favorecer a formação de compostos indesejáveis tais como acroleína e éter dietílico. Além disso, a altas temperaturas, a água se forma a uma taxa maior, favorecendo a reação inversa e competindo com os sítios ácidos (AYOUB *et al.*, 2012; CANNILLA *et al.*, 2014). A zeólita beta atingiu uma conversão máxima de 13% a 300 °C. Para este catalisador, a conversão de glicerol aumentou linearmente com o aumento da temperatura, no entanto, o rendimento em éter permaneceu muito baixo ao longo do intervalo avaliado. Esta baixa eficiência da zeólita beta pode ser associada ao seu pequeno tamanho de poro (variando entre 6 e 15 Å para micro e mesoporos, respectivamente), o que torna o acesso de glicerol aos sítios ácidos mais difícil, esta observação foi relatada anteriormente por Yuan *et al.* (2011) e Klepacova *et al.* (2005). Além disso, a difusão de moléculas maiores como MEGs, DEGs e TEG do interior da estrutura da zeólita seria ainda mais limitada. Isso poderia bloquear a difusão de glicerol em reações subsequentes. Por outro lado, a Amberlyst 15 é caracterizada por um diâmetro de poro médio muito maior do que azeólita beta. O ácido nióbico mostrou-se bastante inativo na conversão de glicerol devido à sua baixa acidez quando comparado aos outros catalisadores testados.

As características texturais adequadas tais como estrutura porosa acessível e alta capacidade ácida da Amberlyst 15 conduzem a uma melhor atividade catalítica e produção de produtos de interesse. Deste modo, este catalisador foi selecionado para ser usado nas próximas etapas do estudo.

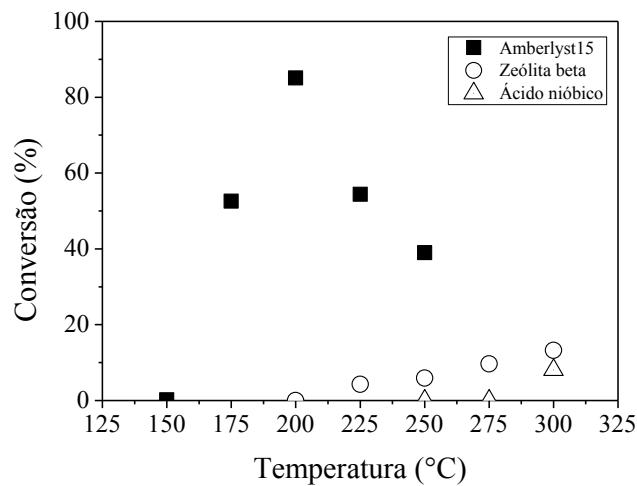


Figura 4.2. Conversão de glicerol a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g.

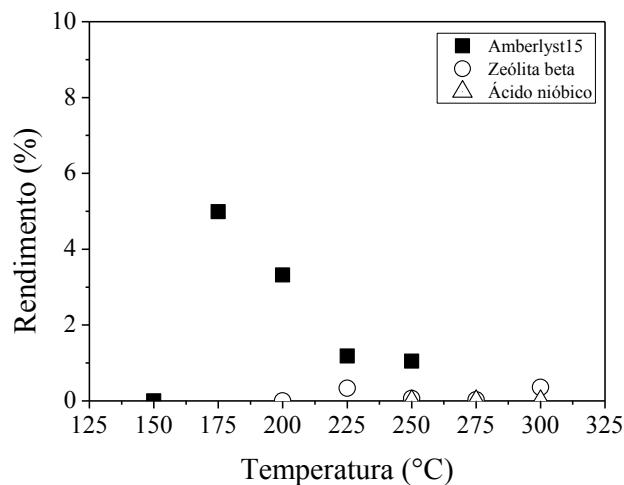


Figura 4.3. Rendimento em éteres a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g.

4.3.2. Desenvolvimento da regressão múltipla e da superfície resposta

Os resultados experimentais obtidos em diferentes condições operacionais utilizadas na eterificação de glicerol com etanol são apresentados na Tabela 4.4. As médias aritméticas e os

desvios-padrão foram calculados para os experimentos do ponto central: conversão de glicerol de $61\% \pm 1\%$ e rendimento em éteres de $4\% \pm 1\%$.

Tabela 4.4. Condições experimentais e resultados obtidos para a eterificação de glicerol com etanol usando Amberlyst 15 como catalisador obtidos utilizando um planejamento composto central.

Corrida	T (°C)	RM	QC (g)	C (%)	R (%)	S (%)		
						MEG	DEG	TEG
1	167	6	0,12	5	1	95	3	2
2	203	6	0,12	25	1	94	6	0
3	167	14	0,12	12	2	97	2	1
4	203	14	0,12	45	1	88	9	3
5	167	6	0,68	26	5	95	3	2
6	203	6	0,68	83	3	92	6	2
7	167	14	0,68	87	9	87	8	5
8	203	14	0,68	91	7	83	10	7
9	160	10	0,40	12	2	92	7	1
10	210	10	0,40	67	2	92	7	1
11	185	4	0,40	36	3	94	4	2
12	185	16	0,40	76	6	90	6	4
13	185	10	0,00	0	0	0	0	0
14	185	10	0,80	81	7	86	9	5
15	185	10	0,40	60	4	93	5	2
16	185	10	0,40	61	3	91	6	3
17	185	10	0,40	62	4	91	6	3
18	185	10	0,40	59	4	91	6	3

Nota: T, temperatura; RM, razão molar de etanol/glicerol; QC, quantidade de catalisador; C, conversão de glicerol; R, rendimento em éteres; S, seletividade em MEG, DEG e TEG.

Como pode ser observado, a conversão de glicerol nas diversas condições reacionais mostrou-se muito sensível às variáveis estudadas (variando de 0 a 91%). Nota-se que na corrida

13 não houve formação de nenhum produto quando realizada a reação homogênea. O rendimento em éteres mais elevado (9%) foi observado na entrada 7 a 167 °C, razão molar de etanol/glicerol de 14:1 e 0,68 g de catalisador. A temperatura influencia a distribuição dos produtos desejados. Uma temperatura mais alta acelerou a conversão de glicerol aumentando a seletividade em relação aos produtos DEG e TEG, ao passo que a seletividade para MEG diminuiu, pois pode ser visto comparando as entradas 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6 e 7 e 8.

A influência da razão molar etanol/glicerol na seletividade dos produtos não pode ser facilmente avaliada. No entanto, o rendimento em éteres aumenta com o aumento da razão molar, de acordo com as entradas 1 e 3, 5 e 7 e 6 e 8. A conversão de glicerol e o rendimento de éteres são bons resultados considerando que o tempo de residência (de 12 a 80 segundos) é muito menor do que os dados da literatura apresentados até o momento (YUAN *et al.*, 2011; PARIENTE *et al.*, 2009; MELERO *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2016).

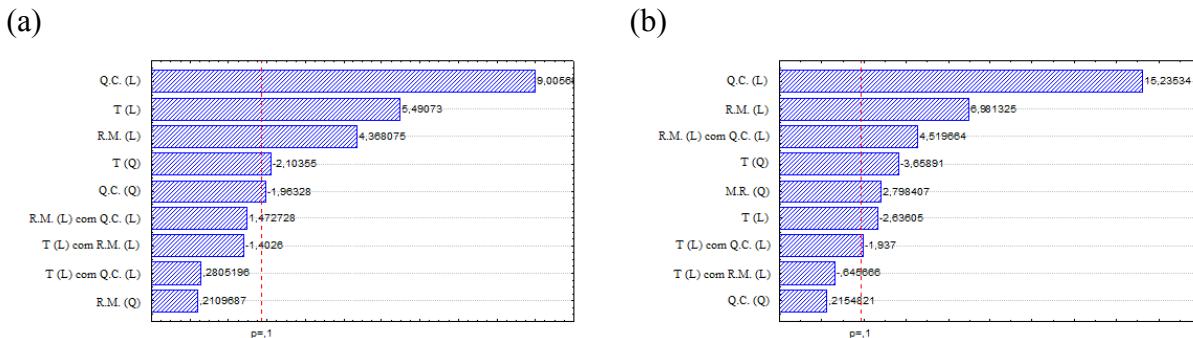


Figura 4.4. Gráficos de Pareto dos principais efeitos de (a) Conversão de glicerol e (b) Rendimento em éteres.

A Figura 4.4 apresenta os gráficos de Pareto para conversão de glicerol e para o rendimento em éteres. Assim como na análise de variância (ANOVA), esta ferramenta indica só que de forma visível quais parâmetros e interações exercem influência significativa sobre as variáveis resposta. O uso da ANOVA, cujo resultado é apresentado na Tabela 4.5, mostrou uma boa correlação das equações empíricas obtidas com cada variável resposta. Para a conversão de glicerol, o termo quadrático da razão molar etanol/glicerol e a interação entre os três termos independentes não foram significativas em um intervalo de confiança de 90%. Por outro lado, para o rendimento de éteres, apenas a interação entre razão molar e temperatura e o termo quadrático da quantidade de catalisador não foram significativos (p-valor superior a 0,1).

Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) da equação quadrática da superfície resposta para, A) conversão de glicerol; e B) Rendimento em éteres.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
A					
Equação	14524,55	9	1613,84	15,87	0,000000 ^a
T	3064,95	1	3064,95	30,15	0,000580 ^a
RM	1939,74	1	1939,74	19,08	0,002387 ^a
QC	8245,13	1	8245,13	81,10	0,000018 ^a
T ²	449,85	1	449,85	4,42	0,068558 ^a
RM ²	4,52	1	4,52	0,04	0,838186 ^b
QC ²	391,86	1	391,86	3,85	0,085225 ^a
T.RM	200,00	1	200,00	1,97	0,198331 ^b
T.QC	8,00	1	8,00	0,08	0,786197 ^b
RM.QC	220,50	1	220,50	2,17	0,179043 ^b
Erro	813,31	8	101,66		
B					
Equação	100,02	9	11,11	37,03	0,000000 ^a
T	2,08	1	2,08	6,93	0,029896 ^a
RM	14,61	1	14,61	48,70	0,000115 ^a
QC	69,60	1	69,60	232,00	0,000000 ^a
T ²	4,01	1	4,01	13,37	0,006411 ^a
RM ²	2,35	1	2,35	7,83	0,023255 ^a
QC ²	0,01	1	0,01	0,03	0,834784 ^b
T.RM	0,12	1	0,12	0,40	0,536571 ^b
T.QC	1,12	1	1,12	3,73	0,088757 ^a
RM.QC	6,12	1	6,12	20,40	0,001951 ^a
Erro	2,40	8	0,30		

^aSignificativo a 90% de intervalo de confiança.

^bNão significativo a 90% de intervalo de confiança.

A Figura 4.5 apresenta a relação entre os valores experimentais e preditos para a conversão de glicerol e para o rendimento em éteres. Pode-se notar que os valores calculados pelas equações empíricas são muito próximos aqueles observados experimentalmente, sugerindo assim uma boa validação da regressão múltipla proposta.

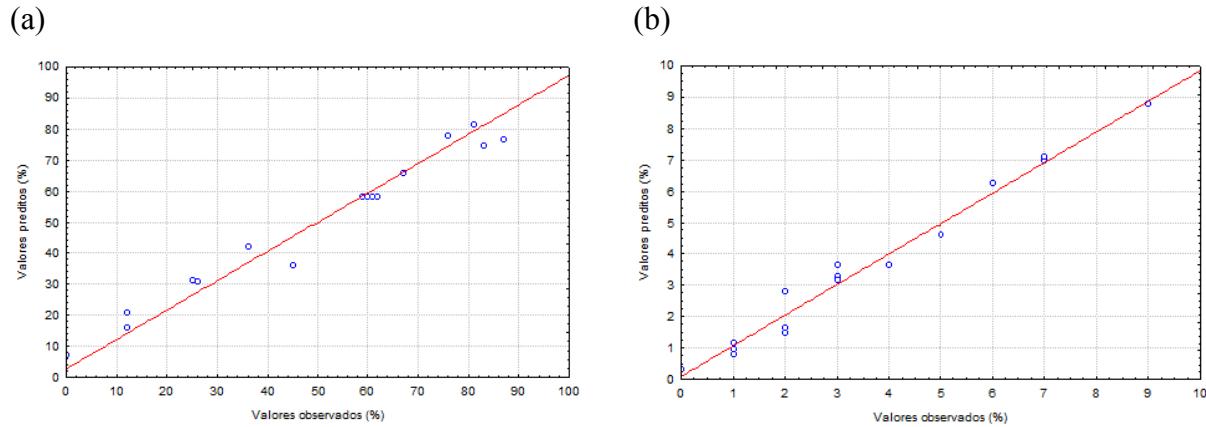


Figura 4.5. Resultados experimentais versus resultados preditos para (a) conversão de glicerol; e (b) rendimento em éteres.

A partir da matriz gerada pelos dados experimentais (Tabela 4.4) e após a eliminação dos parâmetros não significativos para o planejamento composto central, uma regressão múltipla foi desenvolvida para cada variável de resposta. As equações empíricas obtidas, expressas em fatores codificados, são dadas pelas Equações 19 e 20.

$$C = 59 + 15,98T + 12,71RM + 26,21QC - 7,50T^2 - 7QC^2 \quad (R^2 = 0,92) \quad (19)$$

$$R = 3,67 - 0,42T + 1,10RM + 2,41QC - 0,38TQC + 0,88RMQC - 0,71T^2 + 0,54RM^2 \quad (R^2 = 0,98) \quad (20)$$

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam as superfícies resposta para a conversão de glicerol e rendimento em éteres previstos pelas equações empíricas (Equações 19 e 20). Para ambas as figuras a terceira variável independente foi mantida em seu valor central codificado, ou seja, zero. A análise estatística do intervalo experimental estudado identifica a quantidade de catalisador (QC)

como o fator mais importante na resposta à conversão de glicerol (Eq. 19). Uma maior quantidade de catalisador conduz a um tempo de residência consequentemente mais longo e, desta forma, a conversão de glicerol será beneficiada. Além disso, quando se aumenta a quantidade de catalisador mais sítios ácidos ficam disponíveis para a reação ocorrer. O segundo fator mais importante é a temperatura (T) seguida da razão molar etanol/glicerol (RM). Isso significa que um aumento em qualquer uma dessas variáveis produz um aumento na conversão de glicerol. No entanto, o aumento desta resposta com a temperatura é mais significativo a valores elevados da razão molar. Porém, sob altas temperaturas, muitos compostos não desejados são produzidos por reações secundárias. O perfil cromatográfico das reações estudadas neste trabalho contém uma quantidade significativa de éter etílico além de compostos como trioxanos, dioxanos e acetais dietílicos em menor quantidade. A Equação 19 mostra dois termos quadráticos que indicam um comportamento não linear do sistema: a uma temperatura e quantidade de catalisador mais elevadas, esses parâmetros começarão a ter um efeito negativo sobre a conversão de glicerol devido ao seu processo de degradação e problemas relacionados à transferência de massa.

Em termos de rendimento em éteres, observa-se a partir da Equação 20 que esta resposta é afetada pelos termos lineares de todos os parâmetros estudados. A razão molar e a quantidade de catalisador têm efeitos positivos sobre o rendimento de éteres, mas a temperatura tem um efeito negativo. A eterificação de glicerol é beneficiada quando a quantidade de etanol presente no meio reacional é aumentada. Além disso, os efeitos quadráticos da temperatura e da razão molar tem uma influência significativa no rendimento de éteres, o que indica que o aumento ou diminuição nessas variáveis não produzem uma variação constante da resposta devido a efeitos de curvatura.

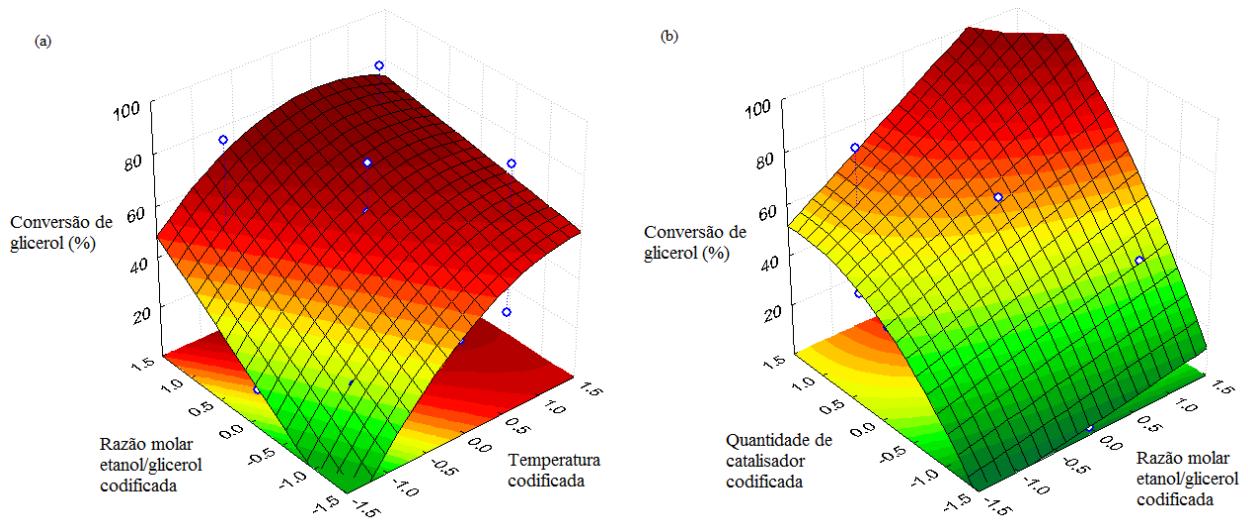


Figura 4.6. (a) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a razão molar de etanol/glicerol e temperatura; (b) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol (Terceira variável independente mantida em seu valor central nulo).

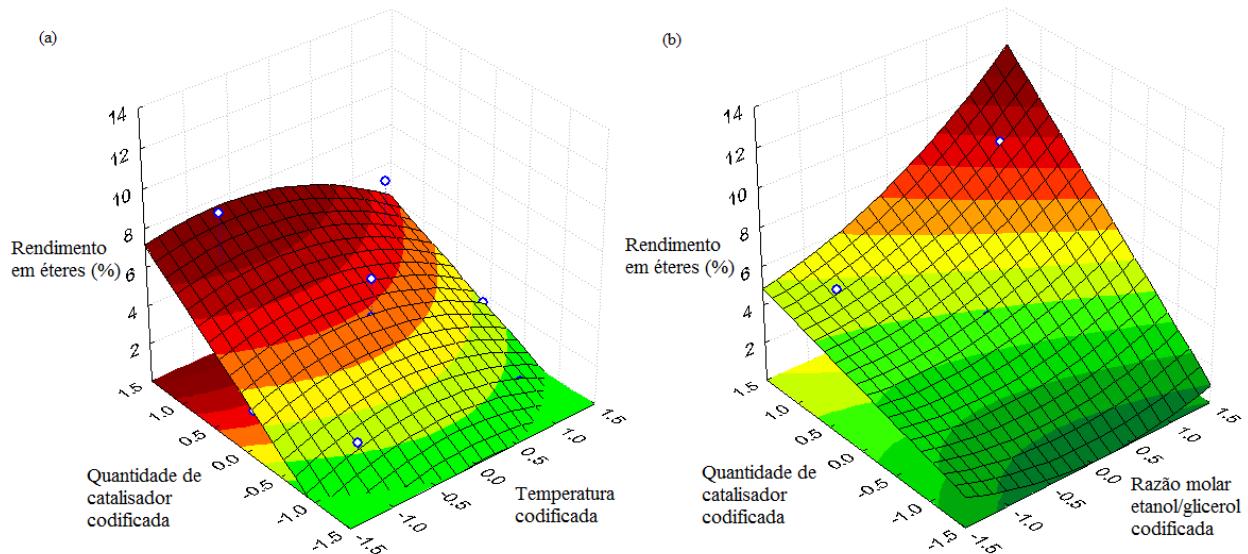


Figura 4.7. (a) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e temperatura; (b) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol (Terceira variável independente mantida em seu valor central nulo).

4.3.3. *Otimização*

Com o objetivo de ter um conjunto maior de dados próximos à região dos valores mais altos das respostas (conversão de glicerol e rendimento de éteres), experiências adicionais foram realizadas nesta região. A Tabela 4.6 apresenta os resultados dessas novas experiências. Os valores experimentais e os parâmetros de reação da Tabela 4.6 foram acoplados aos valores do planejamento composto central e uma nova regressão múltipla completa foi ajustada para cada variável resposta, e são apresentadas nas Equações 21 e 22.

Tabela 4.6. Valores experimentais de conversão de glicerol e rendimento em éteres das reações adicionadas ao planejamento compostos central.

Corrida	T (°C)	RM	QC (g)	Valor	S (%)						
					experimental (%)	MEG	DEG	TEG			
Conversão											
de glicerol											
19	213	7,94	0,83	77	92	7	1				
20	211	9,82	0,87	89	82	12	6				
21	209	11,69	0,90	91	89	7	4				
22	205	15,44	0,98	88	86	10	4				
23	184	19,44	0,64	65	88	8	4				
24	190	15,71	0,61	82	87	8	5				
Rendimento											
em éteres											
25	167	7,08	1,58	5	96	2	2				
26	163	13,91	1,87	9	95	3	2				
27	161	17,32	2,01	12	90	6	4				
28	159	20,73	2,15	8	94	3	3				

Nota: T, temperatura; RM, razão molar etanol/glicerol; QC, quantidade de catalisador.

$$C = 74,73 + 18,07T + 10,32RM + 35,69QC - 13,10TMR - 0,61TQC + 7,80RMQC - 16T^2 - 20,90RM^2 - 24,90QC^2 \quad (R^2 = 0,93) \quad (21)$$

$$R = 8,81 - 1,53T + 3,02RM + 1,83QC - 0,03TMR - 1,49TQC + 2,43RMQC - 1,45T^2 - 1,22RM^2 - 6,41QC^2 \quad (R^2 = 0,89) \quad (22)$$

Pode-se notar que um mesmo valor de conversão de glicerol foi alcançado utilizando diferentes condições reacionais, tal como observado nas corridas 8 e 21. O mesmo pode ser visto para o rendimento em éteres entre as corridas 5 e 25 e, 7 e 26. Levando-se em conta a problemática do excesso de glicerol no mercado, a necessidade de transformação deste em produtos de alto valor agregado e o fato de que o catalisador pode ser recuperado, a reação mais promissora parece ser aquela em que se utilize menos álcool no processo.

A análise canônica para as novas equações completas ajustadas foi aplicada e os pontos estacionários foram encontrados. As formas canônicas dessas novas equações são apresentadas nas Equações 23 e 24. Pode-se observar que os pontos estacionários são pontos máximos para ambas as variáveis de resposta (valores negativos para os autovalores).

$$y_{conversão} = -28,38w_1^2 - 22,42w_2^2 - 11w_3^2 + 93,44 \quad (23)$$

$$y_{rendimento} = -6,78w_1^2 - 1,42w_2^2 - 0,88w_3^2 + 12,77 \quad (24)$$

A conversão de glicerol máxima prevista foi de 93% a 193 °C (valor codificado 0,450), razão molar de etanol/glicerol de 10,98/1 (valor codificado 0,246) e 0,61 g de catalisador (valor codificado 0,750). O valor experimental obtido na conversão de glicerol para esta condição reacional foi de 91%. Para o rendimento em éteres, o valor máximo previsto foi de 13% a 170 °C (valor codificado -0,849), razão molar de 17,34/1 (valor codificado 1,835) e 0,57 g de Amberlyst 15 (valor codificado 0,589). O resultado experimental obtido nestas condições operacionais foi também de 13%. O tempo de residência para estas duas condições ótimas reacionais ficou em torno de 60 segundos.

Melero *et al.* (2012) apresentaram o rendimento de éteres como variável de resposta otimizada e o valor máximo obtido foi de 40% usando etanol e SBA-15 modificada como catalisador, após 4 horas de reação em batelada. Assim, os valores máximos das variáveis resposta otimizadas neste trabalho são bons resultados, uma vez que o tempo de residência é muito menor do que o tempo de residência apresentado nos dados atuais da literatura. Além disso, o uso de reatores de modo contínuo propostos neste estudo favorece a intensificação e escalabilidade do processo.

4.4. Reações em alta pressão

4.4.1. Resultados de “light-off”

As curvas de “light-off” para cada tipo de catalisador avaliado sob pressão são apresentadas na Figuras 4.8 e 4.9. A Amberlyst 15 foi o sólido ácido mais eficaz na conversão de glicerol, apresentando o mais alto valor (88%) a 250 °C. Entretanto, da mesma forma como observado na curva de “light-off” da Amberlyst 15 testada sem pressão, o maior valor de rendimento (41%) não se deu na mais alta temperatura. Este comportamento pode ser atribuído formação de compostos indesejáveis, tais como acroleína e éter dietílico, os quais são favorecidos em altas temperaturas (LEMOS *et al.*, 2017; KLEPAKOVA *et al.*, 2005). A zeólita beta atingiu a conversão máxima de 54% e rendimento de 33% a 250 °C. Para este catalisador, as curvas de conversão e rendimento seguem a mesma tendência com o aumento da temperatura. O ácido nióbico apresentou praticamente nenhuma capacidade em converter o glicerol, fato devido à sua baixa acidez quando comparado aos outros catalisadores testados. Comparando-se os dados de “light-off” em pressão atmosférica e em alta pressão (Figura 4.2 com 4.8; Figura 4.3 com 4.9) pode-se notar que houve uma melhora significativa na capacidade da Amberlyst 15 e da zeólita beta em produzir éteres de glicerol quando utilizadas em reator pressurizado, uma vez que quando submetidos as mesmas condições reacionais estes catalisadores apresentaram seus rendimentos máximos em 5% e 0,4% para Amberlyst 15 e zeólita beta, respectivamente. Como visto anteriormente, o aumento da pressão a 8,5 MPa no sistema reacional mantém os dois reagentes em

uma mesma fase (líquida) para temperaturas entre 150 e 250 °C, minimizando problemas de transferência de massa e assim facilitando o contato entre os mesmos.

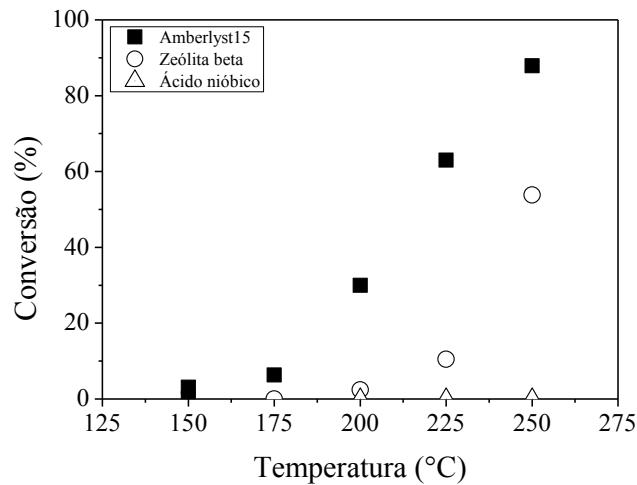


Figura 4.8. Conversão de glicerol a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g; pressão=8,5 MPa.

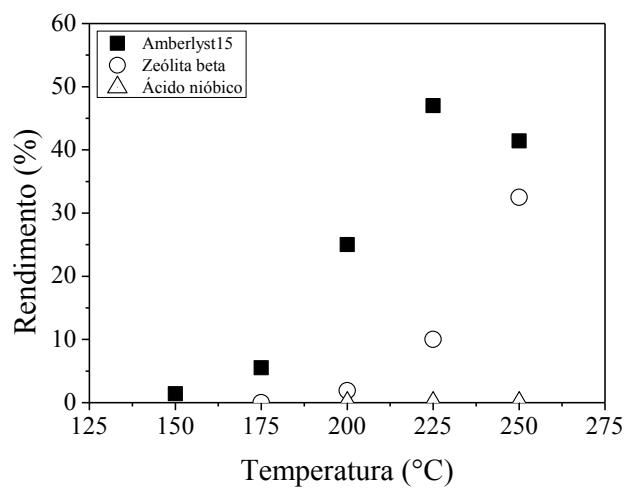


Figura 4.9. Rendimento em éteres a diferentes temperaturas. Condição reacional: razão molar etanol/glicerol=10/1; quantidade de catalisador=0,40g; pressão=8,5 MPa.

As características texturais da Amberlyst 15 bem como a melhor atividade catalítica e produção de éteres de glicerol tornaram este catalisador a melhor escolha para ser aplicado nas próximas etapas do estudo.

4.4.2. Desenvolvimento da equação de regressão e da superfície resposta

Os resultados experimentais obtidos em diferentes condições operacionais utilizadas na eterificação de glicerol com etanol em reator pressurizado são apresentados na Tabela 4.7.

As variáveis independentes estudadas nas diversas condições reacionais afetaram sensivelmente a conversão de glicerol, que variou entre 0 e 90%. Novamente, de acordo com a corrida 41 não houve conversão de glicerol sem a presença de catalisador. O rendimento em éteres mais elevado (50%) foi observado na corrida 36 a 240 °C, razão molar de etanol/glicerol de 18:1 e 0,68 g de catalisador. Como observado anteriormente (Tabela 4.4), a temperatura influenciou a distribuição dos produtos desejados. Uma temperatura mais alta acelerou a conversão de glicerol aumentando a seletividade em relação aos produtos DEG e TEG, ao passo que a seletividade para MEG diminuiu, pois pode ser visto comparando as entradas 29 e 30, 31 e 32, 33 e 34, e 35 e 36.

O aumento da razão molar etanol/glicerol pouco afetou o rendimento e a seletividade dos produtos, tal como pode ser observado nas corridas 29 e 31, 30 e 32, 33 e 35. No entanto, a influência da razão molar na conversão de glicerol não pode ser facilmente avaliada. Os valores observados na Tabela 4.7 são significativamente maiores do que os valores da Tabela 4.4, confirmando que o uso de reatores mantidos em alta pressão pode melhorar a formação de éteres de glicerol.

As médias aritméticas e os desvios-padrão foram calculados para os experimentos do ponto central: conversão de glicerol de $53\% \pm 4\%$ e rendimento em éteres de $42\% \pm 4\%$.

Tabela 4.7. Condições experimentais e resultados para eterificação de glicerol com etanol utilizando Amberlyst 15 como catalisador em reator pressurizado a 8,5 MPa.

Corrida	T (°C)	RM	QC (g)	C (%)	R (%)	S (%)		
						MEG	DEG	TEG
29	190	6/1	0,12	6	3	98	1	1
30	240	6/1	0,12	51	26	84	8	8
31	190	18/1	0,12	5	3	98	1	1
32	240	18/1	0,12	48	29	83	9	9
33	190	6/1	0,68	23	17	95	2	3
34	240	6/1	0,68	85	40	69	17	14
35	190	18/1	0,68	32	17	96	2	2
36	240	18/1	0,68	90	50	59	22	19
37	180	12/1	0,40	16	7	98	1	1
38	250	12/1	0,40	88	44	67	17	16
39	215	4/1	0,40	63	34	12	12	76
40	215	20/1	0,40	50	36	89	5	6
41	215	12/1	0,00	0	0	0	0	0
42	215	12/1	0,80	77	49	80	10	10
43	215	12/1	0,40	49	39	90	5	5
44	215	12/1	0,40	55	44	86	7	7
45	215	12/1	0,40	57	46	86	7	7
46	215	12/1	0,40	52	39	88	6	6

Nota: T, temperatura; RM, razão molar de etanol/glicerol; QC, quantidade de catalisador; C, conversão de glicerol; R, rendimento em éteres; S, seletividade entre MEG, DEG e TEG.

A influência de cada parâmetro independente nas variáveis resposta, bem como as interações entre os mesmos, são apresentadas de forma visível pelos gráficos de Pareto (Figura 4.10).

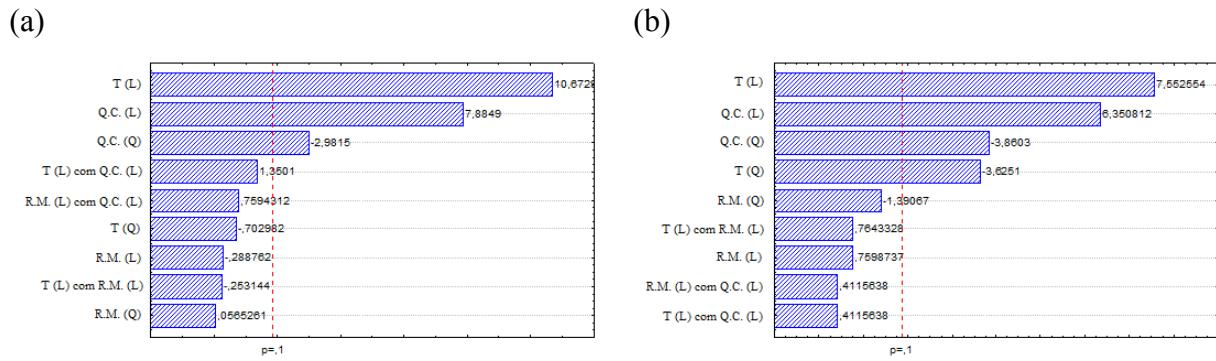


Figura 4.10. Gráficos de Pareto dos principais efeitos de (a) Conversão de glicerol e (b) Rendimento em éteres. $P=8,5$ MPa.

A análise estatística de variância dos dados (ANOVA) também foi realizada para determinar o efeito dos termos lineares e quadráticos sobre as superfícies resposta, e seu resultado é apresentado na Tabela 4.8.

O resumo da ANOVA apontou uma boa correlação das equações obtidas para conversão e rendimento de éteres com cada variável resposta. Para a conversão de glicerol, apenas os termos lineares de temperatura e quantidade de catalisador e o termo quadrático da quantidade de catalisador foram significativas em um intervalo de confiança de 90%. De forma muito similar, para o rendimento em éteres, os termos lineares e quadráticos de temperatura e quantidade de catalisador foram significativos em um intervalo de confiança de 90%. A razão molar etanol/glicerol não se mostrou uma variável importante nem na conversão de glicerol nem no rendimento em éteres, uma vez que os termos linear e quadrático apresentaram um p -valor superior a 0,1. O p -valor quantifica o significado de cada termo na equação de regressão. Quanto menor o p -valor, mais significativo é o efeito da variável correspondente.

Tabela 4.8. Análise de variância (ANOVA) da equação quadrática da superfície resposta (P=8,5 MPa) para, A) conversão de glicerol; e B) rendimento em éteres.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
A					
Equação	13203,11	9	1467,01	20,89	0,000000 ^a
T	7999,22	1	7999,22	113,91	0,000005 ^a
RM	5,86	1	5,86	0,08	0,780105 ^b
QC	4365,87	1	4365,87	62,17	0,000048 ^a
T ²	34,70	1	34,70	0,49	0,502008 ^b
RM ²	0,22	1	0,22	0,00	0,956309 ^b
QC ²	624,24	1	624,24	8,89	0,017560 ^a
T.RM	4,50	1	4,50	0,06	0,806541 ^b
T.QC	128,00	1	128,00	1,82	0,213936 ^b
RM.QC	40,50	1	40,50	0,58	0,469379 ^b
Erro	561,78	8	70,22		
B					
Equação	4659,33	9	517,70	14,32	
T	2062,62	1	2062,62	57,04	0,000066 ^a
RM	20,88	1	20,88	0,58	0,469129 ^b
QC	1458,45	1	1458,45	40,33	0,000220 ^a
T ²	475,20	1	475,20	13,14	0,006733 ^a
RM ²	69,93	1	69,93	1,93	0,201786 ^b
QC ²	538,86	1	538,86	14,90	0,004807 ^a
T.RM	21,13	1	21,13	0,58	0,466613 ^b
T.QC	6,13	1	6,13	0,17	0,691465 ^b
RM.QC	6,13	1	6,13	0,17	0,691465 ^b
Erro	289,28	8	36,16		

^aSignificativo a 90% de intervalo de confiança.

^bNão significativo a 90% de intervalo de confiança.

A relação entre os valores experimentais e preditos para a conversão de glicerol e para o rendimento em éteres é apresentada na Figura 4.11. A validação da regressão múltipla proposta pode ser confirmada ao observar que os valores calculados pelas equações empíricas são muito próximos aqueles observados experimentalmente.

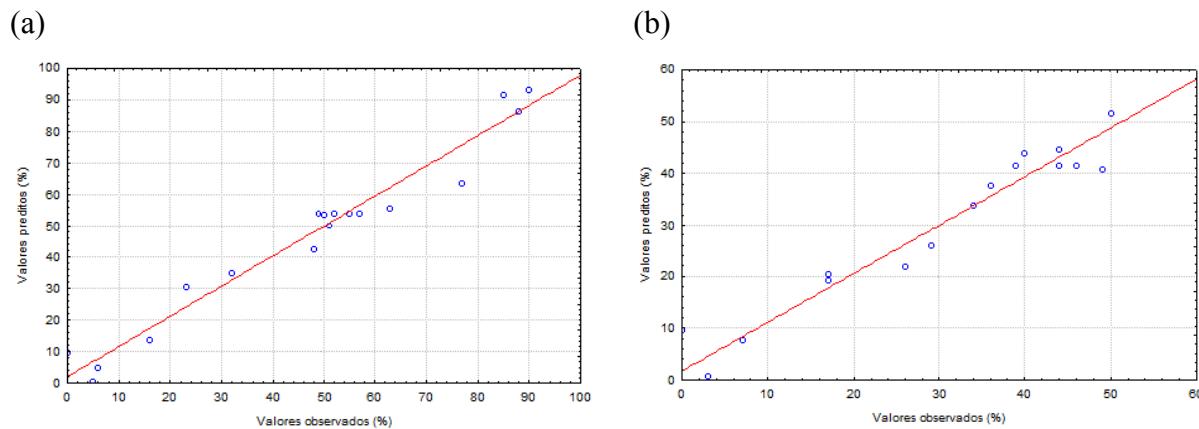


Figura 4.11. Resultados experimentais versus resultados preditos para (a) conversão de glicerol; e (b) rendimento em éteres. $P=8,5$ MPa.

A partir da matriz gerada pelos dados experimentais (Tabela 4.7) e após a eliminação dos parâmetros não significativos, uma regressão múltipla foi desenvolvida para cada variável resposta. As equações empíricas obtidas, expressas em fatores codificados, são dadas pelas Equações 25 e 26.

$$C = 54,22 + 25,82T + 19,08QC - 8,82QC^2 \quad (R^2 = 0,94) \quad (25)$$

$$R = 41,64 + 13,11T + 11,02QC - 7,71T^2 - 8,21QC^2 \quad (R^2 = 0,92) \quad (26)$$

Com base nas Equações 25 e 26 pode-se dizer que 94% e 92% dos resultados obtidos para conversão de glicerol e rendimento em éteres, respectivamente, são explicados pela equação ajustada. Assim, as regressões se mostram significativas e podem ser utilizadas para fins preditivos.

A análise estatística identifica a temperatura (T) como o fator mais importante na resposta de conversão de glicerol (Eq. 25). Isso significa que um aumento na temperatura da reação produz

um aumento na conversão de glicerol. No entanto, sob altas temperaturas, muitos compostos não desejados são produzidos por reações secundárias. O perfil cromatográfico dos produtos indesejados neste trabalho contém uma quantidade significativa de éter dietílico e compostos como trioxanos, dioxanos e acetais dietílicos em menores quantidades. O segundo fator mais importante é a quantidade de catalisador (QC). Uma maior quantidade de catalisador conduz a um tempo de residência mais longo e, deste modo, a conversão de glicerol é beneficiada. A Equação 25 mostra um termo quadrático que indica um comportamento não linear do sistema, ou seja, em algum momento o aumento deste parâmetro começará a ter um efeito negativo na conversão de glicerol, possivelmente devido a problemas relacionados com a transferência de massa.

Em termos de rendimento em éteres, observa-se a partir da Equação 26 que esta resposta é afetada positivamente pelos termos lineares de temperatura e de quantidade de catalisador. Além disso, os efeitos quadráticos da temperatura e quantidade de catalisador tem uma influência significativa no rendimento dos éteres, o que indica que o aumento ou diminuição nessas variáveis não produz uma variação constante na resposta, devido aos efeitos de curvatura.

As superfícies resposta preditas pelas equações empíricas apresentadas (Equações 25 e 26), as quais explicam a sensibilidade das variáveis resposta com a variação das variáveis independentes, são dadas nas Figuras 4.12 e 4.13.

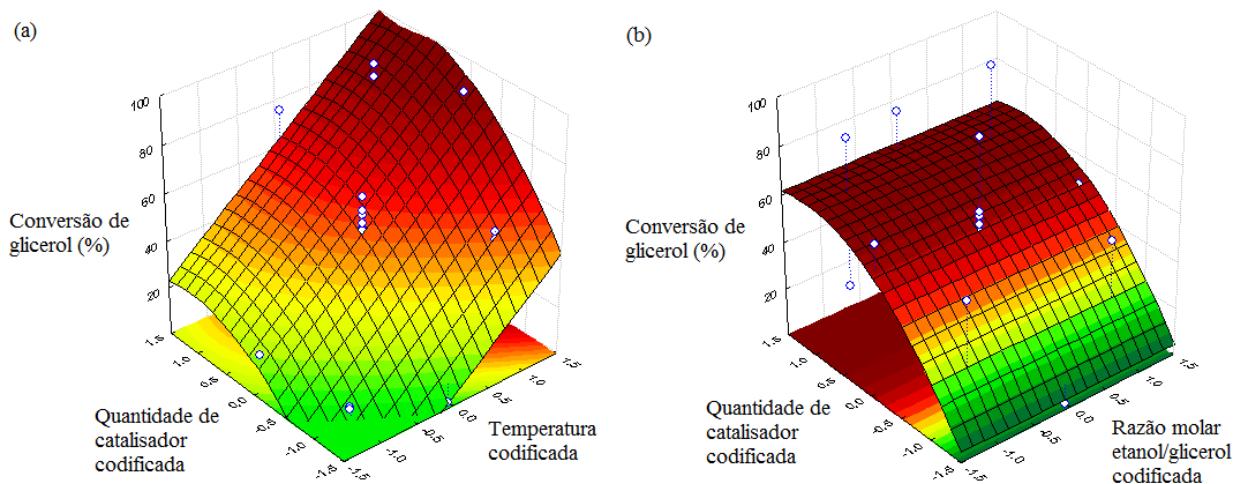


Figura 4.12. (a) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e temperatura; (b) Superfície resposta para a conversão de glicerol com relação a quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol (Terceira variável independente mantida em seu valor central nulo).

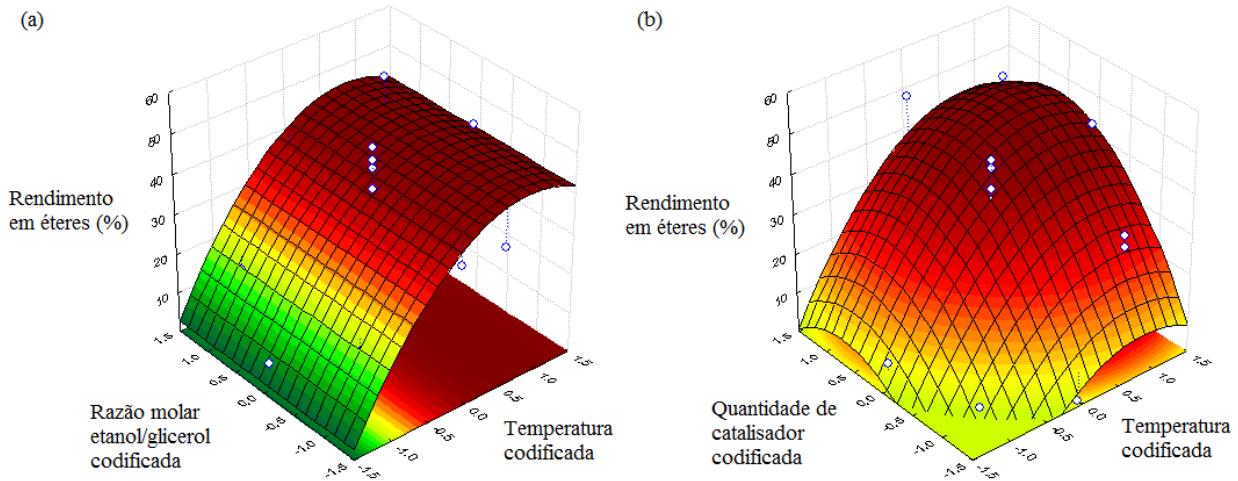


Figura 4.13. (a) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a razão molar etanol/glicerol e temperatura; (b) Superfície resposta para o rendimento em éteres com relação a quantidade de catalisador e temperatura (Terceira variável independente mantida em seu valor central nulo).

4.4.3. Otimização

A análise canônica para as equações de regressão múltipla foi aplicada e o ponto estacionário máximo (valores negativos para os autovalores) foi encontrado apenas para o rendimento em éteres. A forma canônica desta equação é apresentada na Equação 27. O algoritmo inserido no software MAPLE calcula o ponto máximo da variável a partir da regressão múltipla completa, a qual considera os termos lineares, quadráticos e as interações entre os termos independentes. O ponto ótimo é uma combinação matemática dessas variáveis. O rendimento máximo em éteres previsto foi de 53% a 238 °C (valor codificado 0,96), razão molar de etanol/glicerol de 16/1 (valor codificado 0,60) e 0,61 g de catalisador (valor codificado 0,75). O valor experimental obtido para esta condição reacional (tempo de residência próximo a 60 segundos) foi de 56%. Esse valor otimizado de rendimento é um excelente resultado, uma vez que o valor máximo observado para um reator de tipo contínuo foi de 13% a 170 °C, razão molar etanol/glicerol de 17/1 e 0,57 g de Amberlyst 15, conforme apresentado anteriormente neste trabalho. Além disso, mesmo no reator do tipo batelada, o rendimento máximo de éteres relatados

na literatura corrente foi de 40% usando etanol e SBA-15 modificada por 4 horas (MELERO *et al.*, 2012).

$$y_{rendimento} = -8,47w_1^2 - 7,64w_2^2 - 2,78w_3^2 + 52,53 \quad (27)$$

Experimentos adicionais foram realizados próximos a região de maior conversão de glicerol e fora dos limites de planejamento composto central para encontrar uma zona de máximo. A Tabela 4.9 apresenta os resultados dessas outras experiências. A região otimizada para a conversão de glicerol é muito próxima dos valores dos parâmetros da corrida 52, em torno de 268 °C, razão molar etanol/glicerol de 24,20:1 e 0,76 g de catalisador. A maior conversão de glicerol (97%) foi observada nestas condições de reação.

Tabela 4.9. Resultado da conversão de glicerol dos experimentos adicionais.

Corrida	T (°C)	RM	QC (g)	C (%)	S (%)		
					MEG	DEG	TEG
47	240	14,93/1	0,67	86	72	15	13
48	228	14,83/1	0,64	82	76	12	12
49	250	15,01/1	0,70	93	52	27	21
50	255	15,05/1	0,72	91	56	24	20
51	260	15,09/1	0,73	92	54	26	20
52	268	24,20/1	0,76	97	34	40	26

Nota: T, temperatura; RM, razão molar etanol/glicerol; QC, quantidade de catalisador; C, conversão de glicerol; S, seletividade entre os produtos MEG, DEG e TEG.

5. CONCLUSÕES

5.1. Principais conclusões

De acordo com os resultados apresentados no presente trabalho, pôde-se concluir que:

- Reações conduzidas a pressão atmosférica
 - A Amberlyst 15 apresentou a melhor performance em termos de conversão de glicerol e rendimento em éteres quando comparada com zeólitas beta e ácido nióbico. Este resultado foi atribuído ao seu maior tamanho de poro e acidez;
 - De acordo com o planejamento composto central verificou-se que um aumento na quantidade de catalisador proporcionou uma melhora na conversão de glicerol e rendimento em éteres. Entretanto, altas temperaturas e baixas razões molares de etanol/glicerol favoreceram reações paralelas indesejadas;
 - A análise canônica conduziu a um ponto ótimo de conversão de glicerol de 91% e rendimento em éteres de 13% mesmo com um tempo de residência em torno de 60 segundos para ambos os casos;
- Reações conduzidas em alta pressão (8,5 MPa)
 - A Amberlyst 15 se mostrou um excelente catalisador para ser utilizado em reatores pressurizados;
 - Os efeitos da temperatura reacional e da quantidade de catalisador na conversão de glicerol e no rendimento de éteres foram significativos, enquanto a análise estatística identificou a razão molar de etanol/glicerol como um parâmetro não significativo em ambas as variáveis de resposta;
 - Altas temperaturas e quantidade de catalisador moderada favorecem a produção de éteres de glicerol;

- Um máximo rendimento em éteres foi de 56% verificado a 238 °C, razão molar etanol/glicerol de 16/1 e 0,61 g de catalisador (tempo de residência em torno de 60 segundos);
- O reator contínuo operado sob alta pressão mostrou ser uma excelente alternativa para converter glicerol em éteres.
- Os dados experimentais das medidas de equilíbrio de fases forneceram o conhecimento da região homogênea (região líquida) para as diferentes temperaturas antes do aparecimento da fase vapor;
- A equação de estado de Peng-Robinson acoplada a regra de mistura do tipo Van der Waals mostrou-se adequada para correlacionar os dados experimentais de equilíbrio de fases.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a síntese e modificação de materiais sólidos de alta acidez e alta porosidade para serem utilizados na eterificação de glicerol;
- Avaliar o uso de outros álcoois, tal como o terc-butanol, para uso no reator contínuo pressurizado;
- Obter dados experimentais do comportamento de fases de outras misturas binárias, tal como terc-butanol(1) + glicerol(2), muito utilizada na eterificação de glicerol.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, **Boletim Mensal Do Biodiesel**, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Março, 2017.

ARAÚJO, O. A. S., NDIAYE, P. M., RAMOS, L. P., CORAZZA, M. L. **Phase behavior measurement for the system CO₂ + glycerol + ethanol at high pressures**, *The Journal of Supercritical Fluids*, 62, 41– 46, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.012>

AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z. **Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2671– 2686, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>

AYOUB, M., KHAYOON, M. S., ABDULLAH, A. Z. **Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol**, *Bioresource Technology*, 112, Pages 308-312, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.103>

AYOUB, M., ABDULLAH, A. Z. **Diglycerol synthesis via solvent-free selective glycerol etherification process over lithium-modified clay catalyst**, *Chemical Engineering Journal*, 225, 784–789, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.044>

BARRAULT, J., POUILLOUX, Y., CLACENS, J. M., VANHOVE, C., BANCQUART, S. **Catalysis and fine chemistry**, *Catalysis Today*, 75, 177–181, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00062-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00062-7)

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation process**. Darmstadt, Alemanha: Steikopff, Springer, 387p, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-07380-3>

CANNILLA, C., BONURA, G., FRUSTERI, L., FRUSTERI, F. **Glycerol Etherification with TBA: High Yield to Poly-Ethers Using a Membrane Assisted Batch Reactor**, *Environmental Science & Technology*, 48, 6019–6026, 2014. <https://doi.org/10.1021/es4053413>

CANNILLA, C., BONURA, G., FRUSTERI, L., FRUSTERI, F. **Batch reactor coupled with water permselective membrane: Study of glycerol etherification reaction with butanol**. *Chemical Engineering Journal*, 282, 187–193, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.013>

CELDEIRA, P. A., GONÇALVES, M., FIGUEIREDO, F. C. A., BOSCO, S. M. D., MANDELLI, D., CARVALHO, W. A. **Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol**, *Applied Catalysis A: General*, 478, 98-106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.037>

CHAI, S., WANG, H., LIANG, Y., XU, B. **Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst**, *Journal of Catalysis*, 250, 342-349, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.016>

CHAMINAND, J., DJAKOVITCH, L., GALLEZOT, P., MARION, P., PINEL, C., ROSIER, C. **Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts**, *Green Chemistry*, 6, 359–361, 2004. <https://doi.org/10.1039/b407378a>

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, 1984. <https://doi.org/10.1002/cite.330570508>

DEMIREL, S., LEHNERT, K., LUCAS, M., CLAUS, P. **Use of renewables for the production of chemicals: Glycerol oxidation over carbon supported gold catalysts**, *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 637–643, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.036>

DEMIREL-GULEN, S., LUCAS, M., CLAUS, P. **Liquid phase oxidation of glycerol over carbon supported gold catalysts**, *Catalysis Today*, 102-103, 166-172, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.033>

DEUTSCH, J., MARTIN, A., LIESKE, H. **Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals**, *Journal of Catalysis*, 245, 428–435, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.006>

DOHRN, R., PEPER, S., FONSECA, J. M. S. **High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated**, *Fluid Phase Equilibria*, 288, 1-54, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.08.008>

FALCÃO, P. W. C. **Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FALK, G., BORLAF, M., BENDO, T., NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., RODRIGUES NETO, J. B., MORENO, R. **Colloidal Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Nb₂O₅ Sols**, *Journal of the American Ceramic Society*, 99, 1968–1973, 2016. <https://doi.org/10.1111/jace.14217>

FALK, G. S., **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**, Tese (Programa de PósGraduação em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

FERREIRA, M. O., CARDOZO-FILHO, L., SILVA, C., SOUSA, E.M.B.D. **Glycerol as additive for fuels – A review**, *Latin American Applied Research*, 44, 47-56, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

FRUSTERI, F., ARENA, F., BONURA, G., CANNILLA, C., SPADARO, L., BLASI, O. **Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxigenated additives**

for diesel fuel, *Applied Catalysis A: General*, 367, 77-83, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.037>

FRUSTERI, F., FRUSTERI, L., CANNILLA, K., BONURA, G. **Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon catalysts**, *Bioresource Technology*, 118, 350–358, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.103>

GELOSA, D., RAMAIOLI, M., VALENTE, G., MORBIDELLI, M. **Chromatographic reactors: esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6536-6544, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie030292n>

GHOLAMI, Z., ZUHAIRI, A., ABDULLAH, A. Z. **Glycerol etherification to polyglycerols using $\text{Ca}_{1+x}\text{Al}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_3$ composite catalysts in a solventless medium**, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 117–122, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.09.014>

GHOLAMI, Z., ABDULLAH, A.Z., LEE, K.T. **Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol to diglycerol over calcium–lanthanum oxide supported on MCM-41: A heterogeneous basic catalyst**. *Applied Catalysis A: General*, 479, 76–86, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.024>

GIUFRIDA, W. M. **Determinação do Comportamento de Fases a Altas Pressões dos Sistemas $\text{CO}_2 + \text{Solvente Orgânico} + \text{Curcumina}$** . 2010. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

GIUFRIDA, W. M. **Micro e nanopartículas biodegradáveis para liberação controlada de esteroides em bovinos**. 2013. Tese (Pós-graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

GONÇALVES, V. L. C., PINTO, B. P., SILVA, J. C., MOTA, C. J. A. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids**, *Catalysis Today*, 133-135, 673–677, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.037>

HAYNES, M. P., BUCKLEY, H. R., HIGGINS, M. L., PIERINGER, R. A. **Sinergism between antifungal agentes amphotericin B and alkyl glycerol ethers**, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 38, 1523-1529, 1994. <https://doi.org/10.1128/AAC.38.7.1523>

HARMER, M. A., SUN, Q. **Solid acid catalysis using ion-exchange resins**. *Applied Catalysis A*, 22, 45-62, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00794-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00794-3)

HILL, J., NELSON, E., TILMAN, D., POLASKY, S., TIFFANY, D. **Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels**, *Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America*, 103, 11206-11210, 2006. <https://doi.org/10.1073/pnas.0604600103>

JAECKER-VOIROL, A., DURAND, I., HILLION, G., DELFORT, B., MONTAGNE, X. **Glycerin for new biodiesel formulation**, *Oil & Gas Science and Technology*, 63, 395-404, 2008. <https://doi.org/10.2516/ogst:2008033>

KHAYOON, M. S., HAMEED, B. H. **Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni-Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst**, *Applied Catalysis A: General*, 464–465, 191–199, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.035>

KHAYOON, M. S., HAMEED, B. H. **Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdochosphoric acid as efficient catalyst for glycerol esterification to fuel additives**, *Applied Catalysis A: General*, 433-434, 152–161, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.013>

KLEPAKOVA, K., MRAVEC, D., BAJUS, M. **Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins**, *Applied Catalysis A: General*, 294, 141–147, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.027>

KWON, Y., BIRDJA, Y., SPANOS, I., RODRIGUEZ, P., KOPER, M. T. M. **Highly Selective Electro-Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone on Platinum in the Presence of Bismuth**, *Catalysis*, 2, 759–764, 2012. <https://doi.org/10.1021/cs200599g>

LIAO, X., ZHU, Y., WANG, S., LI, Y. **Producing triacylglycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation**, *Fuel Processing Technology*, 90, 988-993, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.015>

LEMOS, C. O. T., RADE, L. L., BARROZO, M. A. S., FERNANDES, L. D., CARDOZO-FILHO, L., HORI, C. E. **Optimization of catalytic glycerol etherification with ethanol in a continuous reactor**, *Energy & Fuels*, 31, 5158-5164, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00194>

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A.; **Álcool Carburante: Uma Estratégia Brasileira**, Editora da UFPR: Curitiba, 2002.

LOPES, O. F., DE MENDONÇA, V. R., SILVA, F. B. F., PARIS, E. C., RIBEIRO, C. **Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocálise heterogênea**, *Química Nova*, 38, 106–117, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

LUZ, A. B. da, **Zeólitas: propriedades e usos industriais**, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 35p., 1995.

MA, F., HANNA, M. A. **Biodiesel production: a review**, *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)

MARIS, E. P., DAVIS, R. J. **Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts**, *Journal of Catalysis*, 249, 328-337, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>

MEHER, L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK, S. N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

MELERO, J. A., VAN-GRIEKEN, R., MORALES, G., PANIAGUA, M. **Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel**, *Energy & Fuels*, 21, 1782-1791, 2007. <https://doi.org/10.1021/ef060647q>

MELERO, J. A., VICENTE, G., MORALES, G., PANIAGUA, M., MORENO, J. M., ROLDA, R. **Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas**, *Applied Catalysis A: General*, 346, 44-51, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.041>

MELERO, J. A., VICENTE, G., PANIAGUA, M., MORALES, G., MUÑOZ, P. **Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts**, *Bioresource Technology*, 103, 142-151, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.105>

MIYAZAWA, T., KOSO, S., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. **Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C**, *Applied Catalysis A: General*, 329, 30-35, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.019>

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*, 32, 639-648, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300008>

NAIR, G. S., EDRIJANTO, E., ALSALME, A., KOSHEVNIKOV, I. V., COOKE, D. J., BROWN, D. R., SHIJU, N. R. **Glycerol utilization: solvent-free acetalisation over niobia catalysts**, *Catalysis Science & Technology*, 2, 1173-1179, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cy00335j>

NAKAGAWA, Y., SHINMI, Y., KOSO, S., TOMISHIGE, K. **Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst**, *Journal of Catalysis*, 272, 191-194, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.009>

OLIVEIRA, M. B., TELES, A. R. R., QUEIMADA, A. J., COUTINHO, J. A. P. **Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State**, *Fluid Phase Equilibria*, 280, 22-29, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.011>

OZBAY, N., OKTAR, N., DOGU, G. **Activity Comparison of Different Solid Acid Catalysts in Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol in Flow and Batch Reactors**, *Topics in Catalysis*, 56, 1790-1803, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0116-0>

PAGLIARO, M; ROSSI, M. **The Future of glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

PARIENTE, S., TANCHOUX, N., FAJULA, F. **Etherification of glycerol with ethanol over acid catalysis**, *Green Chemistry*, 11, 1256-1261, 2009. <https://doi.org/10.1039/b905405g>

PASTORE, H. O.; MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição Especial, p.25-34, 2001.

PENG, D.Y., ROBINSON, D.B. **A New Two-Constant Equation of State**, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15, 59-64, 1976. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>

PINTO, B. P. **Glicerol com Alcoóis Catalisadas por Sólidos Ácidos**. Dissertação (Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PINTO, B. P. **Estudo das reações de eterificação do glicerol com diferentes álcoois catalisadas por sólidos ácidos. Síntese de derivados do glicerol para uso em misturas em combustíveis**. Tese (Pós-graduação em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PINTO, B. P., de LYRA, J. T., NASCIMENTO, A. C., MOTA, C. J. A. **Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel**, *Fuel*, 168, 76-80, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>

PORATA, F., PRATI, L. **Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity**, *Journal of Catalysis*, 224, 397-403, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.009>

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*, 14, 987–1000, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>

RIANI, J. C., **Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia**, Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais, 121p, 2008.

RIBEIRO, F. **Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 135p., 2009.

ROCHA, I. C. C. **Estudo do equilíbrio de fases de sistemas modelos e representativos de petróleo com CO₂ supercrítico**. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

ROLAND, E., KLEINSCHMIT, P. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, 476P, 1996.

ROWLEY, R. L., WILDING, W. V., OSCARSON, J. L., YANG, Y., ZUNDEL, N. A., DAUBERT, T. E., DANNER, R. P. **Data compilation of pure compound properties**, Design Institute for physical properties, Aiche, New York, 2006.

SHIMOMYAMA, Y., ABETA, T., ZHAO, L., IWAI, Y. **Measurement and calculation of vapor-liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493–573K**, *Fluid Phase Equilibria*, 284, 64–69, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.06.010>

SILVA, P. H. R., GONÇALVES, V. L. C., MOTA, C. J. A. **Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel**, *Bioresource Technology*, 101, 6225–6229, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>

SIVAIAH, M. V., ROBLES-MANUEL, S., VALANGE, S, BARRAUT, J. **Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols**, *Catalysis Today*, 198, 305–313, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>

SRINIVAS, M., RAVEENDRA, G., PARAMESWARAM, G., SAI PRASAD, P.S., LINGAIAH, N. **Cesium exchanged tungstophosphoric acid supported on tin oxide: An efficient solid acid catalyst for etherification of glycerol with tert-butanol to synthesize biofuel additives**. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, 413, 7–14, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.005>

SUDARSANAM, P., MALLESHAM, B., PRASAD, A. N., REDDY, P. S., REDDY, B. M. **Synthesis of bio-additive fuels from acetalization of glycerol with benzaldehyde over molybdenum promoted green solid acid catalysts**, *Fuel Processing Technology*, 106, 539–545, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.025>

SUN, Q., FU, Y., YANG, H., AUROUX, A., SHEN, J. **Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb₂O₅ and NbOPO₄ catalysts: microcalorimetric and FT-IR studies**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 183–193, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.06.008>

TANABE, K. **Catalytic applications of niobium compounds**, *Catalysis Today*, 78, 65–77, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00343-7)

TURAN, A., HRYVNAK, M., KLEPAKOVA, K., KASZONYI, A., MRAVEC, D. **Catalytic etherification of bioglycerol with C4 fraction**, *Applied Catalysis A: General*, 468, 313–321, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.007>

UMBARKAR, S. B., KOTBAGI, T. V., BIRADAR, A. V., PASRICH, R., CHANALE, J., DONGARE, M. K., MAMEDE, A., LANCELOT, C., PAYEN, E. **Acetalization of glycerol using mesoporous MoO₃/SiO₂ solid acid catalyst**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 310, 150–158, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.06.010>

VILLA, A., CAMPIONE, C., PRATI, C. **Bimetallic gold/palladium catalysts for the selective liquid phase oxidation of glycerol**, *Catalysis Letters*, 115, 115–133, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9077-x>

WADLINGER, R.L., KERR, G.T., ROSINSKI, E.J. U.S. patent 3,308,069, Março, 1967.

XIAO, L., MAO, J., ZHOU, J., GUO, X., ZHANG, S. **Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene**, *Applied Catalysis A: General*, 393, 88–95, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.029>

YOU, Y., SHIE, J., CHANG, C., HUANG, S., PAI, C., YU, Y., CHANG, C. H. **Economic Cost Analysis of Biodiesel Production: Case in Soybean Oil**, *Energy & Fuels*, 22, 182–189, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700295c>

YUAN, Z., XIA, S., CHEN, P., HOU, Z., ZHENG, X. **Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers.** *Energy & Fuels*, 25, 3186-3191, 2011. <https://doi.org/10.1021/ef200366q>

ZHU, S., ZHU, Y., GAO, X., MO, T., ZHU, Y., LI, Y. **Production of bioadditives from glycerol esterification over zircônia supported heteropolyacids,** *Bioresource Technology*, 130, 45–51, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.011>