



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



**ESTUDO DA ETERIFICAÇÃO CATALÍTICA DE
GLICEROL EM PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO
COM O USO DE REATOR CONTÍNUO E PRESSÕES VARIADAS**

Carolina Messias Marinho

Uberlândia - MG

Novembro - 2021



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



**ESTUDO DA ETÉRIFICAÇÃO CATALÍTICA DE
GLICEROL EM PRODUTOS DE ALTO VALOR AGREGADO
COM O USO DE REATOR CONTÍNUO E PRESSÕES VARIADAS**

Carolina Messias Marinho

Orientadora: Carla Eponina Hori

**Tese de Doutorado submetida ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química, área de concentração de
Desenvolvimento de Processos Químicos.**

Uberlândia - MG

Novembro – 2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M338 2021	<p>Marinho, Carolina Messias, 1992- Estudo da eterificação catalítica de glicerol em produtos de alto valor agregado com o uso de reator contínuo e pressões variadas [recurso eletrônico] / Carolina Messias Marinho. - 2021.</p> <p>Orientadora: Carla Eponina Hori. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.618 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 06/2021, PPGEQ				
Data:	17 de novembro de 2021	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	11723EQU001				
Nome do Discente:	Carolina Messias Marinho				
Título do Trabalho:	Estudo da eterificação catalítica de glicerol em produtos de alto valor agregado com o uso de reator contínuo e pressões variadas				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de processo catalítico para a conversão do glicerol e/ou sorvitol a combustíveis e insumos químicos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutores: Caroline Ortega Terra Lemos - PPD/FEQUI/UFU e Professores Doutores: Cristiane Assumpção Henriques - DQA/UERJ; Ricardo Francisco Pires - ICTE/UFTM; Sandra Cristina Dantas - ICTE/UFTM; Érika Ohta Watanabe - PPGEQ/UFU e Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Cristina Dantas, Usuário Externo**, em 17/11/2021, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Caroline Ortega Terra Lemos, Usuário Externo**, em 17/11/2021, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/11/2021, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/11/2021, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiane Assumpção Henriques, Usuário Externo**, em 17/11/2021, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO FRANCISCO PIRES, Usuário Externo**, em 17/11/2021, às 16:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3170171** e o código CRC **E1390B25**.

“Tudo o que é seu encontrará uma maneira de chegar até você”.

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por sempre orientar os meus passos, me ajudar a enfrentar todos os obstáculos no caminho e nunca me deixar desistir dos meus objetivos.

Aos meus pais, José Humberto e Hélia, que estão incondicionalmente ao meu lado, torcendo pela minha felicidade. À minha irmã, Mariana, que é a melhor médica, amiga e irmã que eu poderia ter na vida. E, ao meu doguinho, Theo, que é o meu companheiro maravilhoso de todas as horas. Amo muito vocês!

Ao meu noivo maravilhoso, Thalles, pela paciência, amor, risadas e ajuda. Todo o seu carinho e apoio me ajudaram a enfrentar todos os momentos de dificuldades. Você é o meu melhor amigo! Amo muito você, amorzão!

À minha avó, Maria Lúcia, por todos os lanchinhos que levei tantas vezes para o laboratório e todas as orações. A senhora é maravilhosa, vovó Lúcia. Amo muito a senhora!

À minha orientadora, Carla Eponina Hori, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo, pela paciência e dedicação ao meu projeto de doutorado. Com toda certeza, levarei sempre comigo todos os seus ensinamentos e tentarei me espelhar em seu exemplo de excelência como professora, pesquisadora e orientadora.

Ao professor, Marcos Antônio de Souza Barroso, pelo auxílio na parte estatística do trabalho; à professora, Lucienne Lobato Romanielo, pela contribuição na parte de equilíbrio líquido-vapor e à aluna de pós-doutorado, Caroline Lemos, que me ajudou a utilizar o aparato experimental e a realizar a metodologia analítica das reações de eterificação.

A todos os colegas de laboratório, pela ajuda e troca de experiências e, a todos da FEQ-UFU, em especial, a Maria Cecília Marques, sempre tão educada e bondosa comigo.

Às agências de fomento, FAPEMIG, CAPES e CNPq, pela bolsa de doutorado e todo apoio financeiro.

À UFU, por me acolher por 11 anos e me ensinar tanto. Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
ANEXOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Biodiesel.....	5
2.2. Glicerol	8
2.2.1. Reações de transformação de glicerol em produtos de alto valor agregado.....	14
2.2.1.1. Eterificação.....	17
2.2.1.1.a. Eterificação com álcoois.....	17
2.2.1.1.b. Eterificação a gliceróis de cadeia curta (oligomerização).....	22
2.2.1.1.c. Eterificação com alcenos	26
2.3. Catalisadores usuais na eterificação de glicerol	29
2.3.1. Amberlyst 15	29
2.3.2. Zeólita Beta.....	31
2.4. Estado da Arte	32
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	34
3.1. Reagentes e outras substâncias	34
3.2. Preparação dos catalisadores	34
3.3. Caracterizações do catalisador.....	35
3.3.1. Difração de raios X (DRX).....	35
3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG).....	35
3.3.3. Adsorção de nitrogênio.....	35
3.3.4. Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP – NH ₃).....	36

3.4. Procedimento reacional da eterificação de glicerol com etanol em reator contínuo e pressões variadas	36
3.5. Metodologia analítica da eterificação de glicerol com etanol em pressões variadas e reator contínuo	38
3.6. Análise estatística utilizando planejamento de experimentos	41
3.7. Otimização utilizando análise canônica	43
3.8. Otimização de múltiplas respostas	43
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO – Reações de eterificação de glicerol com o uso de etanol e Amberlyst 15 em reator contínuo e pressões variadas.....	45
4.1. Ensaio de atividade catalítica.....	45
4.1.1. Desenvolvimento de regressão múltipla e da superfície de resposta.....	45
4.1.2. Otimização e validação das condições ótimas.....	56
4.1.3. Otimização de múltiplas respostas e validação da condição ótima	59
4.1.4. Discussão	60
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO – Reações de eterificação de glicerol com o uso de etanol e zeólita beta em reator contínuo e pressões variadas	64
5.1. Caracterizações do catalisador.....	64
5.2. Ensaio de atividade catalítica.....	66
5.2.1. Desenvolvimento de regressão múltipla e da superfície de resposta.....	66
5.2.2. Otimização de múltiplas respostas e validação da condição ótima	79
5.2.3. Otimização de variáveis de resposta individualmente.....	81
5.2.4. Discussão	83
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO.....	87
6.1. Conclusão.....	87
6.1.1. Eterificação de glicerol com etanol e uso de Amberlyst 15.....	87
6.1.2. Eterificação de glicerol com etanol e uso de Zeólita Beta.....	87
6.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	87
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXOS.....	104
Anexo A - Avaliação do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol (1) + glicerol (2).....	104

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANOVA	Análise de variância
ATG	Análise termogravimétrica
C	Conversão de glicerol nas reações de glicerol com etanol
C_o	Conversão de glicerol nas reações de oligomerização
D	Desejabilidade geral
DEG	Di-etil éter de glicerol
DIG	Diglicerol
DRX	Difração de raios X
DTBG	Di-tert-butil éter de glicerol
DTP-NH ₃	Dessorção de amônia a temperatura programada
EHL	Equilíbrio hidrofílico-lipofílico
HDL	Hidróxido duplo lamelar
IB	Isobutileno
LH	Langmuir-Hinshelwood
MEG	Mono-etil éter de glicerol
MTBG	Mono-tert-butil éter de glicerol
P	Pressão
PCC	Planejamento composto central
PG	Poligliceróis
QC	Quantidade de catalisador
R	Rendimento de éteres nas reações de glicerol com etanol
RM	Razão molar
R_o	Rendimento de éteres nas reações de oligomerização
S	Seletividade de éteres nas reações de glicerol com etanol
S_o	Seletividade de éteres nas reações de oligomerização
T	Temperatura
TBA	Terc-butanol
TEG	Tri-etil éter de glicerol
TETRAG	Tetraglicerol
TRIG	Triglicerol
TTBG	Tri-tert-butil éter de glicerol

X_1	Decodificação para a temperatura
X_2	Decodificação para a razão molar
X_3	Decodificação para a quantidade de catalisador
X_4	Decodificação para a pressão

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Transesterificação de triglicerídeos com álcoois.....	6
Figura 2	Mecanismo geral para transesterificação de triglicerídeos.....	7
Figura 3	Estrutura molecular do glicerol.....	9
Figura 4	Aplicações diversas do glicerol.....	13
Figura 5	Possíveis reações químicas para transformação do glicerol e seus produtos	15
Figura 6	As três diferentes vias da reação de eterificação de glicerol.....	17
Figura 7	Reação de eterificação de glicerol com a adição de etanol.....	20
Figura 8	Isômeros lineares, ramificados ou cíclicos do diglicerol formados durante a eterificação do glicerol.....	24
Figura 9	Oligomerização catalítica de glicerol a poliglicéris.....	24
Figura 10	Esquema da reação de eterificação de glicerol com isobuteno.....	27
Figura 11	Estrutura química da Amberlyst 15.....	30
Figura 12	Estrutura química da Zeólita beta.....	32
Figura 13	Representação esquemática do aparato experimental utilizado para as reações de eterificação de glicerol com adição de etanol.....	36
Figura 14	Cromatograma característico da curva de calibração de MEG.....	39
Figura 15	Cromatograma característico da curva de calibração de glicerol.....	39
Figura 16	Superfície de resposta para a conversão prevista de glicerol.....	55
Figura 17	Superfície de resposta para o rendimento previsto em éteres.....	56
Figura 18	Gráficos de otimização multirrespostas e variáveis operacionais para a conversão de glicerol e rendimento em éteres.....	60
Figura 19	Padrão de DRX para a amostra de zeólita beta após a calcinação.....	64
Figura 20	Perfil termogravimétrico da zeólita beta comercial após calcinação.....	65
Figura 21	Superfície de resposta para a conversão prevista de glicerol.....	78
Figura 22	Superfície de resposta para o rendimento previsto em éteres.....	79
Figura 23	Gráficos de otimização multirrespostas e variáveis operacionais para a conversão de glicerol e rendimento em éteres.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais países produtores de biodiesel em 2020.....	8
Tabela 2	Composição típica do glicerol puro proveniente das indústrias de biodiesel.....	10
Tabela 3	Propriedades físico-químicas do glicerol.....	12
Tabela 4	Principais reações de conversão do glicerol, seus produtos e algumas de suas possíveis aplicabilidades.....	16
Tabela 5	Propriedades físico-químicas da Amberlyst A15.....	34
Tabela 6	Variáveis independentes e seus níveis para o planejamento composto central utilizado na eterificação de glicerol com etanol e Amberlyst 15.....	42
Tabela 7	Variáveis independentes e seus níveis para o planejamento composto central utilizado na eterificação de glicerol com etanol e Zeólita Beta	42
Tabela 8	Condições experimentais estudadas na matriz do PCC e resultados obtidos.....	47
Tabela 9	Análise de variância (ANOVA) para o modelo e para os termos do modelo.....	48
Tabela 10	Experimentos adicionais para a conversão de glicerol.....	59
Tabela 11	Propriedades físico-químicas da zeólita beta.....	66
Tabela 12	Condições experimentais estudadas na matriz do PCC e resultados obtidos.....	68
Tabela 13	Análise de variância (ANOVA) para o modelo e para os termos do modelo.....	69

ANEXOS

Anexo A	Avaliação do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol (1) + glicerol (2).....	104
Tabela A1	Propriedades críticas e fator acêntrico das espécies puras utilizadas neste trabalho.....	104
Figura A1	Diagrama Txy em P = 1,013 bar do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2).....	106
Figura A2	Diagrama Pxy do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2) para T= 220°C.....	106
Figura A3	Diagrama Pxy do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2) para T= 250°C.....	107
Tabela A2	Parâmetros de ajuste utilizados e desvio relativo médio.....	107
Figura A4	Diagrama Txy da mistura etanol(1)+glicerol(2) preditos pela equação de Peng-Robinson e regra clássica de mistura de van der Waals (kij=0).....	108
Figura A5	Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 210°C.....	109
Figura A6	Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 240°C.....	110
Figura A7	Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 290°C.....	111
Figura A8	Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 340°C.....	112
Figura A9	Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 370°C.....	113

RESUMO

A enorme quantidade de glicerol obtida durante a produção do biodiesel tem levado a diversas pesquisas ao redor do mundo em busca de melhor aproveitamento desse subproduto. A eterificação do glicerol é uma alternativa promissora que possibilita o uso dos produtos como aditivos de combustíveis e intermediários diversos na indústria química. O objetivo deste trabalho foi estudar a eterificação de glicerol com etanol usando os catalisadores Amberlyst 15 e Zeólita Beta em um reator de leito fixo. A influência de variáveis independentes do processo, pressão (7-10,3 MPa), temperatura (180-370 °C), razão molar etanol/glicerol (4-30/1) e quantidade de catalisador (0-0,95 g) foi avaliada a partir de planejamentos compostos centrais. Houve um interesse especial na avaliação do efeito da pressão, uma vez que a mistura reacional formada por etanol e glicerol pode estar em uma ou duas fases, dependendo dessa variável associada a razão molar etanol/glicerol e a temperatura. As reações desenvolvidas com a Amberlyst 15, resultaram em um máximo de 97% para a conversão de glicerol (269 °C, razão molar etanol/glicerol de 12:1, 0,78 g de catalisador e 2,5 MPa) e, em termos de rendimento em éteres, o estudo de otimização utilizando análise canônica levou a um valor ótimo de 69% (242 °C, razão molar etanol/glicerol de 22:1, 0,63 g de catalisador e 7,1 MPa). As corridas experimentais realizadas com a Zeólita Beta apresentaram conversão máxima de 83% e rendimento em éteres ótimo de 50% nas mesmas condições experimentais (319 °C, razão molar etanol/glicerol de 25:1, 0,69 g de catalisador e 7,9 MPa). Os resultados indicaram a viabilidade do processo da eterificação de glicerol com etanol em reator de leito fixo. Além disso, também demonstraram que não é necessário manter todos os reagentes apenas em fase líquida para minimização dos efeitos relacionados à transferência de massa e obtenção de bons resultados.

Palavras-chave: glicerol, eterificação catalítica, reação em leito fixo, várias pressões, planejamento de experimentos, análise canônica.

ABSTRACT

The huge amount of glycerol obtained during the production of biodiesel has led to several research around the world in search of better use of this by-product. Glycerol etherification is a promising alternative that enables the use of products as fuel additives and various intermediates in the chemical industry. The objective of this work was to study the etherification of glycerol with ethanol using Amberlyst 15 and Zeolite Beta catalysts in a fixed bed reactor. We analyzed through a four-factor central composite design the influence of independent process variables including pressure (7-10.3 MPa), temperature (180-370 °C), ethanol/glycerol molar ratio (4-30/1) and amount of catalyst (0-0.95 g). Special interest was taken in evaluating the effect of pressure, since this reaction mixture can be one or two phases depending on this variable associated with the ethanol/glycerol molar ratio and temperature. The reactions developed with Amberlyst 15 resulted in a maximum of 97% for glycerol conversion (269 °C, 12:1 ethanol/glycerol molar ratio, 0.78 g catalyst and 2.5 MPa) and in terms of yield in ethers, the optimization study using canonical analysis led to an optimal value of 69% (242 °C, ethanol/glycerol molar ratio of 22:1, 0.63 g of catalyst and 7.1 MPa). The experimental runs carried out with Beta Zeolite showed a maximum conversion of 83% and an optimum ether yield of 50% under the same experimental conditions (319 °C, 25:1 ethanol/glycerol molar ratio, 0.69 g of catalyst and 7.9 g MPa). The results indicated the feasibility of the process of glycerol etherification with ethanol in a fixed bed reactor. Furthermore, they also demonstrated that it is not necessary to keep all reagents only in the liquid phase to minimize the effects related to mass transfer and obtain good results.

Key words: glycerol, catalytic etherification, fixed bed reaction, various pressures, design of experiments, canonical analysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O aumento significativo nas concentrações de CO₂ na atmosfera tem estimulado o uso da biomassa como uma alternativa promissora que pode substituir efetivamente o petróleo como combustível e como fonte de intermediários químicos (Yuan et al., 2011). O biodiesel é um dos combustíveis derivados da biomassa obtido a partir da reação de óleos vegetais ou lipídios e um álcool de cadeia curta. Essa fonte de energia renovável e ecológica apresenta propriedades próximas às do diesel, como combustão térmica e número superior de cetano (Jaworski et al., 2015; Roze et al., 2013; Saxena et al., 2015). A via predominante para produzir biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais, como o óleo de soja. O principal coproduto desse processo é o glicerol, que representa 10% da quantidade (em peso) do total de biodiesel obtido. Portanto, é necessário encontrar um destino adequado para essa grande produção de glicerol, a fim de garantir a viabilidade econômica da atividade do biodiesel (Melero et al., 2012; Rahmat et al., 2010; Roze et al., 2013).

As interessantes características físico-químicas do glicerol, como alta viscosidade e ponto de ebulição (290 °C à pressão atmosférica), polaridade e biodegradabilidade, demonstram seu potencial como solvente sustentável para reações orgânicas. Também é possível e desejável converter o excedente de glicerol em produtos de alto valor agregado. Nesse sentido, várias reações que empregam glicerol como matéria-prima, como oxidação, desidratação, acetilação, eterificação, reforma, redução, amoxidação e acetalização, estão sendo investigadas (Bagheri et al., 2015; Estevez et al., 2016; Katryniok et al., 2010; Saxena et al., 2015; Wolfson et al., 2012).

A reação de eterificação é uma das vias mais promissoras para o uso do glicerol, pois gera compostos oxigenados, que podem ser usados diretamente como excelentes aditivos para diesel e biodiesel. Esses éteres podem diminuir a emissão de material particulado,

hidrocarbonetos e aldeídos não regulamentados em veículos movidos a diesel e atuar como melhoradores de fluxo a frio no biodiesel. Além disso, os éteres glicéricos e seus derivados são moléculas de interesse em muitas aplicações, como surfactantes biodegradáveis, e aplicações nas indústrias de cosméticos, polímeros, aditivos alimentares, fármacos e, mais recentemente, sistemas biomédicos e de administração de medicamentos (Estevez et al., 2016; Pariente e Tanchoux, 2009; Salehpour e Dube, 2020; Sivaiah et al., 2012).

A reação de esterificação do glicerol pode ser realizada com ou sem adição de um álcool e essa escolha levará à formação de diferentes produtos. A combinação de uma ou mais moléculas de glicerol idênticas resulta em uma baixa polimerização (com cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas) e compostos oxigenados conhecidos como poligliceróis (Ayoub et al., 2012; Bagheri et al., 2015). Na literatura, a esterificação com adição de álcoois é vastamente estudada e trata-se de uma reação catalisada por ácidos. Os catalisadores ácidos heterogêneos mais comumente selecionados são resinas, zeólitas variadas, amostras de sílica enxertada e argilas (Veiga et al., 2018).

Embora o *tert*-butanol ou isobuteno tenham sido os reagentes pioneiros na esterificação do glicerol, nos últimos anos o uso do etanol tem sido amplamente investigado. O etanol é um composto renovável, produzido principalmente a partir da fermentação de açúcares e sua combinação com glicerol pode gerar éteres para serem utilizados como aditivo de combustível 100% derivado de fontes renováveis.

Na literatura, Pariente and Tanchoux (2009), Yuan et al. (2011), Melero et al. (2012), Pinto et al. (2016), Mravec et al. (2017), Yadav et al. (2017) e Veiga et al. (2017), analisaram o desempenho de diferentes tipos de catalisadores heterogêneos ácidos na esterificação do glicerol com etanol. No entanto, em todos os estudos citados, as corridas experimentais foram realizadas em reatores batelada, com o uso de pressões atmosférica ou autógena e, tempos de reação variando de 3 a 10 horas.

Diante do exposto, nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2018a; Lemos et al., 2017) investigou, de forma inédita, a eterificação do glicerol com etanol em reator contínuo e com um tempo de residência em torno de 60s. No primeiro trabalho, Lemos et al. (2017) estudaram a reação à pressão atmosférica. Os valores ótimos para conversão de glicerol e rendimento em éteres foram 91% e 13%, respectivamente. O trabalho mais recente foi desenvolvido em pressão fixa de 8,5 MPa. Os valores ótimos foram 97% de conversão de glicerol e 56% de rendimento de éteres. Com base nesses resultados, concluímos que a pressão e a manutenção do sistema reacional em fase líquida, causaram uma melhora significativa na conversão de glicerol e no rendimento em éteres. Observou-se que nas reações sob pressão, há uma diminuição dos obstáculos causados por problemas relacionados à transferência de massa e um consequente aumento do contato do catalisador com os reagentes.

Assim sendo, como a pressão teve um forte efeito nos estudos anteriores do grupo, decidiu-se estudar o efeito da variação da pressão na eterificação de glicerol com etanol em reator de leito fixo com o uso de Amberlyst 15 e Zeólita Beta, juntamente com todas as variáveis estudadas. Além disso, realizar a verificação da necessidade em se manter todos os reagentes apenas em fase líquida para minimização dos efeitos relacionados à transferência de massa e obtenção de bons resultados.

1.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a avaliação do efeito da variação da pressão sobre a conversão de glicerol e rendimento em éteres, com o uso dos catalisadores Amberlyst 15 e Zeólita Beta. Uma vez que a mistura reacional formada por etanol e glicerol pode estar em equilíbrio em uma fase ou em duas fases, dependendo da pressão, avaliou-se a necessidade de se manter todos os reagentes em apenas uma fase para obter bons resultados em termos das respostas de interesse. Para tal estudo, os seguintes objetivos específicos foram necessários:

- ✓ Análise dos efeitos da temperatura, razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão, e suas interações na conversão e no rendimento em éteres de glicerol;
- ✓ Avaliação dos efeitos e suas interações com o uso de planejamentos compostos centrais (PCC) associados à metodologia da superfície de resposta e uma técnica de análise canônica;
- ✓ Realização da otimização do processo de eterificação do glicerol, avaliação dos efeitos de múltiplos parâmetros e previsão de seu comportamento sob um determinado conjunto de condições;
- ✓ Realização da otimização de ambas as respostas simultaneamente, usando a metodologia da função de desejabilidade de Derringer.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

As fontes de energia são de extrema importância nas atividades humanas, pois originam combustíveis e eletricidade que com suas inúmeras aplicações facilitam imensamente o trabalho do homem e oferecem grande conforto à sociedade moderna. Dentre as fontes de energia existentes (fósseis, renováveis e nucleares) destacam-se os hidrocarbonetos. As moléculas de hidrocarbonetos são fontes de grandes quantidades de energia e compõem o petróleo bruto e outros componentes do petróleo, que são combustíveis fósseis e não-renováveis e atualmente representam a principal fonte de energia do mundo (Obafemi et al., 2018).

No entanto, devido ao esgotamento crescente das reservas de petróleo e a enorme toxicidade que esses combustíveis fósseis apresentam aos micro-organismos, plantas, animais e seres humanos, políticas governamentais, incentivos fiscais e leis de emissões têm sido implementadas em todo o mundo para incentivar fortemente pesquisas com foco na utilização das fontes de energias renováveis (Monteiro et al., 2018; Sivaiah et al., 2012).

Nesse sentido, destaca-se a energia proveniente de biomassa, que é definida como toda a matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que se apresenta como alternativa viável para a substituição dos combustíveis fósseis e poluentes. Essa fonte de energia é caracterizada por alta heterogeneidade, tanto em sua natureza e origem quanto em sua aplicação ou uso final. A incorporação de biocombustíveis no mercado de combustíveis proporciona diversificação das fontes, enquanto as emissões de gases de efeito estufa são reduzidas. Atenção particular é dada ao biodiesel que é um dos combustíveis líquidos de origem biológica mais amplamente utilizado de acordo com a projeção do crescimento da produção mundial (Cornejo et al., 2017; Obafemi et al., 2018; Sivaiah et al., 2012).

O biodiesel apresenta vantagens para a saúde humana e o meio ambiente sobre o diesel derivado do petróleo, como (Cornejo et al., 2017; Rahmat et al., 2010):

- Combustível livre de enxofre;
- Baixa emissão de componentes prejudiciais (por exemplo: material particulado, CH, CO etc.);
- Ciclo de vida de CO₂ mais favorável para a mitigação do aquecimento global;
- Melhor desempenho para motores (aumenta a lubrificação e apresenta alto número de cetano para combustão completa).

A produção tradicional de biodiesel envolve um processo em que gorduras e óleos são transformados em biodiesel por reação de transesterificação. Os seguintes tipos de óleos vegetais já foram testados com sucesso para a produção de biodiesel: babaçu, canola, palma, nabo forrageiro, girassol, pinhão manso, soja, amendoim, mamona e macaúba (Monteiro et al., 2018). A reação de transesterificação, estequiometricamente, consiste em uma proporção molar de 3:1 de álcool para triglicerídeos. Como a reação é reversível, o excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. A reação pode ser catalisada por ácidos, bases ou enzimas. O processo mais comum envolve etanol ou metanol como álcool. A reação é mostrada na Figura 1. (Cornejo et al., 2017; Enweremadu e Mbarawa, 2009).

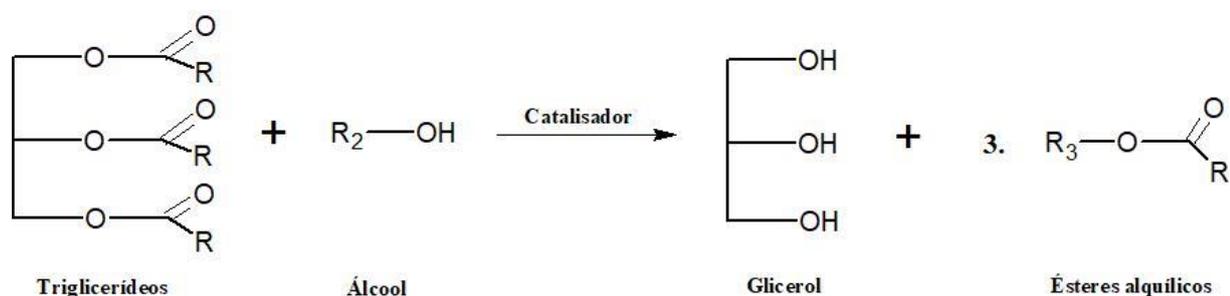


Figura 1 - Transesterificação de triglicerídeos com álcoois (Enweremadu and Mbarawa, 2009)

Quanto ao seu mecanismo, a transesterificação consiste em uma sequência de três reações reversíveis consecutivas. O primeiro passo é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos e, finalmente, monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster para cada glicerídeo em cada etapa. As reações são reversíveis, embora o equilíbrio esteja na produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, como um subproduto gerado em elevadas quantidades. O mecanismo geral é mostrado na Figura 2. Por exemplo, em uma reação típica de transesterificação com metanol, para cada 100 kg de ésteres metílicos, são produzidos 11 kg de glicerol (Cornejo et al., 2017; Enweremadu and Mbarawa, 2009).

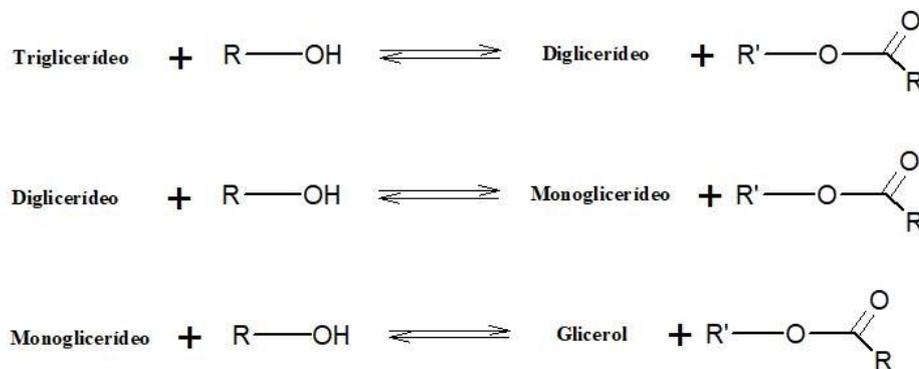


Figura 2 - Mecanismo geral para transesterificação de triglicerídeos (Enweremadu and Mbarawa, 2009)

A produção global de biodiesel vem crescendo nos últimos anos. Em 2019 foram produzidos 34,3 bilhões de litros e em 2020 a produção mundial foi de 46,5 bilhões de litros. A Tabela 1 apresenta os principais países produtores de biodiesel em 2020 e, observa-se que o Brasil faz parte desses países, classificando-se em quarto lugar (5,6 bilhões de litros). Já a União Europeia produziu 15,9 bilhões de litros, ou seja, o equivalente a 34,1% da produção global de biodiesel em 2020 (OECD, 2021).

Tabela 1 - Principais países produtores de biodiesel em 2020 (OECD, 2021)

País	Quantidade produzida (bilhões de litros)
União Europeia	15,9
EUA	9,1
Indonésia	5,7
Brasil	5,6
Argentina	3,1
Tailândia	1,7

Estima-se que, no futuro, a produção de biodiesel cresça em cerca de 4,5% ao ano, atingindo 41 Mm³ em 2022 e, conseqüentemente a produção excedente de glicerol como subproduto também cresça. Portanto, encontrar novos usos para o glicerol - que ainda demonstra ser o grande gargalo na produção de biodiesel - é de suma importância para garantir a sustentabilidade da produção global em cadeia de biodiesel. Caso contrário, o glicerol pode se tornar uma barreira ao aumento produção de biodiesel e ameaçar os ganhos ambientais com a substituição de combustíveis fósseis por recursos renováveis (Cornejo et al., 2017; Monteiro et al., 2018; Rahmat et al., 2010).

2.2. Glicerol

O glicerol é o álcool tri hídrico mais simples com o nome IUPAC de propano-1,2,3-triol. Também é conhecido comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanotriol, 1,2,3-tri-hidroxipropano, gliceritol ou álcool glicílico (Rahmat et al., 2010). No entanto, o termo glicerol deve ser aplicado somente ao componente químico puro propano-1,2,3-triol e o termo glicerina aos produtos comerciais que foram purificados (Mota et al., 2009).

O glicerol puro é um líquido incolor, inodoro e viscoso, com sabor de xarope e doce. Ele pode ser obtido de diferentes processos como produção de sabões, ácidos graxos, biodiesel, ésteres gordurosos e óxido de propileno (Kumar et al., 2019; Rahmat et al., 2010). Até 1999, a principal fonte de glicerol era a indústria de ácidos graxos (47%), enquanto a produção a partir de biodiesel representava 9%. No entanto, desde 2009 a indústria de biodiesel aparece como o principal fonte de glicerol e hoje representa 64% da produção (Rahim et al., 2019).

Já a glicerina apresenta variados níveis e designações e estão disponíveis comercialmente apresentando diferenças em seu conteúdo de glicerol, cor, odor e impurezas (Mota et al., 2009; Rahmat et al., 2010). Por exemplo, a glicerina loira é aquela proveniente dos processos de produção do biodiesel e contém cerca de 80% de glicerol. Já a glicerina purificada (99,5% de pureza) (glicerina farmacêutica) tem grande aplicação nos setores de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos e fumo (Ardi et al., 2015; Mota et al., 2009).

A Figura 3 apresenta a estrutura molecular do glicerol. Ele possui três grupos hidroxila hidrofílicos que são responsáveis por sua solubilidade em água e por sua natureza higroscópica (Rahmat et al., 2010). Complementarmente, a Tabela 2 apresenta a composição típica do glicerol purificado proveniente das indústrias de biodiesel.

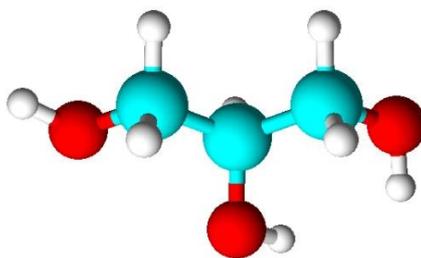


Figura 3 - Estrutura molecular do glicerol (Autoria própria)

Tabela 2 - Composição típica do glicerol purificado proveniente das indústrias de biodiesel
(Adaptado de Gholami et al., 2014)

Elemento	Teor (%)
Carbono (C)	52,8
Hidrogênio (H)	11,1
Nitrogênio (N)	<0,0001
Enxofre (S)	-
Oxigênio (O)	36,2

Além disso, devido às suas características físico-químicas, tais como alta capacidade de lubrificação, alto ponto de inflamação, elevada viscosidade (Saxena et al., 2015), e outras apresentadas na Tabela 3, o glicerol é um composto multifuncional que pode ser transformado em mais de 2000 produtos químicos finos a partir de sua forma bruta (Rahim et al., 2019).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do glicerol (Adaptado de Rahmat et al., 2010)

Propriedades	Valores	
Fórmula química	CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH	
Peso molecular	92,09	
Cor e estado físico	Incolor e líquido	
Gravidade específica	1,260 ^{50/4}	
Ponto de fusão	18,07 °C	
Ponto de ebulição	290 °C	
Solubilidade em 100 partes		
Água	Infinita	
Álcool	Infinita	
Éter	Insolúvel	
Calor de fusão em 18,07 °C	47,49 cal/g	
Viscosidade do glicerol líquido		
100%	10 cP	
50%	25 cP	
Difusividade em	(DLx10 ⁵ sq cm/s)	
Álcool i-amílico	0,12	
Etanol	0,56	
Água	0,94	
Calor específico do glicerol em solução aquosa (% mol)	15 °C (cal/ g °C)	30 °C (cal/ g °C)
2,12	0,961	0,960
4,66	0,929	0,924
11,5	0,851	0,841
22,7	0,765	0,758
43,9	0,670	0,672
100	0,555	0,576

Os grupos hidroxila primário e secundário na estrutura do glicerol facilitam sua conversão em ácidos carboxílicos, compostos fenólicos, aldeídos e cetonas. Esses compostos são comumente usados nas indústrias de cosméticos, medicamentos, polímeros e alimentos (Rahim et al., 2019). O glicerol é também uma molécula com um grande potencial de funcionalização que oferece inúmeras oportunidades de conversões químicas ou bioquímicas para a produção de produtos químicos (Katryniok et al., 2010). Algumas de suas aplicações são mostradas na Figura 4.

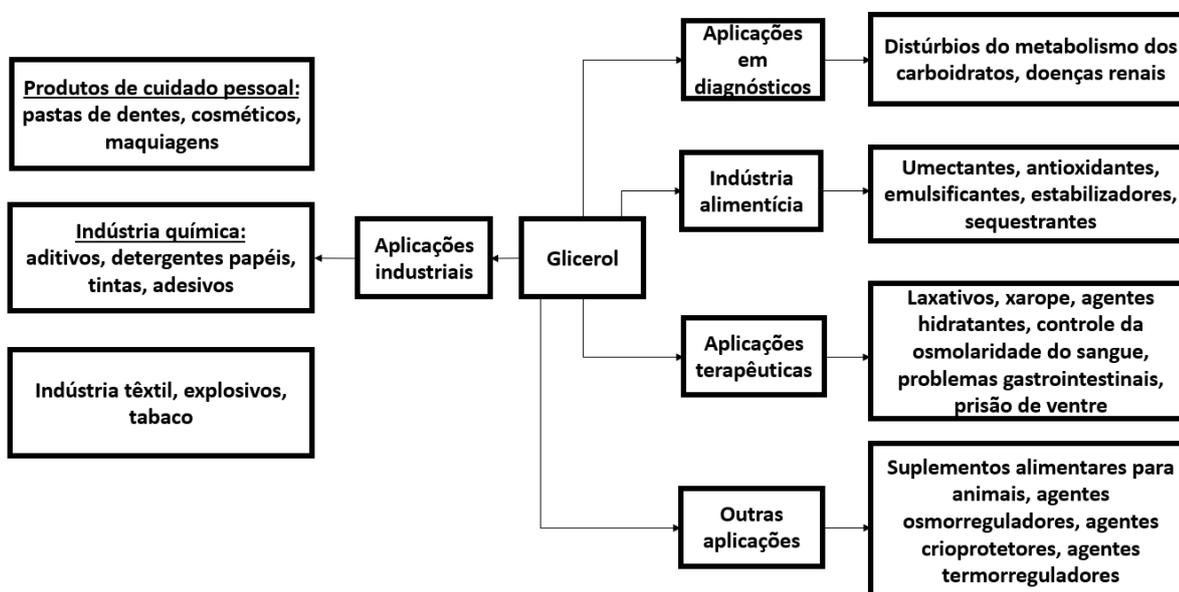


Figura 4 – Aplicações diversas do glicerol (Adaptado de Monteiro et al., 2018)

No entanto, o glicerol bruto dos processos de biodiesel contém impurezas e, portanto, não é adequado para tais aplicações sem uma prévia etapa de purificação. Esta etapa consiste, primeiramente, na remoção de: água e solvente (evaporação a vácuo em rotaevaporadores ou unidades flash), sabões e catalisadores (neutralização, acidificação e precipitação) e sais (filtração ou centrifugação). E, por fim, de um refino final que pode ser realizado por processos de destilação a vácuo, adsorção de troca iônica, adsorção usando carvão ativado ou, ainda, em

membranas de separação (Ardi et al., 2015; Atadashi et al., 2011; Dhabhai et al., 2016; Xiao et al., 2013). Atualmente, o tamanho do mercado existente não é suficiente para absorver a enorme quantidade de glicerol produzido. Dessa maneira, quantidades excedentes que não são refinadas, geralmente, são queimadas, o que deve ser considerado como um trágico desperdício de uma matéria-prima orgânica potencialmente muito útil. Previsões ainda apontam que a diferença entre a capacidade de absorção do mercado e a quantidade de glicerol produzido aumentará no futuro próximo se nenhuma nova aplicação for encontrada. (Katryniok et al., 2010).

Portanto, faz-se necessário estudos para um aproveitamento promissor e economicamente viável de glicerol em produtos de alto valor agregado, o que resultará em uma melhor aplicação desse subproduto e, ainda, aumento do rendimento e valorização de mercado no processo geral de produção de biodiesel (Melero et al., 2012; Roze et al., 2013).

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

O uso do glicerol como matéria-prima inicial para a síntese de produtos químicos de valor agregado é de grande importância industrial, pois além das características destacadas, ele também é um composto não tóxico, comestível, bio-sustentável e biodegradável. Nesse contexto, diversos estudos relacionados à valorização do glicerol têm sido publicados nos últimos anos e um amplo portfólio de vias de reação para a conversão catalítica de glicerol está disponível (Cornejo et al., 2017; Monteiro et al., 2018; Rahmat et al., 2010; Sivaiah et al., 2012). A Figura 5 apresenta as principais reações químicas utilizadas na transformação de glicerol com os seus respectivos produtos.



Figura 5 - Possíveis reações químicas para transformação do glicerol e seus produtos
(Adaptada de Banu et al., 2019; Monteiro et al., 2018; Nguyen-Phu and Shin, 2018)

A Tabela 4 apresenta a associação das principais reações de conversão do glicerol com seus produtos e algumas de suas possíveis aplicações.

Dentre essas reações destaca-se a eterificação, que pode ocorrer por três diferentes vias e cujos produtos podem ter aplicações que vão desde excelentes aditivos para diesel e biodiesel (quando as reações são realizadas com a adição de alcenos e álcoois) à ampla utilização em cosméticos, na indústria alimentícia, aplicações biomédicas e farmacêuticas (quando as reações de oligomerização são realizadas) (Estevez et al., 2016; Mota et al., 2009; Salehpour and Dube, 2011).

Tabela 4 - Principais reações de conversão do glicerol, seus produtos e algumas de suas possíveis aplicabilidades

Reação	Produto	Aplicação	Autores
Vias bioquímicas	1,3-propanodiol	Indústria de combustíveis, alimentos, cosméticos, farmacêutica e tabaco	Jung et al., 2012; Oh and Park, 2015
Acetilação	Diacetina e triacetina	Aditivos para combustíveis, aditivos alimentares, solventes, amaciadores e matérias-primas para a produção de poliésteres biodegradáveis	Almas et al., 2019; Dalla Costa et al., 2017
Desidratação	Acroleína	Intermediário químico importante aplicado à produção de polímeros absorventes, detergentes e síntese de ácido acrílico	Neves et al., 2019; Zhang et al., 2018
Carbonilação com úrea	Carbonato de glicerol	Síntese de produtos farmacêuticos, químicos finos e químicos agrícolas	Kondawar et al., 2017; Nguyen-Phu and Shin, 2018
Reforma	Syngas (CO ₂ e H ₂)	Contribui para a sustentabilidade de processos comercialmente importantes, como sínteses de Fischer-Tropsch (FT), metanol e éter dimetílico	Bac et al., 2019; Shokrollahi Yancheshmeh et al., 2020
Transesterificação com carbonato de dimetila	Carbonato de glicerol	Intermediário orgânico, biolubrificante, componente das membranas de separação de gases, em revestimentos ou na produção de espumas e surfactantes de poliuretano	Granados-Reyes et al., 2018; Marimuthu et al., 2018
Acetalização	Acetais e cetais	Aditivos para biodiesel	Chen et al., 2018; Ferreira et al., 2018
Eterificação	Mono- e poliéteres	Aditivos para combustíveis que podem atuar como: melhoradores de fluxo a frio, redutores de viscosidade em biodiesel e impulsores de octanagem para gasolina	Lemos et al., 2018a; Miranda et al., 2018
Esterificação	Mono- e poliésteres	Cosméticos, indústria de alimentos, produtos farmacêuticos e aditivos de combustíveis	An et al., 2016; Hermida et al., 2011
Oligomerização	Poligliceróis	Cosméticos, alimentos, polímeros e indústria de plásticos	Pérez-Barrado et al., 2015; Sangkhum et al., 2019
Hidrogenólise	Propeno e 1,2-propanodiol	Produção de resina de poliéster, líquido detergente, produtos farmacêuticos, cosméticos e tintas	Cai et al., 2018; Freitas et al., 2018; Li et al., 2018
Oxidação	Ácido glicérico	Indústrias de cosméticos como um agente de bronzeamento	Jouve et al., 2018; Kaskow et al., 2018
Ciclização	Carbonato de glicerol, acetais cíclicos e epiclorldrina	Agente umectante para argilas cosméticas ou em medicamentos	Adam et al., 2012; Dibenedetto et al., 2011

2.2.1.1. Eterificação

A eterificação do glicerol produz compostos de menor polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade. Isto faz com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações, que abrangem desde aditivos para combustíveis até cosméticos (Mota et al., 2009; Salehpour and Dube, 2011). A Figura 6 mostra três diferentes reações de eterificação resultando em éteres de glicerol, e ainda, quando combina-se duas ou mais moléculas de glicerol, na oligomerização, resultando na produção de poligliceróis (Barros et al., 2017).

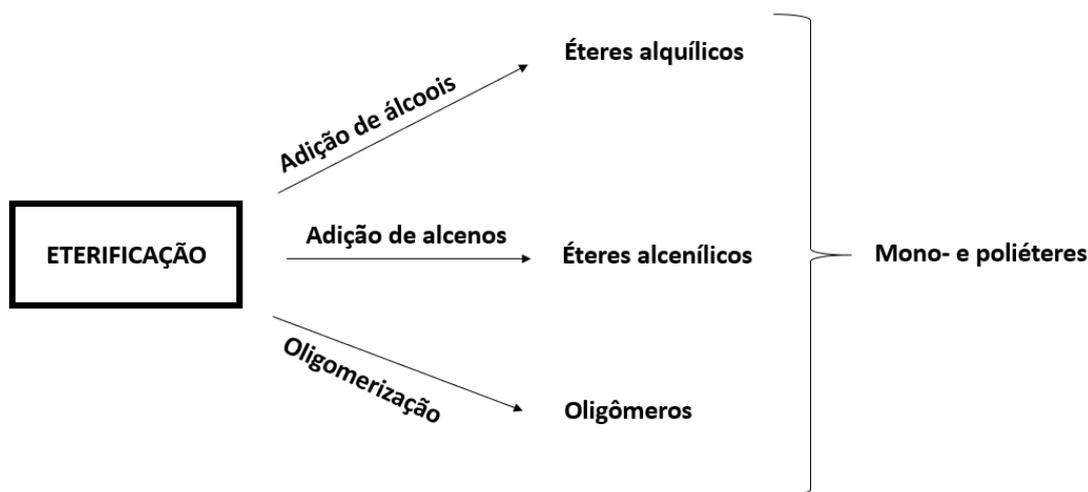


Figura 6 – As três diferentes vias da reação de eterificação de glicerol (Fonte: Autoria própria)

2.2.1.1.a. Eterificação com álcoois

A reação de eterificação é a mais promissora dentre as possíveis vias de transformação de glicerol, porque gera compostos oxigenados que podem ser adicionados diretamente aos combustíveis. Nesse contexto, Ferreira et al. (2014) afirma que a eterificação do glicerol com álcoois primários e secundários – tais como: metanol, etanol, butanol e terc-butanol – é a via mais importante em termos de aplicação industrial de combustíveis.

A eterificação do glicerol com a adição de álcoois é realizada na presença de catalisadores heterogêneos ácidos, que podem seletivamente gerar mono-etil éteres de glicerol

(MEGs) e derivados di e tri substituídos (DEGs e TEGs, respectivamente). Os MEGs são compostos que geram intermediários para a produção de uma grande variedade de químicos, como os dioxolanos ou dioxanos, que são excelentes aditivos para misturas oxigenadas, sendo compatíveis com o combustível diesel (Pariente and Tanchoux, 2009; Yuan et al., 2011). Os DEGs e TEGs também podem ser usados como potenciais aditivos de oxigenados ao diesel para melhorar as propriedades de fluxo a frio do combustível e também auxiliar na redução das emissões de particulados, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e aldeídos não regulamentado (Yadav et al., 2017). A obtenção seletiva à MEGs, DEGs ou TEGs está relacionada às condições reacionais utilizadas, tais como: temperatura, tempo de reação, razão molar álcool/glicerol, quantidade e características do catalisador (Melero et al., 2012).

O metanol, apesar de mundialmente ser encontrado e recuperado mais facilmente do que o etanol, é tóxico e, portanto, prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. Além disso, pode ser sintetizado a partir de gás natural e biomassa através de uma reação de oxidação, processo que representa um suprimento potencialmente inesgotável de matéria-prima para a produção de metanol. No entanto, atualmente, a produção de metanol a partir de biomassa é um processo de custo elevado, e, portanto, são economicamente inviáveis os métodos sustentáveis de sua produção (Demirbas, 2008; Ferreira et al., 2014).

A maioria dos estudos de eterificação de glicerol com adição de álcoois é feita com terc-butanol. A reação de eterificação do glicerol com n-butanol é uma das possibilidades existentes, porém que tem sido pouco relatada na literatura atual, pelo fato dessa reação ser muito mais difícil de se promover, devido ao álcool linear ser menos ativado em comparação com a utilização do terc-butanol ramificado.

O uso do terc-butanol evita a necessidade do uso de solventes capazes de dissolver glicerol e minimiza os fenômenos de limitação de transferência de massa relacionados ao processo. No entanto, a água formada em seu uso como reagente costuma ter um efeito inibidor

na terc-butilação do glicerol, diminuindo a seletividade para os éteres derivados di e tri substituídos (Simone et al., 2016).

Srinivas et al. (2016) realizaram a eterificação do glicerol com a adição de terc-butanol e ácido tungstofosfórico substituído com céσιο suportado em óxido de estanho como catalisador, em uma autoclave PARR de 100 ml com o uso de pressão autógena. As condições dos ensaios experimentais foram de temperaturas de 80-110 °C, quantidade de catalisador entre 1,5 e 3,5 % (em peso), razão molar glicerol/terc-butanol de 1/6 a 1/15 e tempo de reação de 8 horas. A conversão máxima encontrada foi de 85% e seletividades de: 72, 23 e 5 %, para os éteres mono, di e tri substituídos, respectivamente (razão molar glicerol/ terc-butanol 1/12, peso do catalisador de 0,5 g e temperatura da reação de 100 °C).

A eterificação do glicerol com a adição de terc-butanol também foi realizada por Simone et al. (2016), utilizando como catalisadores zeólitas MFI. Os testes catalíticos foram realizados em autoclave de aço inoxidável revestida em Teflon, em 120 °C, com 5% em peso de catalisador, razão molar terc-butanol/glicerol de 4/1 e 12 horas de reação. A conversão máxima alcançada foi de 83% e seletividades de 50,8% para os éteres mono substituídos e 49,2% para os éteres di + tri substituídos. Os autores não relataram a ocorrência de subprodutos.

Experimentos de eterificação do glicerol com a adição de terc-butanol foram, ainda, realizados em uma autoclave agitada de aço inoxidável (150 mL) equipada com controlador de temperatura e uso de zeólitas modificadas (mordenita, beta e ZSM-5) por González et al. (2013). Tipicamente, a composição da mistura de reação era: 20 g de glicerol, razão molar de glicerol / terc-butanol de 0,25 e quantidade de catalisador de 5% em peso (referindo-se à massa de glicerol) e temperatura da reação de 75 °C. As amostras eram geralmente coletadas às 1, 3, 6 e 24 horas de reação. Assim, a zeólita beta fluorada produziu a melhor conversão (75%) e seletividade para os éteres di substituídos (37%) com a formação de éteres tri substituídos em pequenas quantidades e após 24 horas de reação.

O etanol também tem sido amplamente estudado nas eterificações de glicerol com álcoois, pelo fato de ser um reagente que pode ser utilizado como aditivo oxigenado na gasolina, uma vez que reduz significativamente as emissões de CO₂ e aumenta a eficiência térmica dos motores de automóveis. O etanol pode ser produzido biologicamente a partir de fermentação e hidrólise de derivados de energia renovável como raiz de beterraba, milho, trigo, cana de açúcar e palha (Ferreira et al., 2014). O esquema da eterificação de glicerol com a adição de etanol é mostrado na Figura 7.

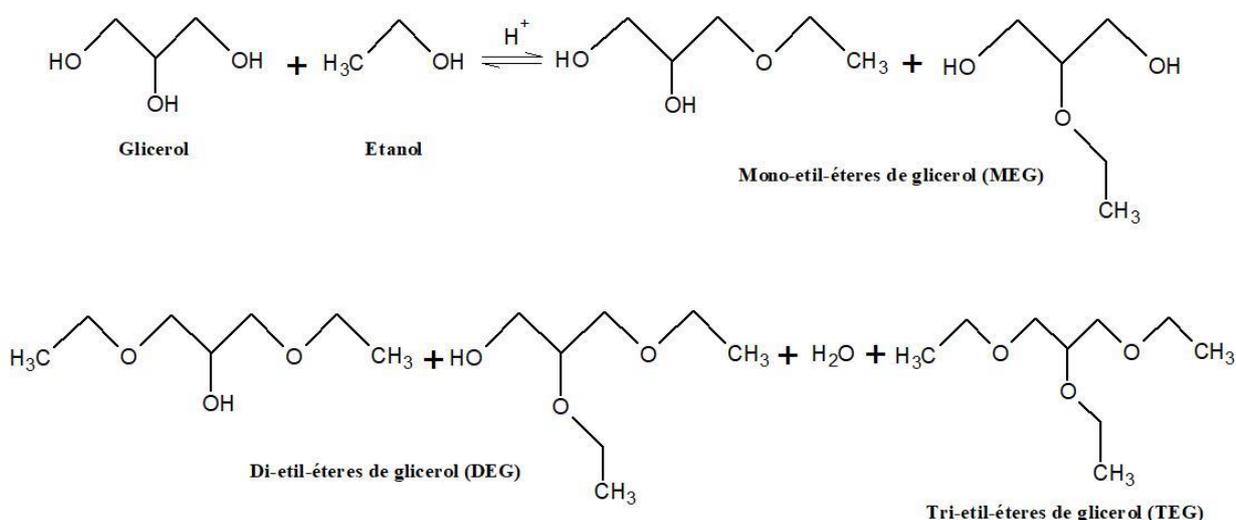


Figura 7 – Reação de eterificação de glicerol com a adição de etanol (Adaptada de Veiga et al., 2017)

Pariente and Tanchoux (2009) analisaram o desempenho de diferentes tipos de catalisadores heterogêneos ácidos, incluindo resinas sulfônicas, zeólitas e sílicas modificadas para a síntese de monoéteres na eterificação de glicerol com etanol. Os ensaios experimentais foram realizados em um reator de aço inoxidável de 100 mL em temperaturas variando de 100 a 200°C, razão molar 9:1 etanol/glicerol, sob pressão autogênica e massa de 0,3 g de catalisador. Os melhores resultados foram encontrados com o uso de resinas da família Amberlyst, nas quais

os monoetiléteres foram produzidos seletivamente até uma conversão de glicerol de 40% a 200 °C.

Yuan et al. (2011) investigaram a eterificação do glicerol com etanol com o uso de catalisadores ácidos, como zeólitas H-ZSM5 e H-β, ácido tungstofosfórico (HPW), FeCl₃, AlCl₃ e H₂SO₄. A reação catalítica foi realizada em autoclave de aço inoxidável de 50 mL, purgada e protegida com N₂, 5,0 g de glicerol por 15,0 g de etanol, massa de 1,0 g de catalisador e em temperaturas variando de 80 a 160 K. Os autores concluíram que os catalisadores de HPW e os suportados por SiO₂ exibiram a maior atividade entre os catalisadores testados. Eles apresentaram uma conversão de 97,1% de glicerol e seletividade de MEG, DEG e TEG de 61,9, 28,1 e 10,0%, respectivamente. Os resultados também indicaram que a seletividade do MEG diminuiu com o aumento da conversão de glicerol, enquanto a seletividade para TEG e DEG aumentou.

Melero et al. (2012) estudaram o desempenho de sílicas mesoestruturadas funcionalizadas com ácido para produzir éteres etílicos de glicerol usando etanol. As corridas experimentais foram desenvolvidas em autoclave de aço inoxidável de 50 mL, agitada, sob pressão autógena, razão molar etanol/glicerol variando de 5:1 a 15:1, faixa de temperatura de 160 a 200 °C e 5-25% em peso de catalisador. Sob as condições de reação de 200 °C, razão molar etanol/glicerol 15:1 e quantidade de catalisador de 19% em peso, 74% de conversão de glicerol e 42% de rendimento em éteres foram alcançados após 4 h de reação, embora tenha sido observada uma presença significativa de subprodutos de glicerol.

Veiga et al. (2017) avaliaram o desempenho catalítico das zeólitas USY, HZSM-5 e H-β na eterificação do glicerol com terc-butanol e etanol. Utilizou-se um reator PARR sob tratamento com fluxo de N₂. Quando o etanol foi utilizado, foram realizados testes em 200 °C, na razão molar etanol/glicerol de 9:1, tempo de reação de 6 h e 3,5% em peso da concentração de catalisador. Entre os catalisadores, as zeólitas H-Beta e USY-650-L-2 apresentaram os

melhores resultados para conversão de glicerol atingindo 81% usando etanol, com seletividade de éteres mono, di e tri substituídos de 73%, 25% e 2%, respectivamente.

Nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2018a; Lemos et al., 2017) investigou a eterificação do glicerol com etanol em reator contínuo e com um tempo de residência em torno de 60 s. No trabalho desenvolvido à pressão atmosférica (Lemos et al., 2017), com temperaturas variando de 160 a 210 °C, razão molar etanol/glicerol de 4:1 a 16:1 e Amberlyst 15 de 0 a 0,80 g, os valores ótimos para conversão e rendimento de glicerol para éteres foram 91% e 13%, respectivamente. No entanto, à pressão atmosférica, a mistura de reação está em duas fases. Então, a fim de descobrir as condições de pressão onde a mistura de reação estará em uma única fase, nosso grupo de pesquisa estudou o equilíbrio líquido de glicerol + vapor de etanol (Lemos et al., 2018b). Eles relataram que, para o estudo da reação de eterificação do glicerol em uma única fase e temperaturas de até 250 °C, o equilíbrio líquido-vapor foi encontrado a pressões acima de 6,5 MPa. Então, na posse desses resultados, nosso grupo de pesquisa realizou um novo estudo com pressão fixa de 8,5 MPa (Lemos et al., 2018a). Neste trabalho, eles mantiveram a variação da quantidade de Amberlyst e da razão molar etanol/glicerol conforme descrito acima (Lemos et al., 2017), mas as temperaturas variaram de 180 a 250 °C. Os valores ótimos foram 97% da conversão de glicerol (a 268 °C, etanol/razão molar de glicerol de 24,20/1 e 0,76 g de catalisador) e 56% de rendimento de éteres (a 238 °C, razão molar etanol/glicerol de 16/1 e 0,61 g de catalisador). Com base nesses resultados, observou-se que a pressão causou uma melhora significativa na conversão de glicerol e no rendimento em éteres.

2.2.1.1.b. Eterificação a gliceróis de cadeia curta (oligomerização)

A eterificação do glicerol em oligômeros ou poligliceróis (PGs), em que o glicerol reage consigo mesmo, vem ganhando mais importância atualmente. Esse interesse está associado ao fato de oferecerem a possibilidade de controlar seu equilíbrio hidrofílico-lipofílico

(EHL) que é importante para a formação de emulsões mais estáveis e, portanto, amplia as possíveis aplicações dos poligliceróis (Sivaiah et al., 2012).

A eterificação do glicerol envolve a condensação de duas moléculas de glicerol que produzem o oligômero mais simples, ou seja, o diglicerol (DIG) com isômeros lineares, ramificados ou cíclicos, dependendo se a condensação ocorre entre hidroxilas primárias ou secundárias ou se está envolvida uma condensação intermolecular (Figura 8). Em seguida, a reação de condensação prossegue, produzindo oligômeros tri- (TRIG), tetra (TETRAG) e superiores (Figura 9) (Ruppert et al., 2008; Sivaiah et al., 2012).

A oligomerização catalítica de gliceróis tem sua conversão favorecida tanto pela elevação da basicidade quanto pela presença da acidez de Lewis no mecanismo. Em resumo, a eterificação a poligliceróis necessita de um mecanismo ácido-base para sua ocorrência (Guerrero-Urbaneja et al., 2014; Pérez-Barrado et al., 2015; Ruppert et al., 2008).

No estudo da reação de oligomerização do glicerol utilizando catalisadores básicos, Ruppert et al. (2008) observaram que o mecanismo de eterificação de glicerol a poligliceróis, catalisada apenas por bases, não ocorre sem a presença de ácidos de Lewis. Isso se deve a ativação de um grupo hidroxil pelos ácidos de Lewis que é um grupo de saída e necessita ocorrer no mecanismo básico da reação. E então, o equilíbrio adequado entre os ácidos de Lewis e os sítios básicos contribuem para uma atividade muito elevada na eterificação seletiva do glicerol em direção ao di- e triglicerol.

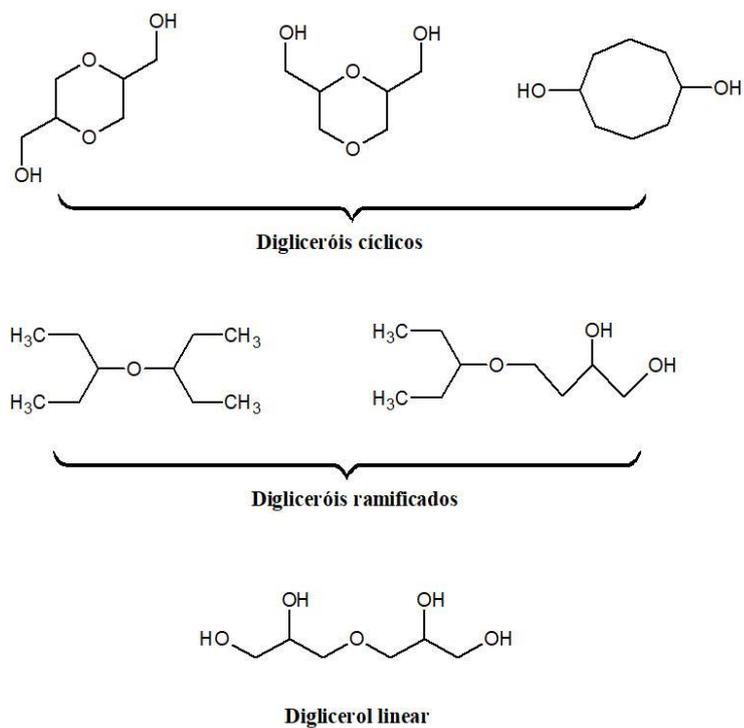


Figura 8 - Isômeros lineares, ramificados ou cíclicos do diglicerol formados durante a esterificação do glicerol (Adaptada de Sivaiah et al., 2012)

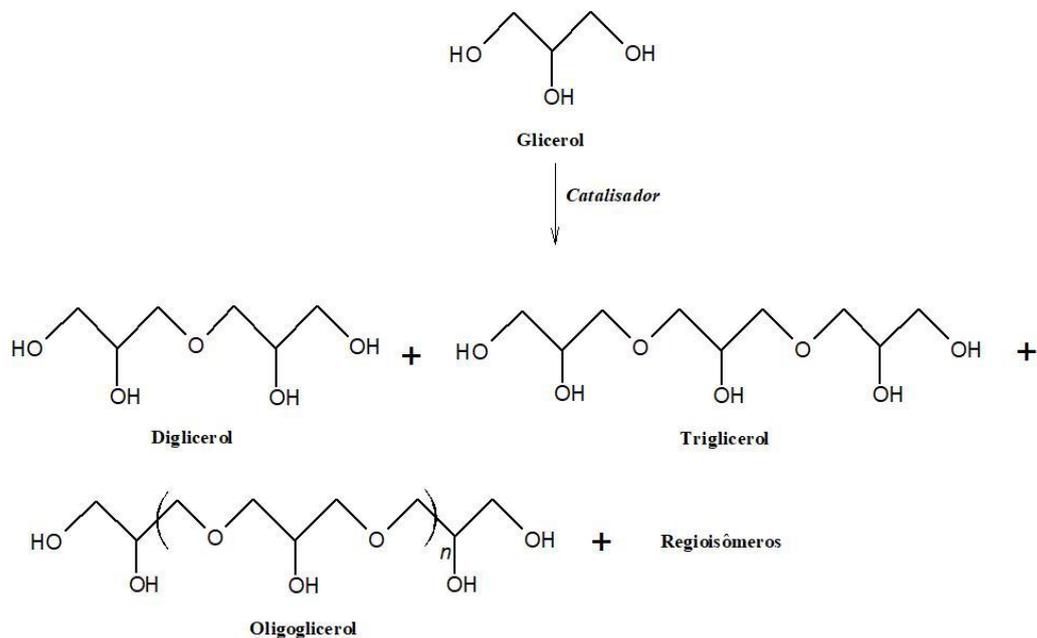


Figura 9 – Oligomerização catalítica de glicerol a poligliceróis (Adaptada de Sivaiah et al., 2012)

Diversos são os estudos com a esterificação de glicerol a poligliceróis e, entre eles, tem-se o de Guerrero-Urbaneja et al.(2014). Os autores investigaram o uso de óxidos mistos de

MgFe, derivados de hidrotalcitas com razão molar de Mg/Fe variando de 1 a 4 na reação. A atividade catalítica foi avaliada a 220 °C entre 2 e 24 horas, em um reator de batelada de vidro de três gargalos, equipado com um condensador resfriado a água acoplado a um sistema Dean-Stark para remover a água formada. A atmosfera do reator foi mantida inerte por meio de um fluxo de N₂ de 15 mL/min. A conversão mais alta (41%) foi encontrada para o catalisador preparado com uma razão molar de Mg/Fe de 4, enquanto a seletividade total para digliceróis é alcançada apenas para o catalisador com uma razão molar de 1. Somente digliceróis e trigliceróis foram detectados após 24 horas de reação. Os autores observaram ainda que a diminuição da concentração de sítios ácidos e sítios básicos é inversamente proporcional a razão molar de Mg/Fe. Para Mg/Fe=2, por exemplo, a acidez é 728 μmol/g e a basicidade é 217 μmol/g, enquanto para Mg/Fe=3, a acidez é 653 μmol/g e a basicidade é 167 μmol/g. Além disso, quanto maior a razão molar Mg/Fe maior o valor da área BET (Mg/Fe=3; 256 m²/g), mas nenhuma amostra apresentou área maior do que o MgO.

Pérez-Barrado et al. (2015) estudaram a eterificação a poligliceróis com várias hidrotalcitas MgAl e hidrocalumitas CaAl, calcinadas em diferentes temperaturas. A reação foi realizada a 235 °C em um reator de vidro de 50 ml com três gargalos, sob atmosfera de N₂ na presença de 2% em peso de catalisador e 28 g de glicerol. Água e acroleína foram coletadas usando um sistema Dean – Stark. Os melhores resultados foram encontrados para a hidrocalumita CaAl calcinada a 450 °C: 60% de conversão de glicerol, seletividade de 44% para o diglicerol, 11% para o triglicerol e 45% para outros produtos e, um rendimento em éteres de 33%. As áreas superficiais específicas da BET foram menores para as hidrocalumitas calcinadas (3 a 22 m²/g) do que para as hidrotalcitas calcinadas (188 a 237 m²/g). A justificativa dos autores é de que a desidroxilação (perda de água) e a decomposição do ânion (perda de cloreto) é parcial nas hidrocalumitas em comparação com as hidrotalcitas. A maior basicidade foi encontrada nas amostras de hidrocalumita (0,72 a 1,02 mmol/g), o que pode ser interpretado

pela presença de CaO, que tem maior basicidade do que o MgO. E, a acidez das hidrocalcitas diminui com o aumento da temperatura de calcinação (450 °C, 0,27mmol/g; 800 °C, <0,10 mmol/g).

Sangkhum et al. (2019) usaram óxidos mistos ternários de Ca – Mg – Al derivados de hidrotalcitas como catalisadores para a reação de oligomerização do glicerol, com as seguintes quantidades de Ca: 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0% (em peso). A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de três gargalos (250 mL) equipado com um sistema Dean-Stark para coletar simultaneamente a água gerada como subproduto. Os ensaios ocorreram nas seguintes condições: temperatura de 220 °C por 24 h sob um fluxo de N₂ e 50 g de glicerol 3% de catalisador em peso (com base no peso de glicerol). O reator foi colocado em uma manta magnética com aquecimento e agitação. A maior seletividade de digliceróis de 78,3 % foi alcançada com uma conversão de glicerol de 40,4 % quando a reação foi realizada sobre o catalisador Ca-Mg-Al sintetizado com 7,5% em peso de Ca. O aumento da quantidade de Ca elevou consideravelmente a basicidade total. A amostra de 7,5% em peso de Ca-Mg-Al apresentou o maior número de sítios básicos (482 μmol/g), cerca de 1,8 vezes maior que a amostra de MgAl. Quanto à acidez, o aumento da quantidade de Ca provocou a diminuição da acidez total (2.5% Ca, acidez de 113 μmol/g; 7.5% Ca, acidez de 58 μmol/g). A área da superfície BET apresentou-se como inversamente proporcional a quantidade de Ca (2.5%Ca, área de 214 m²/g; 7.5% Ca, área de 113 m²/g).

2.2.1.1.c. Eterificação com alcenos

A eterificação de glicerol com adição de alcenos é catalisada por sítios ácidos e foi considerada por muito tempo o principal método de eterificação do principal subproduto de biodiesel. Nesse contexto, a reação ocorre predominantemente com a adição do reagente gasoso isobuteno ou isobutileno (IB). A Figura 10 apresenta o esquema da reação de eterificação de glicerol com isobuteno.

O isobutileno é produzido por craqueamento a vapor de frações de petróleo com alto ponto de ebulição ou mistura de hidrocarbonetos saturados, sendo considerado um excelente aditivo, com um grande potencial para a formulação de diesel e biodiesel. No entanto, seu uso é limitado pelo seu alto custo, sua baixa solubilidade em glicerol e a formação de dienos e poli-oligômeros que afetam a estabilidade do catalisador. Esses compostos podem levar à formação de depósitos indesejáveis durante a combustão no motor a diesel, portanto, eles devem ser removidos da mistura de éteres antes de serem utilizados como aditivos (Cannilla et al., 2015; Mota et al., 2009).

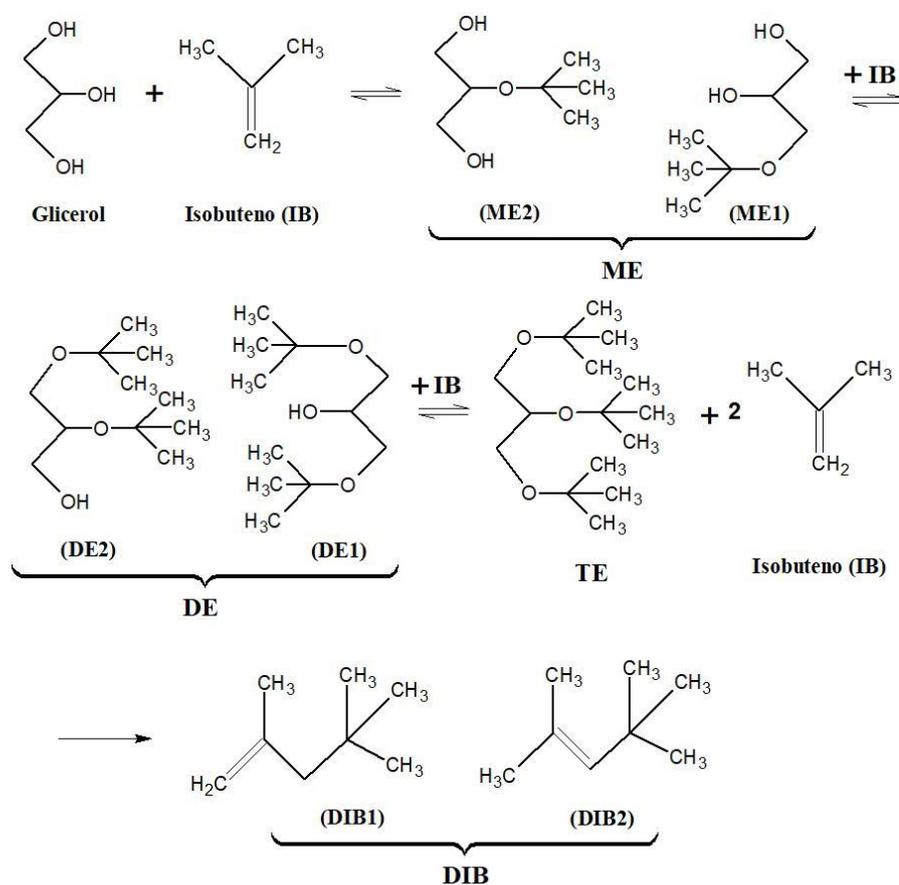


Figura 10 - Esquema da reação de eterificação de glicerol com isobuteno (Adaptada de Liu et al., 2019)

Ensaio de esterificação de glicerol com isobutileno foram realizadas por Melero et al. (2012) com a utilização de sílicas mesoestruturadas funcionalizadas com ácido sulfônico, em temperaturas variando de 60 a 90 °C em uma autoclave agitada em aço inoxidável (150 mL). O tempo de reação foi estabelecido entre 1-4 horas. Tipicamente, a composição da mistura de reação era: razão molar de glicerol/isobutileno variando de 2/1 a 4/1; e carga constante de catalisador de 5% em peso (referida massa de glicerol). Dentro da faixa estudada, verificou-se que as condições reacionais ideais foram: 75 °C e a razão molar glicerol/isobutileno de 4/1. Nessas condições de reação, conversões de glicerol de até 100% e seletividades combinadas em relação aos éteres de glicerol di e tri substituídos acima de 92% foram alcançadas após 4 h de reação sobre SBA-15 modificado com ácido arenosulfônico.

Lee et al. (2010) desenvolveram a esterificação de glicerol com a adição de isobuteno em autoclaves de aço inoxidável (80 ml cada). Em corridas típicas, as seguintes condições foram utilizadas: 11,50 g de glicerol, 0,86 g de catalisador seco (Amberlyst-15, ácido p-toluenossulfônico, ácido silicotungstico e grupos iônicos contendo líquido sulfônico), 28,2 g de isobutileno, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 20 horas. O catalisador mais ativo foi a resina Amberlyst-15. A seletividade alcançada pelos éteres mono, di e tri substituídos foi de 30%, 55% e 15%, respectivamente, com um valor de conversão de glicerol de 99%.

Lee et al. (2010) estudaram a esterificação de glicerol com isobuteno e zeólitas H β modificadas por vários cátions terras raras (La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ e Eu³⁺) em autoclave de aço inoxidável de 200 mL com agitação magnética. A mistura de reação consistiu em 0,4 mol de glicerol, 0,8-1,6 mol de isobutileno líquido e 0,37-2,94 g de catalisador (1 a 8% em peso, referente à massa de glicerol). A temperatura da reação foi mantida na faixa de 50-90 °C por 2 horas. Entre todas as zeólitas H β investigadas, a modificada com Nd³⁺ mostrou-se o mais ativo na conversão de glicerol. A conversão de glicerol de 92% e a seletividade em relação à soma

de éteres de glicerol di e tri substituídos de 73% foram alcançadas com a proporção em massa de 6% em peso de catalisador para glicerol a 70 °C.

2.3. Catalisadores usuais na eterificação de glicerol

Os estudos da eterificação catalítica de glicerol com a adição de solventes (álcoois ou alcenos) são, em sua maioria, realizadas com catalisadores heterogêneos ácidos. A eterificação a poligliceróis também é majoritariamente desenvolvida por catalisadores heterogêneos, porém por bases, com a presença obrigatória de ácidos de Lewis (mecanismo ácido-base). Na catálise heterogênea geralmente o catalisador está no estado sólido e os reagentes no estado líquido ou gasoso (Ruppert et al., 2008).

As vantagens potenciais da catálise heterogênea são, entre outras, fácil separação do meio reacional, reciclagem eficiente, minimização de vestígios de metal nos produtos e um controle aprimorado de manuseio e processo, que resultam em custos gerais mais baixos. Além disso, no caso da reação de eterificação do glicerol, catalisadores heterogêneos são ainda mais seletivos que os catalisadores homogêneos (Heitbaum et al., 2006; Ruppert et al., 2008).

2.3.1. Amberlyst 15

Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos já utilizados na eterificação de glicerol com a adição de alcenos e álcoois, destacam-se as resinas de troca iônica. Essas resinas podem ser amplamente definidas como matrizes insolúveis contendo íons capazes de realizar trocas com íons no meio circundante sem que ocorram alterações físicas importantes em sua estrutura. As resinas de troca iônica se diferenciam entre si pelas características físico-químicas, grupos de troca e constituição da matriz (Chakrabarti and Sharma, 1993; Gelosa et al., 2003).

Um dos tipos de resinas de troca iônica mais utilizadas na eterificação de glicerol em éteres com a adição de álcoois e alcenos e, também utilizada neste trabalho é a Amberlyst-15,

uma resina com macroporos reticulares (Figura 11). Essa resina apresenta alta concentração de sítios ácidos de Brønsted na superfície que contribuem para a atividade nas reações de esterificação. Entre as propriedades físicas e químicas dos diferentes catalisadores avaliados pela literatura (Chen et al., 2018; Liu et al., 2010; Pinto et al., 2016; Richter et al., 2013; Yu et al., 2004; Zhang et al., 2014), a Amberlyst 15 se destaca pela maior acidez (4,5 - 4,8 mmol/g) apesar da área superficial específica relativamente baixa (34 - 53 m²/g).

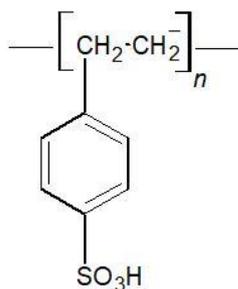


Figura 11 – Estrutura química da Amberlyst 15 (Adaptada de Pinto et al., 2016)

Além disso, existem outras características que tornam a resina Amberlyst 15 um catalisador muito promissor (Das et al., 2006; Miranda et al., 2018) como:

- Trata-se de um catalisador de preço acessível;
- Não apresenta periculosidade;
- Pode ser facilmente manipulada e removida dos meios reacionais por filtração simples;
- Quando recuperado apresenta uma variação mínima dos rendimentos dos produtos com uma reutilização consecutiva de três vezes;
- Apresenta excelente capacidade de permitir as etapas cineticamente relevantes entre adsorbatos próximos;
- Leva a um rápido aumento na conversão em função do tempo de reação atingindo um platô alto antes de outros catalisadores ácidos.

2.3.2. Zeólita Beta

Outro grupo de catalisadores heterogêneos ácidos amplamente utilizados na eterificação de glicerol, especialmente com a adição de álcoois, refere-se às zeólitas. Elas são aluminossilicatos naturais e/ou sintéticos caracterizados por uma estrutura cristalina microporosa (Manjunathan et al., 2015). As zeólitas desempenham um papel importante nas reações devido a sua porosidade única e as seguintes propriedades: acidez interna, alta área de superfície, capacidade de troca iônica, altas estabilidade térmica e hidrotérmica, além de seletividade de forma (Yang et al., 2021; Zagho et al., 2021).

A zeólita beta destaca-se na literatura entre as zeólitas utilizadas na eterificação de glicerol em éteres com a adição de etanol (Mravec et al., 2017; Pariente and Tanchoux, 2009; Pinto et al., 2016; Veiga et al., 2017; Yuan et al., 2011) e foi escolhida como um dos catalisadores usados neste trabalho. Sua estrutura resulta do crescimento de dois polimorfos, constituindo-se de microporos com anéis de doze membros (Figura 12) (Yang et al., 2021; Zagho et al., 2021). E algumas das vantajosas propriedades estruturais e químicas específicas que despertam o interesse em seu estudo na eterificação são (Palčić et al., 2020):

- É membro do grupo "Big Five" de zeólitas que dominam a maioria da produção comercial de zeólita para catálise;
- Apresenta elevada força ácida e área superficial;
- Possui ajustável capacidade de peneiramento molecular e troca iônica;
- Apresenta altas estabilidade térmica e hidrotérmica;
- Favorecem a obtenção de boa atividade catalítica às reações químicas.

Além das propriedades citadas, vale a pena destacar a importância da hidrofobicidade da Zeólita Beta nas reações de eterificação de glicerol com etanol. Veiga et al. (2018) estudaram a reação em reator batelada usando diversas zeólitas como

catalisadores. Nesse estudo, os autores concluíram que quanto maior a relação Si/Al, maior a hidrofobicidade do catalisador. Entre as zeólitas estudadas (Beta, ZSM-5, Y e USY), a Beta (Si/Al = 12,3) apresentou o maior índice de hidrofobicidade. Assim, a Zeólita Beta com relação Si/Al = 12,5 foi selecionada para o presente estudo, em busca de se obter uma boa interação entre os reagentes e a superfície do catalisador.

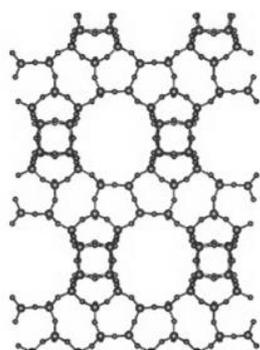


Figura 12 – Estrutura química da Zeólita Beta (Adaptada de Zagho et al., 2021)

2.4. Estado da arte

Durante o período de desenvolvimento deste trabalho não foram encontrados nos bancos de dados da literatura, estudos relacionados ao uso de reatores contínuos na reação de esterificação de glicerol com etanol sob pressões variadas, excetuando-se os do nosso próprio grupo de pesquisa. E, também não foram relatados trabalhos que avaliassem a necessidade da manutenção da mistura etanol/glicerol em apenas uma fase.

No primeiro trabalho do nosso grupo de pesquisa, Lemos et al., 2017 estudaram a reação em um reator contínuo à pressão atmosférica, com temperaturas variando entre 160 a 210 °C, razão molar etanol/glicerol entre 4:1 a 16:1, Amberlyst 15 de 0 a 0,80 g e tempo de residência de 60s. Os valores ótimos para conversão de glicerol e rendimento em éteres foram 91% e 13%, respectivamente. Em seguida, Lemos et al., 2018b desenvolveram um estudo do equilíbrio líquido-vapor glicerol + etanol, visando a determinação das condições de pressão

onde a mistura de reação estaria em uma única fase e relataram que em pressões abaixo de aproximadamente 6,5 MPa, o sistema está em duas fases e acima desta pressão a mistura de reação está em apenas uma fase.

E, por fim, para garantir que a mistura de reação estava então toda na mesma fase, Lemos et al., 2018a realizaram um estudo com uma pressão fixa de 8,5 MPa. Essas condições foram projetadas para aumentar o contato entre os reagentes (tempo de residência) e minimizar os problemas de transferência de massa entre o catalisador e os reagentes, uma vez que a pressão da reação afeta significativamente a cinética da reação. O trabalho foi realizado com pressão fixa de 8,5 MPa, tempo de residência em torno de 60 s, temperaturas variando de 180 a 250 °C, quantidade de Amberlyst 15 de 0 a 0,80 g e razão molar etanol/glicerol de 4:1 a 16:1 . Os valores ótimos foram 97% de conversão de glicerol e 56% de rendimento de éteres. Os resultados mostraram que a pressão causou uma melhora significativa no rendimento de éteres e na conversão de glicerol.

Dessa forma, como a pressão teve um forte efeito nos resultados obtidos anteriormente, decidimos avaliar melhor essa variável, investigando a necessidade de a reação ser realizada em uma única fase ou em altas pressões.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Reagentes e outras substâncias

Os reagentes utilizados na eterificação de glicerol com etanol em reator contínuo e pressões variadas foram glicerol e etanol (pureza de 99,5%) fornecidos pela Synth. O padrão analítico 1,4-butanodiol (pureza de 99%) utilizado na análise por cromatografia gasosa foi fornecido pela Sigma Aldrich.

3.2. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores ácidos sólidos utilizados neste trabalho foram a resina sulfônica macroporosa Amberlyst 15 e a Zeólita Beta. A Amberlyst 15 foi fornecida pela Dow Chemical Company e que antes dos ensaios catalíticos era seca a 110 °C por 1 hora. As propriedades físico-químicas de Amberlyst 15 relatadas pelo fornecedor são mostradas na Tabela 5.

A Zeólita Beta comercial (Si/Al =12,5, CP814E, Lote No. 2493-138) foi fornecida pela Zeolyst International. Antes das corridas experimentais, era calcinada sob fluxo de ar durante 6h a 500 °C (Klepáčová et al., 2007).

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da Amberlyst A15.

Acidez (mmol/g)	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)		Tamanho de poro (Å)	
		Meso	Micro	Meso	Micro
4.70	53	0.40	-	300	-

3.3. Caracterizações da Zeólita Beta

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

Para avaliar a cristalinidade da zeólita beta, a análise de DRX foi realizada no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Química da Universidade Federal de Uberlândia e em um difratômetro RIGAKO Miniflex II equipado com radiação Cu K α filtrada por níquel ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$). O catalisador foi macerado antes da análise e, em seguida, colocado em um suporte de alumínio que foi posicionado no difratômetro. A amostra finamente moída foi então digitalizada a uma velocidade de 2 $^\circ$ /min e um tempo de contagem de 3 segundos. O difratograma foi obtido em uma faixa de ângulos 2 θ de 0 $^\circ$ a 50 $^\circ$, ao passo de 0,05 $^\circ$.

3.3.2. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a estabilidade térmica da zeólita beta. A caracterização foi desenvolvida no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia., utilizando-se o equipamento TGA-50 da SHIMADZU que compreendia um forno de temperatura programável. Aproximadamente 15 mg da amostra foi devidamente alocada no equipamento e a temperatura ambiente elevada para 800 $^\circ\text{C}$ (rampa de temperatura de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$) sob fluxo de hélio (50 mL/min).

3.3.3. Adsorção de nitrogênio

A área específica e o volume dos poros da zeólita beta foram determinados por análise de fisissorção de nitrogênio (Messer, > 99,99% de pureza) a 77 K e pressões de $1,2 \times 10^{-3}$ até 0,092 MPa. O equipamento Micromeritics ASAP 2000, alocado no Laboratório de Adsorção e Troca iônica da Universidade Estadual de Maringá, foi usado na análise. Antes das medições, a amostra foi desgaseificada em $1,3 \times 10^{-4}$ MPa e 250 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de

10 °C/min por 10 h. A área específica foi determinada utilizando a equação de BET (Brunauer et al., 1938) e o volume de poro foi calculado usando adsorção de ponto único a $P/P_0 = 1$.

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

A acidez do catalisador foi determinada no Laboratório de Adsorção e Troca iônica da Universidade Estadual de Maringá, empregando-se a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada. As análises foram realizadas no instrumento Micromeritics Autochem II modelo 2920. Primeiramente, a amostra de zeólita beta foi ativada a 300 °C por 2h com 50 mL/min de He. A adsorção de NH₃ foi realizada por 30 min a 100 °C, com 30mL/min (10% de amônia em hélio). A seguir, a amônia fisissorvida foi removida durante 1h sob fluxo de 50 mL/min de hélio a 100 °C. E, por fim, a dessorção da amônia quimissorvida foi feita até 750 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4. Procedimento reacional da eterificação de glicerol com etanol em reator contínuo e pressões variadas

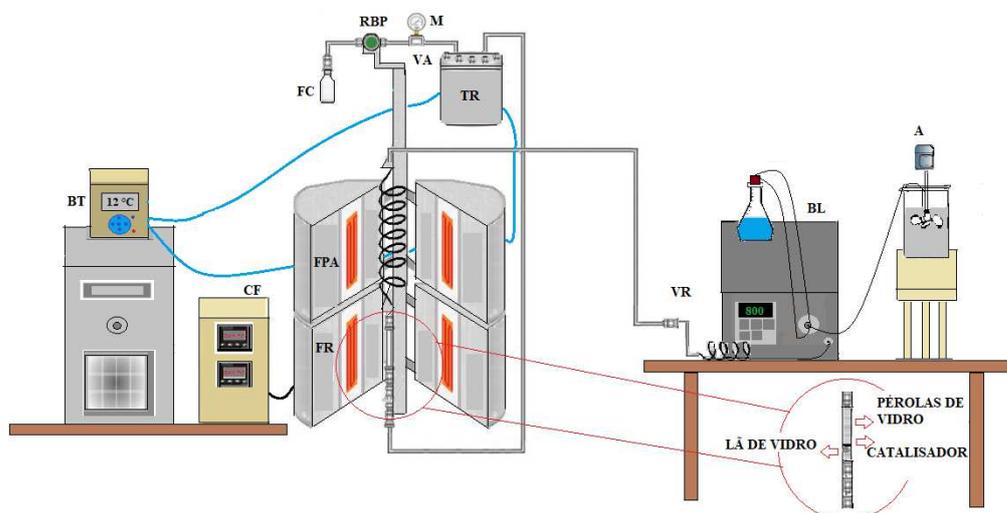


Figura 13 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para as reações de eterificação de glicerol com adição de etanol. Em que: BT: Banho termostático; CF: Controlador de fornos; FR: Forno do reator; FPA: Forno da zona de pré-aquecimento; FC:

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; A: Agitador (Adaptada de Marinho et al., 2020).

As reações de eterificação de glicerol com etanol em reator contínuo e pressões variadas foram realizadas em um sistema de reator de fluxo pressurizado contínuo, previamente utilizado e detalhado em trabalhos recentes publicado pelo nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2018a; Lemos et al., 2017).

Uma corrida típica no aparato experimental consistia em misturar bem os reagentes e depois bombeá-los em um reator tubular de aço inoxidável 316 (ID: 6,8 mm, OD: 3/8 ”e comprimento: 30 cm) com uma bomba de líquido de alta pressão (Lab Alliance série III) ajustado para uma taxa de vazão constante de 0,40 mL/min. O reator era preenchido com a massa de catalisador (Amberlyst 15 ou Zeólita Beta) variando de 0 até 0,95 g e utilizando lâ de vidro como suporte. O tempo de residência era calculado como o tempo em que a solução ficava efetivamente em contato com o catalisador, variando de 22,5 a 120 segundos de acordo com a quantidade de catalisador acomodada no leito fixo.

Após o preenchimento do sistema com os reagentes, na razão molar determinada, o regulador de pressão era fechado na posição desejada e era iniciado o processo de aquecimento dos fornos, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O monitoramento da temperatura era realizado com o auxílio de termopares, com precisão de ± 2 °C, conectados aos reatores.

Finalmente, eram coletados 10 mL de amostras quando as temperaturas eram estabilizadas nas condições desejadas e depois de esperar pelo menos duas vezes o tempo necessário para encher todo o sistema do reator. Um diagrama esquemático do aparato experimental usado para a síntese de éteres é ilustrado na Figura 13 (Lemos et al., 2018c; Lemos et al., 2017).

3.5. Metodologia analítica da eterificação com etanol em alta pressão e reator contínuo

Os produtos desejados gerados na eterificação de glicerol com etanol (MEGs, DEGs e TEGs) em reator contínuo e pressões variadas, o glicerol não reagido e o glicerol presente na mistura inicial de reagentes foram analisados e quantificados por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu-2014) usando uma coluna capilar Varian CP-WAX 52 CB (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) e um detector de ionização de chama de acordo com a metodologia de Melero et al. (2012), previamente utilizado e detalhado em trabalhos recentes publicado pelo nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2018c; Lemos et al., 2017).

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/s;
- 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 de 1,4-butanodiol foi utilizado para construção das curvas de calibração com o padrão de monoetilglicerol comercial (MEG) e com o glicerol. As Figuras 14 e 15 apresentam os cromatogramas característicos utilizados para a construção dessas curvas e os tempos de retenção dos compostos. No caso do dietilglicerol (DEG) e trietilglicerol (TEG), que não estão disponíveis comercialmente, fatores de resposta foram extrapolados do MEG, assumindo comportamento semelhante.

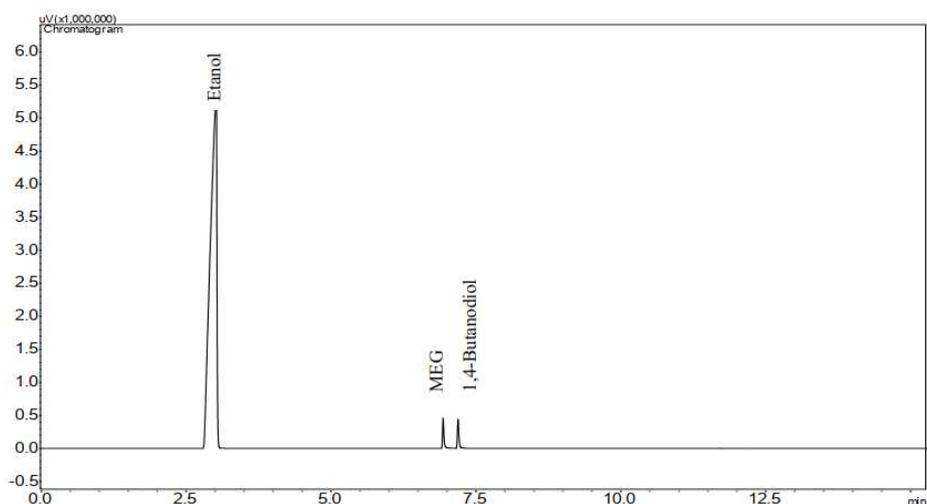


Figura 14 - Cromatograma característico da curva de calibração de MEG (Adaptada de Lemos, 2018c) .

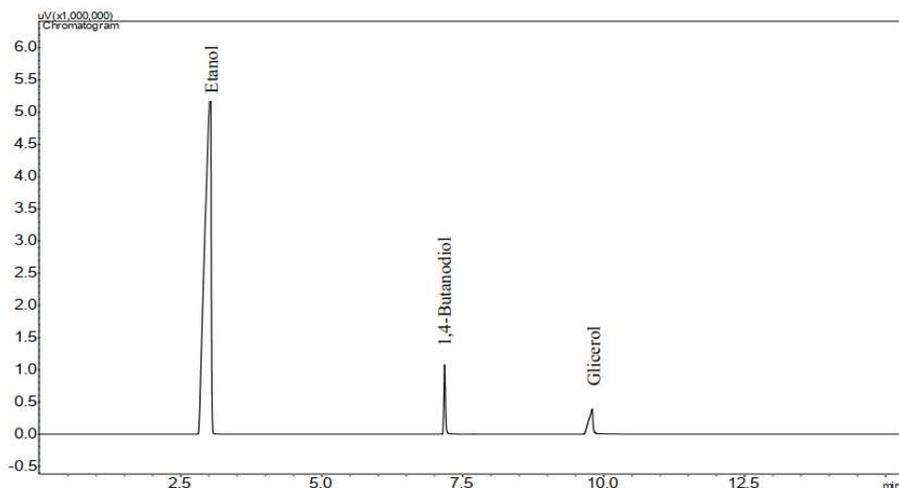


Figura 15 - Cromatograma característico da curva de calibração de glicerol (Adaptada de Lemos, 2018c).

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 1 e 2 referem-se as curvas de calibração de glicerol e MEG, respectivamente. Nas quais:

$$y_1 = 0,5984x_1 - 0,0388 \quad R_1^2 = 0,9997 \quad (1)$$

$$y_2 = 0,7481x_2 - 0,0172 \quad R_2^2 = 0,9995 \quad (2)$$

- 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;

Dessa forma, a partir dos fatores de resposta das Equações 1 e 2 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 3:

$$n = \frac{\text{Massa quantificada do composto}}{\text{Massa molecular}} \quad (3)$$

Os tempos de retenção então foram: 5,9 min para o DEG, 6,1 min para o TEG, 6,9 min para o MEG e 9,6 minutos para o glicerol.

A conversão de glicerol (c), a seletividade dos éteres (S) e o rendimento (R) foram calculados usando as seguintes equações:

$$C = \frac{\text{Número de mols de glicerol convertido}}{\text{Número de mols de glicerol inicial}} \times 100 \quad (4)$$

$$S = \frac{\text{Número de mols de MEG ou DEG ou TEG}}{\text{Número de mols de MEG+DEG+TEG}} \times 100 \quad (5)$$

$$R = \frac{\text{Número de mols de MEG+DEG+TEG}}{\text{Número de mols de glicerol inicial}} \times 100 \quad (6)$$

3.6. Análise estatística utilizando planejamento de experimentos

Planejamentos de experimentos foram empregados para determinar os efeitos principais, os efeitos de interação e os efeitos quadráticos das seguintes variáveis operacionais: temperatura (T), razão molar etanol/glicerol (RM), quantidade de catalisador (QC) e pressão (P) na conversão de glicerol e rendimento em éteres. Dois planejamentos compostos centrais (PCC) compostos por quatro fatores, totalizando 28 experimentos (incluindo 4 repetições no ponto central) juntamente com o método da superfície de resposta, foram utilizados para determinar as condições ideais de reação de cada resposta com cada catalisador usado. Foram utilizados cinco níveis para codificar essas variáveis: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$, como mostram as Tabelas 6 e 7, respectivamente e onde α é o ponto axial de 1,607 (ortogonal). A seleção dos níveis foi baseada nos resultados obtidos em testes preliminares e o ponto central foi repetido quatro vezes, a fim de observar a variabilidade dos resultados e avaliar o erro experimental.

A análise de variância (ANOVA) e a análise de regressão foram realizadas no software STATISTICA 12®, para avaliar a significância de cada termo nas equações ajustadas e estimar a qualidade do ajuste em cada caso, com um nível de confiança de 90% ($p > 0,10$).

Tabela 6 - Variáveis independentes e seus níveis para o planejamento composto central utilizado na eterificação de glicerol com etanol e Amberlyst 15.

Parâmetros	Níveis de codificação				
	-1.607	-1	0	+1	+1.607
T (°C)	180	201	235	269	290
RM	4:1	9:1	17:1	25:1	30:1
QC (g)	0	0,18	0,48	0,77	0,95
P (MPa)	0,7	2,5	5,5	8,5	10,3
Tempo de residência (s)	-	22,5	60,0	97,0	120,0

Tabela 7 - Variáveis independentes e seus níveis para o planejamento composto central utilizado na eterificação de glicerol com etanol e Zeólita Beta.

Parâmetros	Níveis de codificação				
	-1.607	-1	0	+1	+1.607
T (°C)	210	240	290	340	370
RM	4:1	9:1	17:1	25:1	30:1
QC (g)	0	0,18	0,48	0,77	0,95
P (MPa)	0,7	2,5	5,5	8,5	10,3

3.7. Otimização utilizando análise canônica

Tempo de residência (s)	-	22,5	60,0	97,0	120,0
-------------------------	---	------	------	------	-------

A análise de correlação canônica foi usada para encontrar as condições ideais de temperatura, razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão para a maximização de cada resposta (conversão de glicerol e rendimento em éteres). As funções de resposta na forma canônica foram desenvolvidas de acordo com o método descrito anteriormente em Rade et al. (2017) e podem ser expressos em termos de novas variáveis w_1, w_2, \dots, w_k , correspondentes aos eixos principais do sistema de contorno. A forma canônica em termos dessas variáveis pode ser vista na Equação 7. Neste trabalho, a otimização foi realizada utilizando o software Maple 17®.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (7)$$

3.8. Otimização de múltiplas respostas

Um estudo de otimização de múltiplas respostas também foi realizado usando a abordagem de desejabilidade de Derringer (Derringer and Suich, 1980) para maximizar simultaneamente a conversão de glicerol e o rendimento em éteres. A função de desejabilidade transforma primeiro cada resposta em uma função de desejabilidade individual sem dimensão (d_i) com valores de 0 a 1. O valor mais baixo de desejabilidade (0) representa uma resposta completamente indesejada e o valor mais alto (1) demonstra que o processo foi completamente otimizado. Então, a função de desejabilidade geral (D) é calculada como indicado na Equação 8 (Buratti et al., 2018; Ronix et al., 2017).

$$D = [d_1^{v_1} \times d_2^{v_2} \times \dots \times d_n^{v_n}]^{1/n}, 0 \leq v_i \leq 1 \quad (8)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n), \sum_{i=1}^n v_i = 1$$

na qual: d_i = desejabilidade individual da resposta Y_i ($i = 1, 2, \dots, n$); n = número de respostas e v_i = importância de cada resposta.

Neste trabalho, as respostas desejadas de conversão de glicerol e rendimento em éteres foram o objetivo-alvo e foi considerada a mesma importância para cada resposta para realizar a análise de otimização de múltiplas respostas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM O USO DE ETANOL E AMBERLYST 15 EM REATOR CONTÍNUO E PRESSÕES VARIADAS

4.1. Ensaio de atividade catalítica

4.1.1. Desenvolvimento da regressão múltipla e da superfície de resposta

Um número total de 28 corridas, incluindo quatro pontos centrais (usados para determinar o erro experimental), foram realizadas de acordo com a técnica de planejamento de experimentos do tipo planejamento composto central (PCC) para avaliar a influência das variáveis do processo (temperatura, razão molar etanol / glicerol, quantidade de catalisador e pressão) na conversão de glicerol e no rendimento em éteres. A Tabela 8 mostra as condições experimentais com suas respectivas respostas medidas.

A conversão de glicerol (C) obtida em diferentes condições experimentais variou de 0 a 93%, demonstrando grande sensibilidade às variáveis estudadas. Os resultados de forma geral e, principalmente os resultados dos pontos centrais demonstram a altíssima seletividade que a Amberlyst 15 apresenta. O maior rendimento em éteres (R = 67%) foi observado na corrida 26 (condição do ponto central), realizada a 235 °C, razão molar etanol/glicerol de 17:1, 0,48 g de catalisador e pressão de 5,5 MPa. Além disso, a conversão dos pontos centrais no glicerol (corridas 25, 26, 27 e 28) variou de 70% a 72%, com média de $71,25\% \pm 2\%$. Com relação ao rendimento em éteres, as mesmas corridas resultaram em respostas de 61% a 67% com uma média de $64,75\% \pm 6\%$.

Quando a razão molar etanol/glicerol, a quantidade de catalisador e a pressão são mantidas constantes e a temperatura é elevada, há um aumento na conversão de glicerol e na seletividade dos produtos DEG e TEG. Isso pode ser visto comparando, por exemplo, as corridas 1 e 9; 2 e 10; 3 e 11. Para a maioria dessas corridas destacadas, há também um aumento no rendimento em éteres e uma diminuição na seletividade do MEG com o aumento da

temperatura. O efeito da quantidade de catalisador pode ser observado ao comparar as corridas: 1 e 3; 2 e 4; 5 e 7; e várias outras, nas quais a quantidade de catalisador foi aumentada com as demais variáveis do processo mantidas constantes. Em todos os casos, um aumento na quantidade de catalisador promoveu a conversão de glicerol, o rendimento em éter e a seletividade para os produtos DEG e TEG.

Um aumento na pressão acarretou altas conversões e rendimentos em éteres à maioria das corridas experimentais (por exemplo: 1 e 2; 5 e 6; e 9 e 10), mas quase não influenciou na seletividade dos produtos desejados. Quanto ao aumento da razão molar etanol/glicerol, para a maioria das corridas, a elevação ocasionou a diminuição da conversão de glicerol e a elevação do rendimento em éteres. No entanto, essa variável quase não influenciou a seletividade dos produtos, como pode ser visto nas corridas: 3 e 7; 4 e 8; 9 e 13; e outras.

Por fim, também foi possível observar a influência do equilíbrio líquido-vapor de glicerol + etanol nos resultados de conversão. Lemos et al. (2018b) relataram que em temperaturas de até 250 °C, em pressões abaixo de 6,5 MPa, o sistema glicerol + etanol encontra-se em duas fases (líquido + vapor) e, acima dessa pressão, a mistura da reação está em apenas uma fase (líquida). Dessa forma, os resultados demonstraram que para a maioria das reações, quando o sistema se encontrava totalmente em fase líquida, os resultados de conversão obtidos foram maiores.

Tabela 8 - Condições experimentais estudadas na matriz do PCC e resultados obtidos.

Corrida	T (°C)	RM	QC(g)	P (MPa)	C (%)	R (%)	S (%)			Equilíbrio L + V*
							MEG	DEG	TEG	
1	201	9	0,18	2,5	21	13	95	3	2	V
2	201	9	0,18	8,5	25	18	93	3	3	L
3	201	9	0,77	2,5	53	36	89	6	5	V
4	201	9	0,77	8,5	56	36	88	6	6	L
5	201	25	0,18	2,5	9	5	95	2	2	V
6	201	25	0,18	8,5	17	19	94	3	3	L
7	201	25	0,77	2,5	44	49	88	6	6	V
8	201	25	0,77	8,5	49	41	89	6	6	L
9	269	9	0,18	2,5	41	20	89	6	5	V
10	269	9	0,18	8,5	64	26	77	13	10	L
11	269	9	0,77	2,5	93	30	55	26	19	V
12	269	9	0,77	8,5	83	34	71	16	13	L
13	269	25	0,18	2,5	31	25	89	6	5	V
14	269	25	0,18	8,5	69	50	89	6	5	L
15	269	25	0,77	2,5	93	32	48	31	22	V
16	269	25	0,77	8,5	89	51	62	20	18	L
17	180	17	0,48	5,5	15	11	95	3	2	L
18	290	17	0,48	5,5	69	43	74	14	12	V
19	235	4	0,48	5,5	71	29	82	10	8	L
20	235	30	0,48	5,5	67	56	77	12	11	L + V
21	235	17	0	5,5	0	0	0	0	0	L
22	235	17	0,95	5,5	81	66	67	18	15	L
23	235	17	0,48	0,7	35	34	82	11	7	V
24	235	17	0,48	10,3	80	56	67	18	15	L
25	235	17	0,48	5,5	70	66	67	18	15	L
26	235	17	0,48	5,5	72	67	70	16	14	L
27	235	17	0,48	5,5	72	61	71	15	13	L
28	235	17	0,48	5,5	71	65	73	14	13	L

*Fontes: Lemos et al., 2018c e Anexo A

A Tabela 9 mostra os resultados da análise dos modelos propostos utilizando a técnica de análise de variância (ANOVA).

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo e para os termos do modelo: (a) conversão de glicerol e (b) rendimento em éteres.

(a)

Fonte	Soma quadrados	Graus liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
Model	19636,00	27	-	-	-
T	6671,85	1	6671,854	72,082	< 1x10 ⁻⁶
R.M.	81,09	1	81,091	0,876	0,3663
Q.C.	8065,57	1	8065,570	87,140	< 1x10 ⁻⁶
P	917,02	1	917,022	9,907	0,0077
T ²	909,19	1	909,186	9,822	0,0079
R.M. ²	64,54	1	64,536	0,697	0,4187
Q.C. ²	1041,62	1	1041,622	11,253	0,0051
P ²	67,75	1	67,750	0,731	0,4077
T.R.M.	85,56	1	85,562	0,924	0,3538
T.Q.C.	33,06	1	33,063	0,357	0,5603
T.P	45,56	1	45,563	0,492	0,4952
R.M.Q.C.	14,06	1	14,063	0,151	0,7030
R.M.P	45,56	1	45,563	0,492	0,4952
Q.C.P	390,06	1	390,063	4,214	0,0607
Error	1203,26	13	92,559	-	-

(b)

Fonte	Soma quadrados	Graus liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
Model	10266,68	27	-	-	-
T	495,66	1	495,664	5,035	0,0428
R.M.	495,33	1	495,325	5,031	0,0429
Q.C.	2700,26	1	2700,256	27,431	0,0001
P	475,83	1	475,832	4,833	0,0466
T ²	1940,28	1	1940,278	19,710	0,0006
R.M. ²	489,60	1	489,600	4,973	0,0439
Q.C. ²	1264,71	1	1264,711	12,847	0,0033
P ²	345,63	1	345,631	3,511	0,0836
T.R.M.	85,56	1	85,563	0,869	0,3681
T.Q.C.	410,06	1	410,063	4,165	0,0620
T.P	115,56	1	115,563	1,173	0,2982
R.M.Q.C.	14,06	1	14,062	0,142	0,7115
R.M.P	76,56	1	76,563	0,777	0,3938
Q.C.P	76,56	1	76,563	0,777	0,3938
Error	1279,69	13	98,438	-	-

A análise de variância (ANOVA) foi aplicada para avaliar os fatores significativos e o ajuste do modelo. Considerando um intervalo de confiança de 90%, os parâmetros ou suas interações que apresentam $p \leq 0,10$ são significativos e a hipótese nula pode ser rejeitada. O menor valor-P representa que é mais significativo o efeito da variável correspondente no modelo de regressão.

De acordo com a Tabela 9, foi obtida uma boa correlação das equações para a conversão de glicerol e o rendimento em éteres com as variáveis independentes. Para a conversão de glicerol, os fatores significativos foram os termos lineares de temperatura, quantidade de catalisador e pressão; os termos quadráticos de temperatura e quantidade de catalisador; e a interação da quantidade de catalisador e pressão.

O rendimento em éteres apresentou maior quantidade de termos significativos: termos lineares e quadráticos de temperatura, razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão e interação da quantidade de catalisador e temperatura.

As equações empíricas (9) e (10) obtidas mostram a conversão de glicerol (C) e rendimento em éteres (R) expressos em fatores codificados após a eliminação dos parâmetros não significativos. Uma regressão múltipla foi desenvolvida para cada variável resposta.

$$C = 67,92 + 35,51X_1 + 39,04X_3 + 13,16X_4 - 16,51X_1^2 - 17,67X_3^2 - 9,88X_3X_4$$

$$r^2 = 0,92 \quad (9)$$

$$R = 62,01 + 9,68X_1 + 9,67X_2 + 22,59X_3 + 9,48X_4 - 24,12X_1^2 - 12,11X_2^2 - 19,47X_3^2$$

$$- 10,18X_4^2 - 10,13X_1X_3$$

$$r^2 = 0,84 \quad (10)$$

Em que as equações de decodificação usadas foram:

$$X_1 = \frac{T-235}{34} \quad (11)$$

$$X_2 = \frac{RM-17}{8} \quad (12)$$

$$X_3 = \frac{QC-0.48}{0.295} \quad (13)$$

$$X_4 = \frac{P-5,5}{3,0} \quad (14)$$

As equações (9) e (10) são estatisticamente consistentes e descrevem com precisão os dados experimentais, uma vez que 92% e 84% da variabilidade das respostas experimentais para a conversão de glicerol e rendimento em éteres, respectivamente, são explicadas pelo modelo ajustado.

A análise estatística (Equação 9) indicou que a quantidade de catalisador (QC) é o fator mais importante na conversão de glicerol com um efeito positivo. Isto significa que um aumento na quantidade de catalisador produz um aumento na conversão de glicerol. Uma quantidade maior de catalisador leva a um tempo de residência mais longo, o que aumenta o tempo de contato da Amberlyst 15 com os reagentes, levando a conversões mais altas de glicerol. Esse comportamento pode ser observado comparando-se as corridas experimentais 5 e 7, nas quais a quantidade de Amberlyst elevada de 0,18 para 0,77, aumentou a conversão de glicerol de 9 para 44%.

O segundo parâmetro mais significativo é a temperatura (T). Uma temperatura mais alta acelerou a conversão de glicerol e melhorou, na maioria dos experimentos, a seletividade para os produtos DEG e TEG. Ao se comparar as corridas 6 e 26, conforme a temperatura foi elevada de 201 °C para 235 °C, a conversão de glicerol aumentou significativamente de 17 para 72%. De acordo com a curva de equilíbrio da mistura glicerol + etanol (Lemos et al. 2018b), na

corrida 6 o sistema encontrava-se em fase de líquido comprimido e em fase de vapor superaquecido na corrida 14.

A pressão também foi um parâmetro significativo para a conversão de glicerol. Quando a mistura de reação foi pressurizada, houve uma diminuição nos problemas de transferência de massa e um conseqüente aumento no contato da Amberlyst 15 com os reagentes, o que favoreceu a conversão do glicerol (Lemos et al. 2018a). Nota-se, que nas corridas 13 e 14, o incremento de 2,5 MPa para 8,5 MPa na pressão, provocou um aumento na conversão de glicerol de 31 para 69%. A razão molar (RM) glicerol/etanol não apresentou efeito significativo para a conversão de glicerol. Por exemplo, comparando-se as corridas 11 e 15, a razão molar glicerol/etanol de 9:1 para 25:1, manteve a conversão de glicerol em 93%.

Os termos quadráticos de temperatura (T^2) e quantidade de catalisador (QC^2) também foram significativos na resposta e demonstram um comportamento não-linear do sistema. Assim, em algum momento, os resultados sugerem que o aumento desses parâmetros começará a ter um efeito negativo na conversão do glicerol devido ao seu processo de degradação e a problemas relacionados à transferência de massa. Então, tem-se que, para elevadas quantidades de catalisador, limitações quanto à transferência de massa começam a ocorrer e em temperaturas mais elevadas, muitos compostos indesejados começam a ser produzidos por reações paralelas. O perfil cromatográfico deste trabalho apresenta os seguintes compostos indesejados: acroleína, acetol, formaldeído, éter dietílico, 3(2H)-Furanona, dihidro-5-metil, trioxano e 1-diisopropilsililoxibutano. Por fim, a interação entre quantidade de catalisador e pressão (QC.P) apresentou efeito negativo nos resultados de conversão de glicerol.

A análise estatística da faixa experimental estudada da Equação (10) demonstra que o rendimento em éteres (R) é afetado pelos termos lineares de todos os parâmetros estudados e eles têm efeito positivo. O fator mais significativo é a quantidade de catalisador, seguida pela temperatura e razão molar etanol/glicerol que praticamente tiveram efeitos na mesma

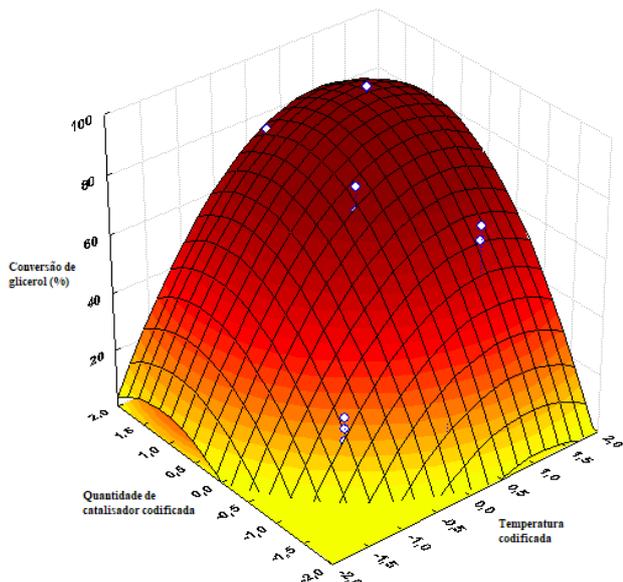
intensidade e, por fim pela pressão. Quanto à quantidade de catalisador, em grande parte dos ensaios experimentais, quantidades maiores de catalisador permitiram tempos maiores de residência e de contato da Amberlyst com o glicerol e o etanol, proporcionando rendimentos mais altos. Esse comportamento pode ser observado comparando-se as corridas experimentais 5 e 7, nas quais a quantidade de Amberlyst 15 elevada de 0,18 para 0,77, aumentou o rendimento de 5 para 49%. Em boa parte das corridas experimentais, constatou-se que em temperaturas mais altas, rendimentos maiores foram alcançados. Na comparação das corridas 6 e 14, por exemplo, a temperatura foi elevada de 201 °C para 269 °C e o rendimento em éteres aumentou de 19 para 50%. Para a razão molar etanol/glicerol, observou-se que o excesso do álcool fornece um melhor contato entre os reagentes em muitas corridas experimentais. Um exemplo desse comportamento pode ser observado nos pontos experimentais 10 e 14, nos quais o incremento da razão molar etanol/glicerol de 9 para 25:1, ocasionou um aumento de 26 para 50% no rendimento. Finalmente, o último termo linear significativo é a pressão. Na maioria das reações, o aumento da pressão (P) ocasionou um aumento no rendimento em éteres. Isso se deve ao fato de que a pressão atuou minimizando os problemas de transferência de massa existentes e, conseqüentemente, aumentando o contato do catalisador com os reagentes, o que favoreceu o rendimento em éteres. Em experimentos, tais como as corridas 13 e 14, o incremento de 2,5 MPa para 8,5 MPa na pressão, provocou um aumento rendimento de 25 para 50%.

Além disso, os efeitos quadráticos da temperatura, quantidade de catalisador, razão molar e pressão têm influência significativa e negativa no rendimento em éteres e indicam um comportamento não-linear do processo. Conforme explicado anteriormente, em certo momento, maiores quantidades de catalisador podem levar a problemas relacionados à transferência de massa, limitando a conversão de glicerol. As corridas 25 e 22, respectivamente, são um dos exemplos desse comportamento. A elevação da quantidade de catalisador de 0,55 para 0,95 g e mantendo-se a mistura etanol/glicerol em fase de vapor superaquecido, o rendimento não sofreu

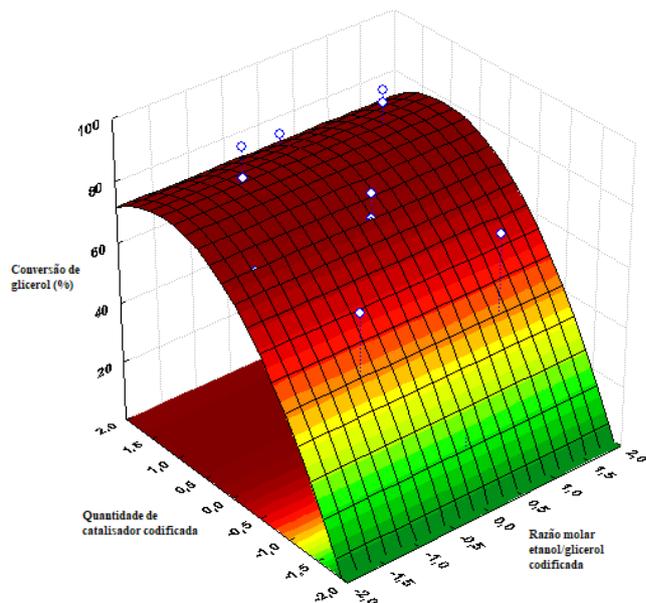
variação, permanecendo em 66%. Além disso, em temperaturas mais altas, muitos compostos indesejáveis são produzidos por reações paralelas, tal como ocorre nas reações 7 e 15, em que o incremento da temperatura de 201 °C para 269 °C, mantendo-se as reações em fase gasosa, ocasionou uma diminuição de 49 para 32% no rendimento. Com o uso de razões molares etanol/glicerol mais altas pode-se observar um efeito semelhante. Isso ocorre porque uma grande quantidade de etanol é convertida em compostos apolares que possuem baixa solubilidade em glicerol e diminuem a taxa de eterificação (Mravec et al., 2017). As corridas 1 e 5, em que o sistema se encontrava em fase gasosa, é um exemplo desse comportamento. Ao elevar a razão molar de 9 para 25:1, o rendimento ocorreu uma diminuição de 13 para 5%. O aumento da pressão para 8,5 MPa, em alguns casos, não ocasionou variação no rendimento, como pode-se observar nas corridas 1 e 2 e, 3 e 4. Por fim, as interações entre temperatura e quantidade de catalisador (T.QC) também apresentaram efeito negativo nos resultados de rendimento em éteres.

A sensibilidade da conversão de glicerol e rendimento em éteres em relação à variação de variáveis independentes, como discutido, são mostradas nas Figuras 16 e 17. Nas superfícies de resposta é possível observar os efeitos positivos dos termos lineares e o comportamento convexo dos termos quadráticos previstos pelas Equações 9 e 10.

(a)



(b)



(c)

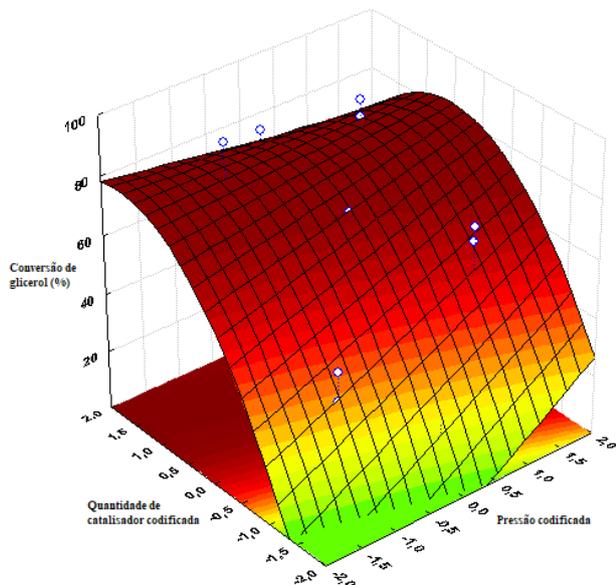
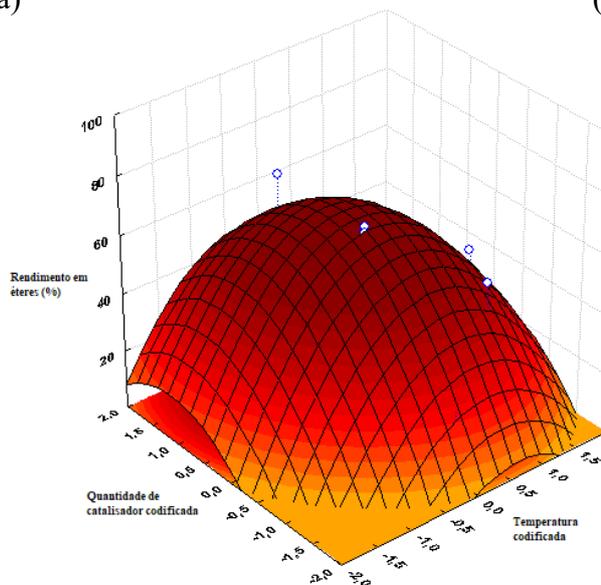
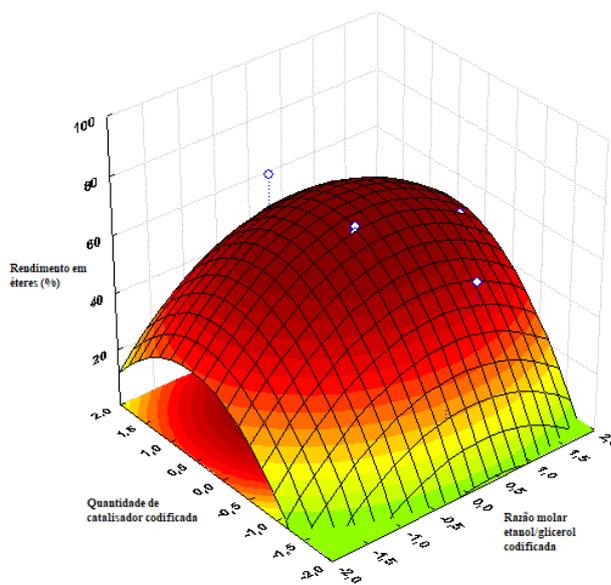


Figura 16 - Superfície de resposta para a conversão prevista de glicerol em: (a) quantidade de catalisador e temperatura; (b) quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol e (c) quantidade de catalisador e pressão.

(a)



(b)



(c)

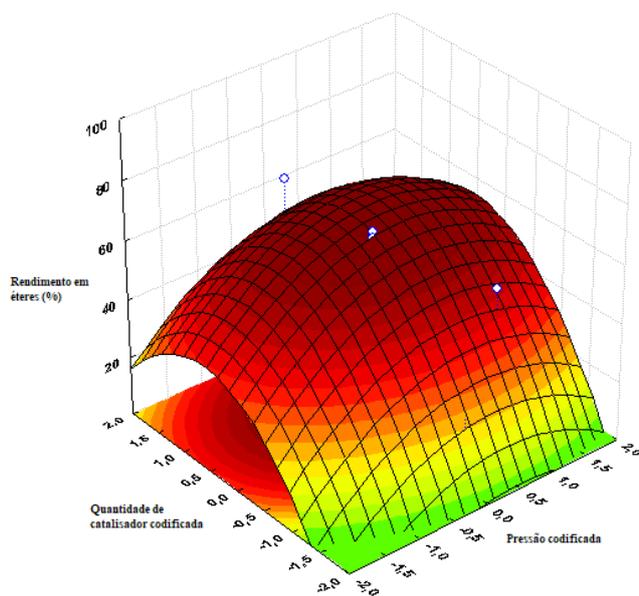


Figura 17 - Superfície de resposta para o rendimento previsto em éteres para: (a) quantidade de catalisador e temperatura; (b) quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol e (c) quantidade de catalisador e pressão.

4.1.2. Otimização e validação das condições ótimas

A análise canônica foi usada para encontrar as condições operacionais que maximizam cada resposta (conversão de glicerol e rendimento em éteres). O software Maple 17® foi utilizado para implementar o algoritmo e realizar os cálculos com base nas equações de regressão ajustadas (Eqs. (9) e (10)). A Eq. (15) mostra a forma canônica da equação para rendimento em éteres. Podemos ver que todas as quatro raízes características ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$) apresentaram sinal negativo (-27,786; -17,705; -12,943 e -7,455; respectivamente), o que significa que o ponto estacionário é um ponto máximo. O rendimento máximo previsto em éteres foi de 71% e as condições operacionais que levaram a essa resposta ótima foram: 242 °C, razão molar etanol/glicerol de 22:1, 0,63 g da quantidade de catalisador e 7,1 MPa. Um experimento confirmatório foi realizado utilizando os níveis otimizados e foi encontrado um rendimento em éteres de 69% nessa condição ótima, com desvio de 2,9% em relação ao resultado previsto (71%). De acordo com as curvas de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol + glicerol (Tabela 8 e Anexo A), nessas condições experimentais, a mistura reacional encontrava-se em uma única fase, de líquido comprimido. Esse valor otimizado do rendimento em éteres é um resultado interessante, pois o valor máximo obtido em um trabalho recente publicado por nosso grupo de pesquisa foi de 56% a 238 °C, razão molar etanol/glicerol de 16:1, 0,61 g de quantidade de catalisador e 8,5 MPa (Lemos et al., 2018a). Nas condições dos autores, o sistema reacional etanol + glicerol também se encontrava em fase de líquido comprimido. Portanto, foi possível obter um rendimento considerável em éteres mantendo os reagentes em única fase de líquido comprimido e, a pressão teve, assim como em Lemos et al., 2018a, um papel fundamental na obtenção dos resultados, mas fazendo-se uso de uma condição mais baixa de pressão no presente trabalho.

$$y_{rendimento} = -27,79w_1^2 - 17,71w_2^2 - 12,94w_3^2 - 7,45w_4^2 + 71,88 \quad (15)$$

A forma canônica da equação para conversão de glicerol (Eq. (16)) mostra quatro raízes características ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$) que não apresentaram em sua totalidade sinal negativo (-20,295, -15,967, -3,050 e +5.022 , respectivamente). Isso significa que o ponto estacionário é um ponto de sela e, conseqüentemente, não foi possível prever diretamente um ponto máximo para a conversão de glicerol.

$$y_{convers\tilde{a}o} = -20,30w_1^2 - 15,97w_2^2 - 3,05w_3^2 + 5,022w_4^2 + 71,88 + 112,71 \quad (16)$$

Portanto, a Tabela 10 apresenta os experimentos adicionais que foram realizados próximos à região dos melhores resultados do PCC e o ponto estacionário para encontrar uma condição ótima para a conversão de glicerol. O melhor resultado foi encontrado na corrida 33, que apresentava os parâmetros nas seguintes condições: 269 °C, razão molar etanol / glicerol de 12: 1, 0,78 g de catalisador e 2,5 MPa. A maior conversão de glicerol (97%) foi observada nessas condições de reação, embora o rendimento de éter não fosse muito alto nessa condição (o que pode indicar a conversão do glicerol em outros produtos). Segundo a simulação das curvas de equilíbrio líquido-vapor de etanol + glicerol (Tabela 8 e Anexo A), nessas condições experimentais, a mistura reacional encontrava-se em uma única fase, de vapor superaquecido. No trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2018a), encontramos o mesmo resultado (conversão de 97% em glicerol) a 268 °C, razão molar etanol/glicerol de 24,20: 1, 0,76 g de catalisador e 8,5 MPa. Para essas condições, o sistema etanol + glicerol encontrava-se em fase de líquido comprimido. Portanto, os valores da razão molar e da pressão utilizados para atingir 97% da conversão de glicerol foram consideravelmente mais baixos que os anteriores (Lemos et al., 2018a). Assim, este resultado confirma o que havia sido observado na análise de variância ANOVA, de que a razão molar etanol/glicerol não exerce efeito significativo sobre a conversão. E, ainda demonstra a viabilidade do processo e as vantagens

experimentais e econômicas, usando condições mais amenas de razão molar etanol/glicerol e pressão e, com o sistema etanol + glicerol em fase de vapor superaquecido.

Tabela 10 - Experimentos adicionais para a conversão de glicerol

Corrida	T (°C)	RM	QC (g)	P (MPa)	C (%)	R (%)	S (%)			Equilíbrio L + V*
							MEG	DEG	TEG	
29	242	22	0,63	7,1	71	69	77	13	11	L
30	274	12	0,78	7,2	86	36	71	16	13	V
31	260	15	0,67	6,6	82	29	83	9	8	V
32	262	15	0,66	6,9	85	33	87	7	6	V
33	269	12	0,78	2,5	97	30	45	33	23	V

*Fonte: Anexo A

4.1.3. Otimização de múltiplas respostas e validação da condição ótima

As respostas de conversão de glicerol e rendimento em éteres foram otimizadas simultaneamente usando a metodologia da função da desejabilidade de Derringer (Derringer and Suich, 1980), como mostrado na Figura 18. As condições ótimas considerando ambas as respostas simultaneamente foram as seguintes: 257 °C, razão molar etanol/glicerol de 26:1, 0,67 g de quantidade de catalisador e 8,1 MPa. Os resultados das respostas nessas condições foram: 92% e 64% para conversão de glicerol e rendimento em éteres, respectivamente. Para validar os resultados da otimização de múltiplas respostas, foram realizados experimentos confirmatórios utilizando os níveis otimizados e os seguintes resultados experimentais foram obtidos: 91% para conversão de glicerol e 60% para rendimento de éteres, mostrando concordância com os valores previstos.

A partir desses resultados é possível inferir que a otimização de múltiplas respostas não foi satisfatória, visto que tanto o rendimento em éteres quanto a conversão de glicerol apresentaram valores mais baixos do que os obtidos através dos pontos ótimos da análise

canônica. Além disso, para obter a otimização simultânea dos resultados, foi necessário o uso de uma pressão mais elevada (8,1 MPa) do que na otimização individual para o rendimento em éteres (7,1 MPa) e para a conversão (2,5 MPa).

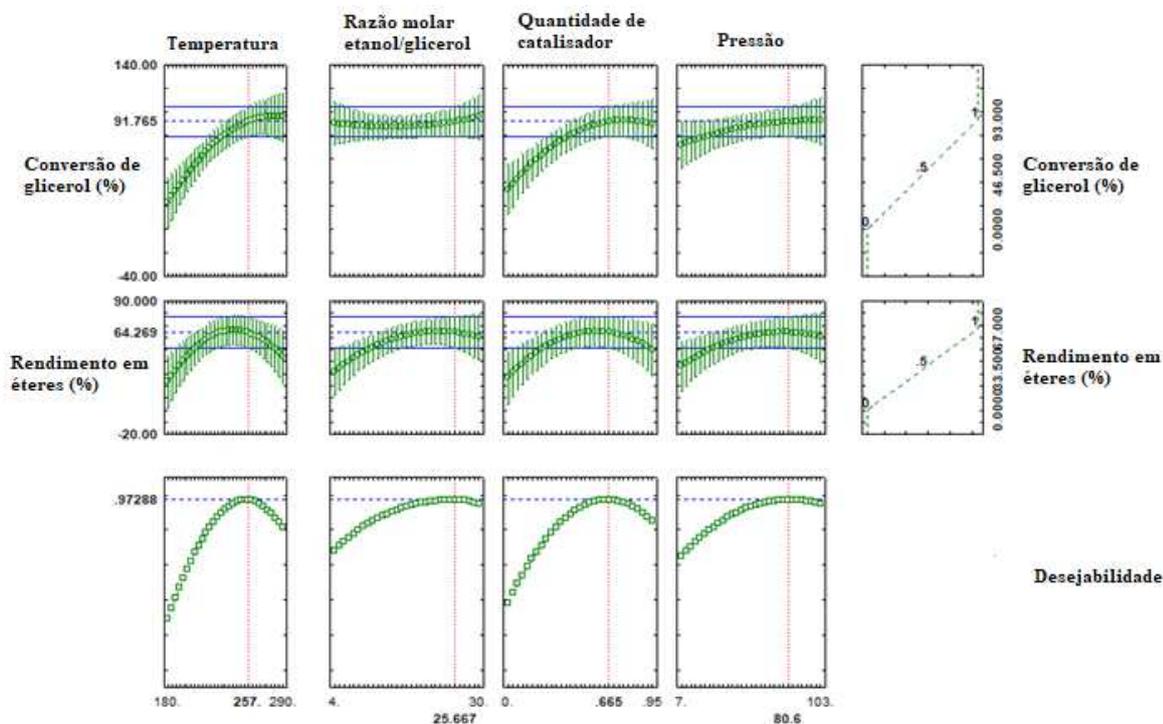


Figura 18 - Gráficos de otimização multirrespostas e variáveis operacionais para a conversão de glicerol e rendimento em éteres.

4.1.4. Discussão

Kiatkittipong et al. (2011) estudaram a cinética da eterificação de glicerol com álcool terc-butílico (TBA) em Amberlyst 15. O modelo baseado em atividade de Langmuir-Hinshelwood (LH) foi o modelo cinético mais adequado para ajustar os dados experimentais coletados. Para o modelo LH, os autores assumiram que todos os componentes são adsorvidos nos locais ativos (S) e a reação da superfície é uma etapa determinante da taxa para o mono-terc-butil éter de glicerol (MTBG) (Eqs. 17-21) enquanto outras etapas estão em equilíbrio (com

mecanismos semelhantes para a produção de di- e tri-tert-butil éter de glicerol, DTBG e TTBG, respectivamente). Como a água mostra uma adsorção muito mais forte no catalisador Amberlyst 15 sobre os éteres, o termo $(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})$ domina no denominador (Eqs. 22-24).



$$r_{1,a} = \frac{k'_{1,a}a_{Gli}a_{TBA} - k'_{-1,a}a_{MTBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (22)$$

$$r_{2,a} = \frac{k'_{2,a}a_{Gli}a_{TBA} - k'_{-2,a}a_{MTBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (23)$$

$$r_{3,a} = \frac{k'_{3,a}a_{Gli}a_{TBA} - k'_{-3,a}a_{MTBG}a_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}a_{H_2O})^2} \quad (24)$$

Em que:

$$k'_{1,a} = k_{1,a}K_{Gli}K_{TBA}, \quad k'_{2,a} = k_{2,a}K_{MTBG}K_{TBA}, \quad k'_{3,a} = k_{3,a}K_{DTBA}K_{TBA}$$

$$k'_{-1,a} = k_{-1,a}K_{MTBG}K_{H_2O}, \quad k'_{-2,a} = k_{-2,a}K_{DTBG}K_{H_2O}, \quad k'_{-3,a} = k_{-3,a}K_{TTBG}K_{H_2O}$$

No entanto, Kiatkittipong et al. (2011) detectaram problemas de transferência de massa externa em altas conversões e na ausência de uma agitação satisfatória. A alta concentração de água nas cavidades porosas promove um deslocamento de equilíbrio, e as moléculas de água adsorvida nos sítios ativos de Amberlyst não podem desorver. Conseqüentemente, esse efeito diminuirá o acesso das moléculas de glicerol e TBA aos sítios, prejudicando a taxa de reação e

a conversão. Além disso, Miranda et al. (2018) também investigaram a eterificação do glicerol com terc-butanol usando Amberlyst 15 e vários outros materiais, como as zeólitas FAU, MOR, BEA e MFI. Os autores encontraram evidências de que a acidez não é apenas uma função do número de sítios ácidos, mas também pode depender da acessibilidade aos espaços vazios das zeólitas. Portanto, é muito importante garantir que os reagentes possam acessar completamente os locais ativos para a obtenção de altas conversões de glicerol.

Lemos et al. (2017) primeiramente investigaram a eterificação de glicerol com etanol em um reator contínuo nas seguintes condições: pressão atmosférica, temperaturas variando de 433 a 483 K, razão molar etanol/glicerol de 4:1 a 16:1, Amberlyst 15 de 0 a 0,80 g e com um tempo de residência em torno dos 60 s. Os valores ótimos para conversão de glicerol e rendimento em éteres foram de 91% e 13%, respectivamente. Esses resultados foram satisfatórios quando comparados aos de Pinto et al. (2016) que estudaram a eterificação de glicerol com etanol em um reator batelada (temperatura de 180 °C e razão molar de 1:3) e encontraram uma conversão de glicerol em torno de 95%, mas após um tempo de residência de 4 horas.

Ao estudar o equilíbrio líquido-vapor de glicerol + etanol, Lemos et al. (2018b) relataram recentemente que em temperaturas de até 250 °C, em pressões abaixo de 6,5 MPa, o sistema está em duas fases e, acima dessa pressão, a mistura de reação está em apenas uma fase. Assim, para garantir que a mistura de reação estivesse toda na mesma fase, Lemos et al. (2018a) realizaram um estudo com a pressão fixa de 8,5 MPa. Essas condições foram projetadas para aumentar o contato entre os reagentes e minimizar os problemas de transferência de massa entre o catalisador e os reagentes, pois a pressão da reação afeta significativamente a cinética da reação (Frusteri et al., 2009; Lemos et al., 2018a; Lemos et al., 2017). O trabalho foi realizado com pressão fixa de 8,5 MPa, com tempo de residência em torno de 60 s, temperaturas variando de 453 a 523 K, Amberlyst 15 variando de 0 a 0,80 g e razão molar etanol/glicerol de 4:1 a 16:

1. Os valores ótimos foram 97% de conversão de glicerol (a 268 °C, razão molar etanol/glicerol de 24,20/1 e 0,76 g de catalisador) e 56% de rendimento em éteres (a 238 °C, razão molar etanol/glicerol de 16/1 e 0,61 g de catalisador). Eles concluíram que é importante trabalhar em um reator contínuo (para remoção do produto) e manter altas concentrações de glicerol e álcool e, para esse fim, devem ser usadas pressões superiores à pressão atmosférica.

Finalmente, no presente trabalho, a otimização da eterificação de glicerol com etanol foi avaliada em reator de leito fixo sob várias pressões (0,7 a 10,3 MPa) para verificar a necessidade de realizar as reações em uma única fase. Realizou-se o estudo em temperaturas variando de 180 a 290 °C, razão molar etanol/glicerol de 4:1 a 30:1, quantidade de catalisador de 0 a 0,95 g e com tempo de residência em torno de 60 s. Os melhores valores obtidos para conversão foram de 97% e o rendimento em éter foi de 69% e, em ambos, o sistema etanol + glicerol encontrava-se em fase de vapor superaquecido. Eles foram encontrados em condições mais leves de pressão (2,5 MPa e 7,1 MPa) em comparação com Lemos et al. (2018a) e parcialmente fora (2,5 MPa) dos valores de equilíbrio líquido-vapor estabelecidos em Lemos et al. (2018b), uma vez que temos resultados satisfatórios em pressões abaixo de 6,5 MPa. Então, quando relacionamos nossos resultados com os de Kiatkittipong et al. (2011), pode-se inferir que a pressão também atua forçando os reagentes a entrar nos poros da Amberlyst 15, aumentando as concentrações de reagentes na superfície do catalisador. Portanto, concluiu-se que não é necessário o uso de condições de pressão demasiadamente elevadas ou mesmo garantir que a mistura de reação esteja em uma única fase de líquido comprimido para minimizar os efeitos relacionados à transferência de massa e para resultado máximo e satisfatório na conversão da eterificação de glicerol com etanol.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

REAÇÕES DE ETERIFICAÇÃO DE GLICEROL COM O USO DE ETANOL E ZEÓLITA BETA EM REATOR CONTÍNUO E PRESSÕES VARIADAS

5.1. Caracterizações do catalisador

Os padrões de DRX da zeólita beta calcinada são mostrados na Figura 19. Apenas os picos característicos foram relatados: em $2\theta = 7,5 - 8^\circ$ e $22,4^\circ$, indicando alta cristalinidade e pureza (González et al., 2013). A Figura 20 ilustra o perfil termogravimétrico da zeólita beta calcinada. Pode-se observar apenas uma perda de peso de 13,12% até 200°C correspondente à dessorção da água zeolítica. Ou seja, um processo endotérmico devido à perda de água molecular e adsorvida, indicando a elevada estabilidade da zeólita beta (Van Oers et al., 2009).

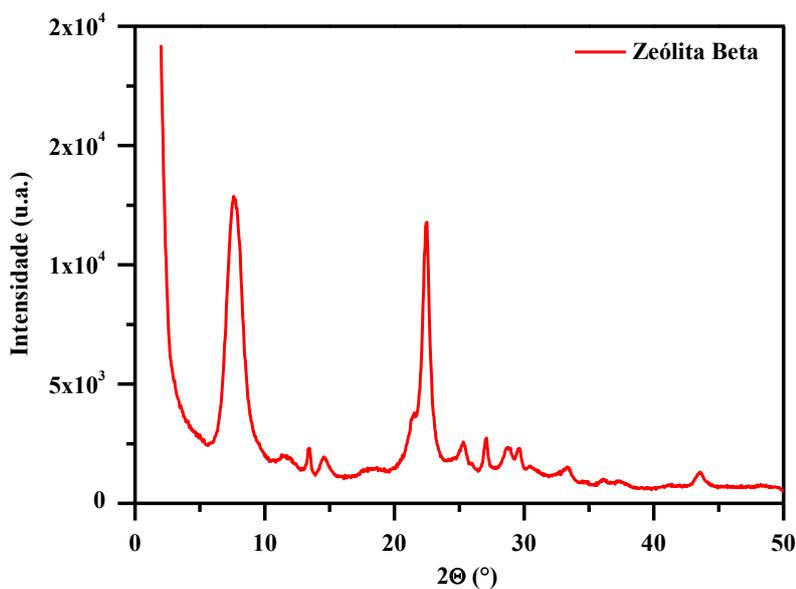


Figura 19 - Padrão de DRX para a amostra de zeólita beta após calcinação

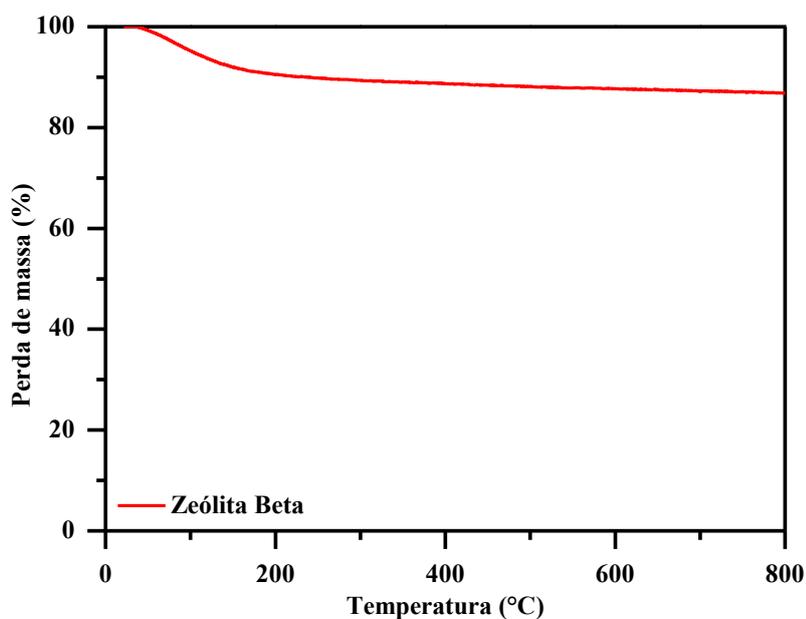


Figura 20 - Perfil termogravimétrico da zeólita beta comercial após calcinação

As principais propriedades físicas e químicas da zeólita beta são mostradas na Tabela 11. A zeólita beta foi estruturada tanto por micro ($0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$) quanto por mesoporos ($0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$) e apresentou uma extensa área superficial específica de $452 \text{ m}^2/\text{g}$. De acordo com Pariente and Tanchoux, 2009, a presença de mesoporos ou grandes áreas de superfície externa no catalisador ácido é importante para favorecer o acesso aos sítios ativos. Além disso, a zeólita beta tem poros com diâmetros que permitem o transporte de etanol, glicerol e éteres de glicerol nos poros, isto é, sítios ácidos dentro desses poros e na superfície externa das zeólitas estão disponíveis para ativação de reagentes. Por fim, o catalisador apresentou baixa acidez, característica das zeólitas. No entanto, vale destacar que, tradicionalmente, o catalisador apresenta a maior acidez entre as zeólitas utilizadas na reação de eterificação com o uso de álcoois.

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas da zeólita beta

Catalisador	Si/Al (mol/mol)	Acidez (mmol/g)	Área específica da superfície (m ² /g)	Tamanho do poro (Å)		Volume do poro (cm ³ /g)	
				Meso	Micro	Meso	Micro
Zeólita Beta	12,5	0,80	452	12	6	0,44	0,14

5.2. Ensaios de atividade catalítica

5.2.1. Desenvolvimento da regressão múltipla e da superfície de resposta

Um planejamento composto central (PCC) foi realizado para avaliar a influência das variáveis do processo (temperatura, razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão) na conversão de glicerol e rendimento em éteres. A Tabela 12 mostra as condições experimentais com suas respectivas respostas medidas ao realizar um número total de 28 corridas, incluindo quatro pontos centrais para estimar o erro experimental.

Como pode ser visto, a conversão do glicerol (C) demonstrou grande sensibilidade às variáveis estudadas, variando de 0 a 83%. O maior rendimento de éteres (R = 45%) ocorreu na corrida 16, em temperatura de 340 °C, razão molar etanol/glicerol de 25:1, 0,77 g de catalisador e pressão de 8,5 MPa. Nas corridas experimentais 25, 26, 27 e 28, referentes aos pontos centrais, a conversão de glicerol variou de 51% a 63% com média de 57% ± 4,90%. E, em relação ao rendimento dos éteres, as mesmas corridas resultaram em respostas de 36% a 44%, média de 39,50% ± 3,42%.

O efeito da temperatura pode ser avaliado mantendo constantes as demais variáveis: razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão. Ao comparar, por exemplo, as corridas 1 e 9; 4 e 12 e; 8 e 16, podemos observar um aumento na conversão de glicerol e no rendimento de éteres. No entanto, há uma diminuição na seletividade do MEG.

Os mesmos efeitos podem ser concluídos com a análise do aumento da quantidade de catalisador. Por exemplo, ao avaliar os pontos experimentais: 6 e 8; 9 e 11; 14 e 16; e outros, a conversão de glicerol, o rendimento de éteres e a seletividade aos produtos DEG e TEG

aumentaram e a seletividade MEG diminuiu. A explicação para essa diminuição na quantidade de MEG está relacionada ao tempo de contato do catalisador com os reagentes. Por exemplo, nas corridas 6, 9 e 14, o tempo de residência é de 22,5 segundos, enquanto nas corridas 8, 11 e 16, este tempo é de 97 segundos. Assim, nas últimas corridas, como o leito catalítico é maior, os reagentes ficam em contato com o catalisador por mais tempo e então a formação de DEG e TEG pode ser melhorada.

Nas corridas experimentais: 7 e 8; 9 e 10; 15 e 16; e várias outras, um aumento na pressão resultou em conversões de glicerol e rendimentos de éteres mais altas para a maioria dos experimentos. Finalmente, não é possível avaliar facilmente a influência da razão molar etanol/glicerol na conversão de glicerol, rendimento de éteres e na seletividade de MEG, DEG e TEG (por exemplo: corridas 2 e 6; 9 e 13; 3 e 7; e outras).

Tabela 12 – Condições experimentais estudadas na matriz do PCC e resultados obtidos

Corrida	T (°C)	RM	QC(g)	P (MPa)	C (%)	R (%)	S (%)			Equilíbrio L + V*
							MEG	DEG	TEG	
1	240	9	0,18	2,5	18	0	0	0	0	L + V
2	240	9	0,18	8,5	22	0	0	0	0	L
3	240	9	0,77	2,5	22	0	0	0	0	L + V
4	240	9	0,77	8,5	30	2	96	3	1	L
5	240	25	0,18	2,5	21	0	0	0	0	V
6	240	25	0,18	8,5	29	0	0	0	0	L
7	240	25	0,77	2,5	24	5	86	9	5	V
8	240	25	0,77	8,5	33	27	78	14	8	L
9	340	9	0,18	2,5	36	8	82	11	7	V
10	340	9	0,18	8,5	40	12	83	10	7	V
11	340	9	0,77	2,5	83	18	76	14	10	V
12	340	9	0,77	8,5	68	23	75	15	10	V
13	340	25	0,18	2,5	20	7	90	6	4	V
14	340	25	0,18	8,5	22	17	71	17	12	V
15	340	25	0,77	2,5	31	7	89	6	5	V
16	340	25	0,77	8,5	65	45	60	24	16	V
17	210	17	0,48	5,5	2	0	0	0	0	L
18	370	17	0,48	5,5	62	35	73	16	11	V
19	290	4	0,48	5,5	28	11	88	7	5	L + V
20	290	30	0,48	5,5	47	41	71	18	11	V
21	290	17	0	5,5	0	0	0	0	0	V
22	290	17	0,95	5,5	59	32	68	20	12	V
23	290	17	0,48	0,7	29	1	89	8	3	V
24	290	17	0,48	10,3	63	30	74	14	12	V
25	290	17	0,48	5,5	63	40	67	19	14	V
26	290	17	0,48	5,5	51	38	70	18	12	V
27	290	17	0,48	5,5	57	44	69	19	12	V
28	290	17	0,48	5,5	57	36	68	19	13	V

*Fonte: Anexo A

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo e para os termos do modelo: (a) conversão de glicerol e (b) rendimento em éteres.

(a)

Fonte	Soma quadrados	Graus liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
Model	12006,43	27	-	-	-
T	3253,70	1	3253,70	21,11	0,0005
R.M.	89,27	1	89,27	0,58	0,4602
Q.C.	2785,66	1	2785,66	18,07	0,0009
P	557,63	1	557,63	3,62	0,0433
T ²	588,10	1	588,10	3,82	0,0726
R.M. ²	271,33	1	271,33	1,76	0,2074
Q.C. ²	772,10	1	772,10	5,01	0,0433
P ²	19,81	1	19,81	0,13	0,7257
T.R.M.	676,00	1	676,00	4,39	0,0564
T.Q.C.	756,25	1	756,25	4,91	0,0452
T.P	1,00	1	1,00	0,01	0,9370
R.M.Q.C.	42,25	1	42,25	0,27	0,6094
R.M.P	169,00	1	169,00	1,10	0,3141
Q.C.P	20,25	1	20,25	0,13	0,7228
Error	2003,62	13	2003,62	-	-

(b)

Fonte	Soma quadrados	Graus liberdade	Quadrado médio	F-valor	P-valor
Model	7264,68	27	-	-	-
T	1198,16	1	1198,16	23,88	0,0003
R.M.	410,50	1	410,50	8,18	0,0134
Q.C.	853,76	1	853,76	17,02	0,0011
P	769,32	1	769,32	15,34	0,0018
T ²	759,42	1	759,42	15,14	0,0019
R.M. ²	241,37	1	241,37	4,81	0,0471
Q.C. ²	880,85	1	880,85	17,56	0,0011
P ²	923,32	1	923,32	18,41	0,0009
T.R.M.	14,06	1	14,06	0,28	0,6054
T.Q.C.	14,06	1	14,06	0,28	0,6054
T.P	68,06	1	68,06	1,36	0,2650
R.M.Q.C.	85,56	1	85,56	1,71	0,2142
R.M.P	217,56	1	217,56	4,34	0,0576
Q.C.P	175,56	1	175,56	3,50	0,0841
Error	652,12	13	652,12	-	-

Para avaliar os fatores significativos e a adequação dos modelos propostos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA), cujos resultados estão apresentados na Tabela 13. A significância de cada parâmetro independente foi avaliada a partir do valor-p considerando um intervalo de confiança de 90%. Portanto, os parâmetros ou suas interações que apresentaram $p \leq 0,10$ foram significativos e a hipótese nula pôde ser rejeitada. Além disso, o menor valor de p representa o efeito mais significativo da variável correspondente no modelo de regressão.

Para a conversão de glicerol, os termos lineares de temperatura, quantidade de catalisador e pressão; os termos quadráticos de temperatura e quantidade de catalisador; e a interação da temperatura e razão molar etanol/glicerol e temperatura e quantidade de catalisador foram significativas no intervalo de confiança de 90%.

Um comportamento diferente foi observado para o rendimento dos éteres que apresentaram maior quantidade de termos significativos: todos os termos lineares e quadráticos de temperatura, razão molar etanol/glicerol, quantidade de catalisador e pressão. Além disso, a interação da razão molar etanol/glicerol e pressão, e quantidade de catalisador e pressão.

Uma regressão múltipla foi desenvolvida para cada variável de resposta após eliminar os parâmetros não significativos. As equações empíricas obtidas (25) e (26), expressas em fatores codificados, fornecem a conversão de glicerol (C) e o rendimento de éter (R), respectivamente:

$$C = 49,38 + 12,44X_1 + 11,55X_3 + 5,07X_4 - 6,57X_1^2 - 7,63X_3^2 - 6,59X_1X_2 + 6,93X_1X_3$$

$$r^2 = 0,84 \quad (25)$$

$$R = 38,36 + 7,39X_1 + 4,42X_2 + 6,33X_3 + 5,86X_4 - 7,56X_1^2 - 4,28X_2^2 - 8,11X_3^2 - 8,25X_4^2$$

$$+ 3,71X_2X_4 + 3,08X_3X_4$$

$$r^2 = 0,91 \quad (26)$$

Nessas regressões, as variáveis estudadas (T, R.M., Q.C. e P) foram codificadas usando as seguintes equações:

$$X_1 = \frac{T-290}{50} \quad (27)$$

$$X_2 = \frac{RM-17}{8} \quad (28)$$

$$X_3 = \frac{QC-0.48}{0.295} \quad (29)$$

$$X_4 = \frac{P-55}{30} \quad (30)$$

Como pode ser visto, 91% e 84% da variabilidade dos dados são explicadas pelo modelo ajustado, para o rendimento de éteres e conversão de glicerol, respectivamente. Assim, as equações (25) e (26) são estatisticamente consistentes, descrevem com precisão os dados experimentais e podem ser usadas para fins preditivos.

A análise estatística indicou que a temperatura (T) foi o fator mais significativo na conversão do glicerol, com efeito positivo. Para a maioria das corridas experimentais, foi observado que em temperaturas mais altas, conversões maiores foram alcançadas. Por exemplo, na comparação das corridas 3 e 11, conforme a temperatura foi elevada de 240 °C para 340 °C, a conversão de glicerol aumentou significativamente de 22 para 83%. Essa expressiva elevação da conversão, está relacionada com o equilíbrio de fases. De acordo com as curvas de equilíbrio da mistura glicerol + etanol (Tabela 12 e Anexo A), o sistema encontrava-se em duas fases na corrida 3 e em fase de vapor superaquecido na corrida 11. E, quando o sistema está bifásico, dificuldades relacionadas a transferência de massa são relatadas.

O segundo parâmetro mais significativo foi a quantidade de catalisador (QC). Como era de se esperar, uma quantidade maior de catalisador proporciona taxas de reação mais altas (tempo de residência mais longo, aumenta o tempo de contato da zeólita beta com os reagentes) levando a conversões de glicerol mais altas. Esse comportamento pode ser observado comparando-se as corridas experimentais 14 e 16, nas quais a quantidade de zeólita beta elevada de 0,18 para 0,77 g, aumentou a conversão de glicerol de 20 para 65%. No entanto, também foram presenciados pontos experimentais em que a elevação da quantidade de catalisador não ocasionou em grande aumento na conversão de glicerol. Na comparação das corridas 1 e 3, por exemplo, o incremento de 0,18 para 0,77 g na quantidade de zeólita beta, aumentou a conversão de glicerol de 18 para apenas 22%, valores que se encontram dentro do erro experimental e que não representam variação da conversão. Todavia, para essas duas corridas deve-se destacar que, o sistema glicerol-etanol encontrava-se em duas fases, o que acarreta dificuldades a transferência de massa.

A pressão (P) também foi um parâmetro significativo para a conversão de glicerol. Para a maior parte das reações, o aumento da pressão ocasionou um aumento na conversão do glicerol. O uso de pressões mais altas nas reações reduziu os problemas de transferência de massa e, conseqüentemente, aumentou do contato do catalisador com os reagentes, o que favoreceu a conversão do glicerol. Nota-se, que nas corridas 15 e 16, o incremento de 2,5 MPa para 8,5 MPa na pressão, provocou um aumento na conversão de glicerol de 31 para 65%.

O efeito da razão molar (RM) glicerol/etanol não foi significativo para a conversão de glicerol. Por exemplo, comparando-se as corridas 3 e 7, o aumento na razão molar glicerol/etanol de 9:1 para 25:1, elevou a conversão de glicerol de 22 para 24%, o que está dentro do erro experimental e, portanto, considera-se que não houve elevação da conversão. O mesmo comportamento pode ser observado entre as corridas 1 e 5, 4 e 8, entre outras.

Quanto aos termos quadráticos, a temperatura (T^2) e a quantidade de catalisador (QC^2) foram significativos negativamente na resposta e demonstraram um comportamento não-linear do sistema. Dessa forma, tem-se que, para elevadas quantidades de catalisador, limitações quanto a transferência de massa começam a ocorrer e em temperaturas mais elevadas, muitos compostos indesejados começam a ser produzidos por reações paralelas. Por exemplo, em temperaturas mais elevadas sabe-se que o etanol começa a reagir consigo mesmo e sua desidratação leva a formação de éter dietílico. No perfil cromatográfico foram encontrados compostos indesejados, tais como, acroleína, formaldeído, éter dietílico e 3(2H)-Furanona. Comparando-se as corridas 6 e 14, conforme a temperatura foi elevada de 240 °C para 340 °C, a conversão de glicerol diminuiu de 29 para 22%. Assim, em algum momento nas reações, o incremento nestes parâmetros começará a causar um processo de degradação limitando a conversão do glicerol. Por fim, as interações entre temperatura e razão molar etanol/glicerol (T.RM) e, temperatura e quantidade de catalisador (T.QC) apresentaram efeito negativo nos resultados de conversão de glicerol. Ao comparar as corridas 2 e 14, por exemplo, com a elevação simultânea da temperatura e quantidade de catalisador de 240 °C e 0,18 g para 340 °C e 0,77 g, não ocorre variação na conversão de glicerol, que permaneceu em 22%.

A análise estatística da faixa experimental estudada demonstrou que o rendimento dos éteres (R) foi afetado positivamente pelos termos lineares de todos os parâmetros estudados. Conforme observado para a conversão do glicerol, o fator mais significativo foi a temperatura (T), seguido pela quantidade de catalisador (QC), pressão (P) e razão molar etanol/glicerol (RM), respectivamente.

Em todas as corridas experimentais, constatou-se que em temperaturas mais altas, rendimentos maiores foram alcançados. Na comparação das corridas 8 e 16, por exemplo, a temperatura foi elevada de 240 °C para 340 °C e o rendimento em éteres aumentou de 27 para 45%.

O segundo parâmetro mais significativo foi a quantidade de catalisador (QC). Dessa forma, em grande parte dos ensaios experimentais, quantidades maiores de catalisador permitiram tempos maiores de residência e de contato da zeólita beta com o glicerol e o etanol, proporcionando rendimentos mais altos. Esse comportamento pode ser observado comparando-se as corridas experimentais 14 e 16, nas quais a quantidade de zeólita beta elevada de 0,18 para 0,77 g, aumentou o rendimento de 17 para 47%. No entanto, também foram presenciados pontos experimentais em que a elevação da quantidade de catalisador não ocasionou aumento no rendimento em éteres. Na comparação das corridas 1 e 3, por exemplo, o incremento de 0,18 para 0,77 g na quantidade de zeólita beta, não aumentou o rendimento que permaneceu em 0%. Todavia, para essas duas corridas deve-se destacar que, o sistema glicerol-etanol encontrava-se bifásico (Tabela 12 e Anexo A), o que acarreta dificuldades a transferência de massa.

Para a maior parte das reações, o aumento da pressão (P) ocasionou um aumento no rendimento em éteres. O uso de pressões mais altas nas reações proporcionou elevação do rendimento em grande parte das reações realizadas. Isso se deve ao fato de que a pressão atuou minimizando os problemas de transferência de massa existentes e, conseqüentemente, aumentando o contato do catalisador com os reagentes, o que favoreceu o rendimento em éteres. Em experimentos, tais como as corridas 15 e 16, o incremento de 2,5 MPa para 8,5 MPa na pressão, provocou um aumento rendimento de 7 para 45%.

No caso do rendimento, a razão molar (RM) também contribuiu substancialmente para a elevação da resposta, especialmente em altas temperaturas. Um exemplo desse comportamento pode ser observado nos pontos experimentais 12 e 16, nos quais o incremento da razão molar etanol/glicerol de 9 para 25:1, ocasionou um aumento de 23 para 45% no rendimento.

Os efeitos quadráticos da temperatura (T^2), quantidade de catalisador (QC^2), razão molar etanol/glicerol (RM^2) e pressão (P^2) indicaram um comportamento não linear do processo e tiveram influência significativa e negativa no rendimento dos éteres.

Conforme relatado anteriormente, maiores quantidades de catalisador podem levar a problemas relacionados à transferência de massa, limitando a conversão de glicerol. Esse comportamento pode ser observado nas corridas 2 e 4, que com a elevação da quantidade de catalisador de 0,18 para 0,77 g e mantendo-se a mistura etanol/glicerol em fase líquida, o rendimento praticamente não sofreu variação, passando de 0 para 2% (valores dentro do erro experimental). No caso de temperaturas mais altas, muitos compostos indesejáveis são produzidos por reações paralelas, tal como ocorre nas reações 7 e 15, em que o incremento da temperatura de 240 °C para 340 °C, mantendo-se as reações em fase gasosa, ocasionou um aumento insignificante de 5 para 7% no rendimento.

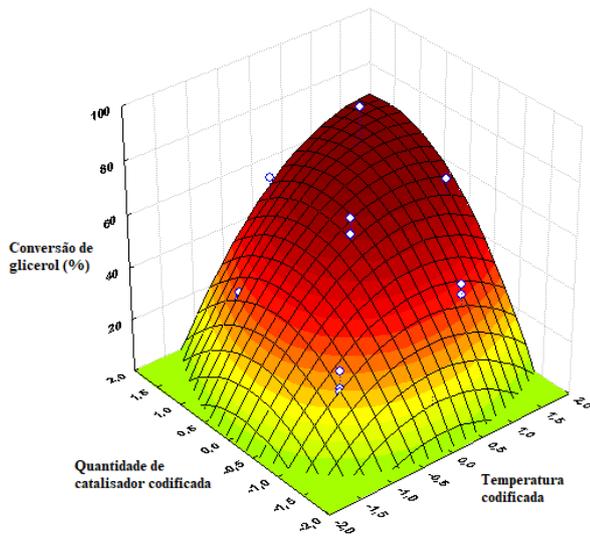
Com o uso de razões molares etanol/glicerol mais altas pode-se observar um efeito semelhante. Isso ocorre porque uma grande quantidade de etanol é convertida em compostos apolares que possuem baixa solubilidade em glicerol, diminuindo a concentração de etanol na mistura de reação e diminuem a taxa de eterificação (Mravec et al., 2017). Di-éteres e tri-éteres de glicerol são significativamente menos polares e, portanto, são solúveis nesses produtos apolares. Assim, a polaridade e a solubilidade dos compostos podem levar à desaceleração da produção de mono e éteres superiores (Mravec et al., 2017). As corridas 9 e 13, em que o sistema se encontrava em fase gasosa, é um exemplo desse comportamento. Ao elevar a razão molar de 9 para 25:1, o rendimento apresentou uma diminuição mínima de 8 para 7%.

O aumento da pressão para a pressão de 8,5 MPa, para garantir que as reações estivessem em fase líquida também, em alguns casos, não ocasionou variação no rendimento, como pode-se observar nas corridas 1 e 2, 3 e 4 e, 5 e 6. Finalmente, as interações da razão molar etanol/glicerol com a pressão (RM.P) e da quantidade de catalisador com a pressão (QC.P)

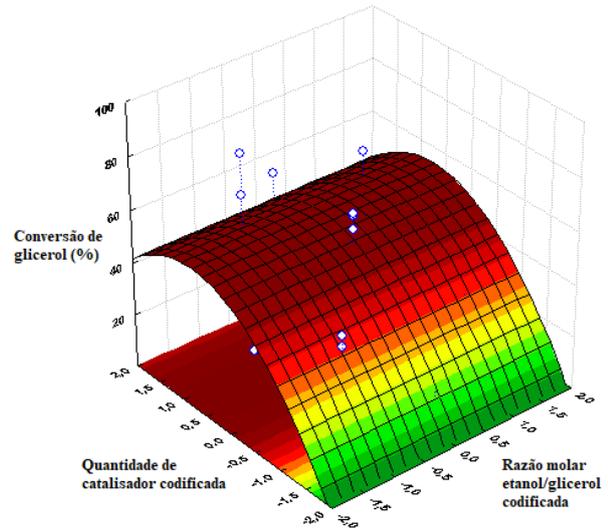
foram significativas e com efeito positivo sobre o rendimento em éteres. Nos ensaios experimentais 11 e 16, observou-se que ao incrementar simultaneamente a razão molar de 9 para 25:1 e a pressão de 2,5 para 8,5 MPa, em que o sistema glicerol-etanol se encontrava em fase gasosa, o rendimento aumentou de 18 para 45%. O mesmo comportamento pode ser observado quando se aumentou simultaneamente a quantidade de catalisador de 0,18 para 0,77 g e a pressão de 2,5 para 8,5 MPa nas corridas 13 e 16. Nesse par, em que a mistura dos reagentes também se encontrava em fase gasosa, o rendimento variou de 7 para 45%.

A sensibilidade da conversão de glicerol e rendimento em éteres em relação à variação de variáveis independentes, como discutido, são mostradas nas Figuras 21 e 22. Nessas superfícies de resposta é possível observar os efeitos positivos dos termos lineares e o comportamento convexo dos termos quadráticos previstos pelas Equações 25 e 26.

(a)



(b)



(c)

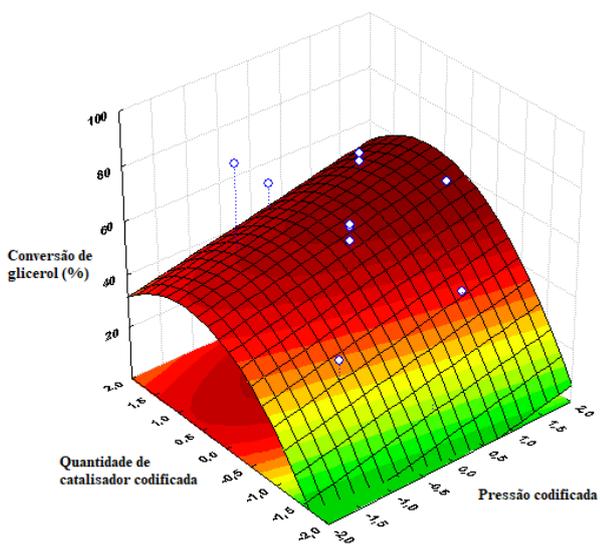
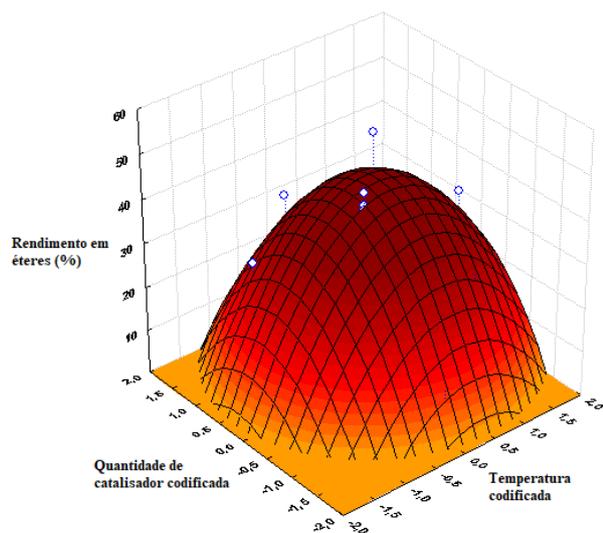
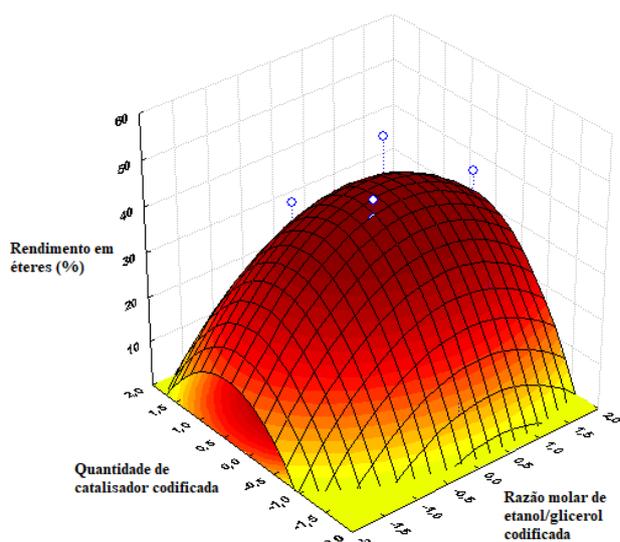


Figura 21 - Superfície de resposta para a conversão prevista de glicerol em: (a) quantidade de catalisador e temperatura; (b) quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol e (c) quantidade de catalisador e pressão.

(a)



(b)



(c)

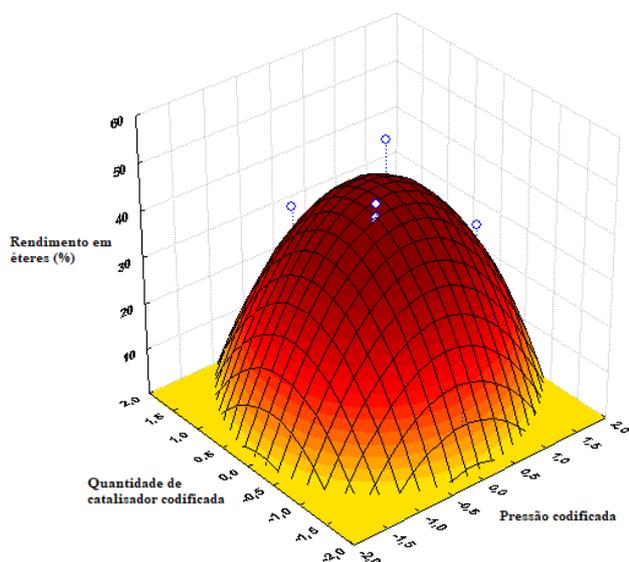


Figura 22 - Superfície de resposta para o rendimento previsto em éteres para: (a) quantidade de catalisador e temperatura; (b) quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol e (c) quantidade de catalisador e pressão.

5.2.2. Otimização de múltiplas respostas e validação da condição ótima

Um procedimento de otimização de múltiplas respostas usando a metodologia da função de desejabilidade de Derringer (Derringer and Suich, 1980) foi conduzido para maximizar

simultaneamente as respostas de conversão de glicerol e rendimento em éteres. É importante notar que a condição ótima determinada em um estudo de múltiplas respostas não é necessariamente ideal para cada resposta individual. A Figura 23 mostra os resultados da análise de desejabilidade, em que as condições ótimas previstas foram: 333 °C, razão molar etanol/glicerol de 20:1, 0,73 g de quantidade de catalisador e 8,1 MPa. Os resultados das respostas nessas condições foram: 70% e 45% para conversão de glicerol e rendimento em éteres, respectivamente. Para validar esses resultados, um experimento adicional foi realizado usando as condições ótimas previstas. Foram obtidos os seguintes resultados experimentais: 73% para conversão de glicerol (desvio de 0,04%) e 44% para rendimento em éteres (desvio de 0,02%). Assim, observa-se uma excelente concordância entre o experimento confirmatório e os valores previstos.

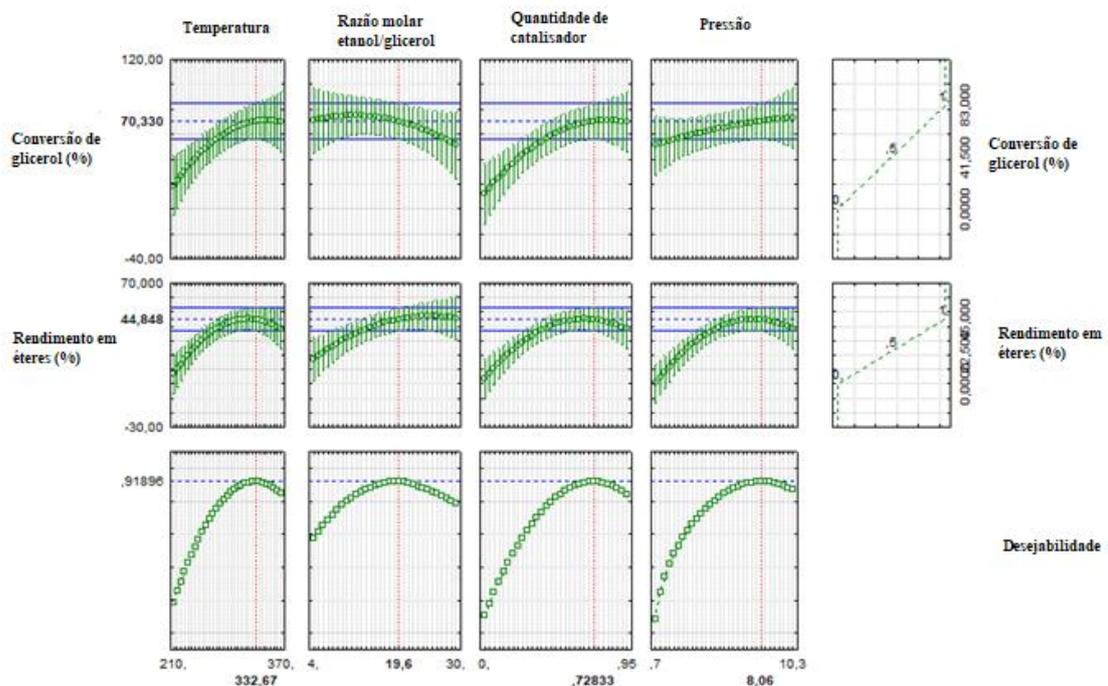


Figura 23 - Gráficos de otimização multirrespostas e variáveis operacionais para a conversão de glicerol e rendimento em éteres.

5.2.3. Otimização de variáveis de resposta individualmente

A análise canônica foi realizada para encontrar as condições operacionais que maximizam a conversão do glicerol e o rendimento dos éteres. O algoritmo foi implementado no software Maple 17[®] e os cálculos foram baseados no modelo de regressão completo, considerando todos os termos lineares, quadráticos e interações de termos independentes. As equações (31) e (32) mostram a análise canônica aplicada nos fatores de resposta de interesse (conversão de glicerol e rendimento de éteres). Como visto na forma canônica para a equação do rendimento dos éteres (Eq. (31)), as quatro raízes características dos autovalores apresentaram sinal negativo: $\lambda_1 = -9,97$, $\lambda_2 = -8,69$, $\lambda_3 = -6,54$ and $\lambda_4 = -3,01$. Esses resultados indicam que o ponto estacionário é um ponto máximo. O rendimento máximo previsto de éteres foi de 47% em 319 °C, razão molar etanol/glicerol de 25:1, 7,9 MPa e 0,69 g de quantidade de catalisador. Para validar os resultados, um experimento confirmatório foi realizado nesta condição ótima e um rendimento de éteres de 50% foi obtido, portanto, em estreita concordância com o valor previsto (desvio de 0,06%). De acordo com as curvas de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol + glicerol (Tabela 12 e Anexo A), nessas condições a mistura reacional encontrava-se em uma única fase, de vapor superaquecido. Na literatura, existem apenas os trabalhos publicados do nosso grupo de pesquisa (Lemos et al., 2017; Lemos et al., 2018a) que relatam valores de rendimento de éter na eterificação de glicerol com etanol em um reator contínuo e usando zeólita beta como catalisador. O valor máximo obtido por Lemos et al. (2018a) foi de 33% em 250 °C, razão molar etanol/glicerol de 10:1, 8,5 MPa e 0,40 g de quantidade de catalisador. Para essas condições, o sistema etanol + glicerol encontrava-se na fase de líquido comprimido. No presente estudo, observa-se que uma maior quantidade de catalisador e razão molar etanol/glicerol foram necessárias para se obter um melhor resultado do rendimento em éteres. Porém, quando avaliamos o resultado em termos de pressão, o uso de uma pressão mais baixa foi suficiente para proporcionar uma melhora significativa no

rendimento dos éteres. Portanto, o valor máximo otimizado obtido neste trabalho é um resultado interessante e satisfatório, não sendo necessário manter a mistura reacional na fase de líquido comprimido para a obtenção de um bom resultado.

Além disso, o uso proposto de um reator contínuo demonstra novamente favorecer a intensificação e escalabilidade do processo.

$$y_{rendimento} = -9.97w_1^2 - 8.69w_2^2 - 6.54w_3^2 - 3.01w_4^2 + 47.26 \quad (31)$$

A equação (32) demonstra que, para a conversão do glicerol, o ponto estacionário é um ponto de sela, uma vez que as quatro raízes características dos autovalores não apresentaram sinal negativo ($\lambda_1 = -11,04$, $\lambda_2 = -7,23$, $\lambda_3 = -1,81$ and $\lambda_4 = +0,02$). Dessa forma, não foi possível prever diretamente um ponto máximo de conversão de glicerol.

$$y_{conversão} = -11,04w_1^2 - 7,23w_2^2 - 1,81w_3^2 + 0,02w_4^2 - 164,12 \quad (32)$$

Ao realizar a corrida confirmatória para validar o rendimento máximo de éter previsto (319 °C, razão molar etanol/glicerol de 25:1, 7,9 MPa e 0,69 g de quantidade de catalisador), além do valor de 50% de rendimento de éteres já observado, obteve-se também conversão de glicerol de 83%. E, como visto na otimização de múltiplas respostas (333 °C, razão molar etanol/glicerol de 20:1, 0,73 g de quantidade de catalisador e 8,1 MPa), foram obtidos: 44% para rendimento em éteres e 73% para conversão de glicerol. Em ambas corridas, a mistura reacional encontrava-se em uma única fase, de vapor superaquecido (Tabela 12 e Anexo A). Dessa forma, a maior conversão de glicerol de 83% foi observada na corrida confirmatória para validar o rendimento máximo de éter previsto.

Na reação 11 do PCC (340 °C, razão molar etanol/glicerol de 9:1, 0,77 g de quantidade de catalisador e 2,5 MPa), observa-se o mesmo valor máximo de 83% para a conversão de

glicerol. No entanto, não é possível considerar a corrida 11 como o ponto experimental que apresenta as condições mais adequadas para obter o valor máximo de conversão, embora o valor da pressão tenha sido notavelmente baixo nesta condição. Isso se justifica pelo fato de a corrida 11 apresentar um resultado de rendimento de éteres muito baixo (R=18%) quando comparado com os valores obtidos na corrida confirmatória para validar o rendimento máximo de éter predito (C=83%; R=50%) e na otimização de múltiplas respostas (C=73%; R=44%). Portanto, a corrida 11 não favoreceu a viabilidade do processo com relação à obtenção dos produtos de interesse e vantagens experimentais e econômicas como fazem as corridas experimentais citadas.

Por fim, Lemos et al. (2018a) realizaram a mesma reação em um reator contínuo e relataram o valor máximo de 54% de conversão de glicerol. Esse resultado foi obtido em temperatura de 250 °C, razão molar etanol/glicerol de 10:1, 8,5 MPa, 0,40g de quantidade de catalisador e sistema reacional em fase de líquido comprimido. Portanto, o valor máximo realçado neste estudo é um resultado inovador. Afinal, demonstra uma excelente melhora na conversão do glicerol com o uso de uma pressão mais baixa e com a mistura reacional etanol + glicerol em fase de vapor superaquecido.

5.2.4. Discussão

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos das variáveis pressão, temperatura, razão molar etanol/glicerol e quantidade de catalisador na reação de eterificação do glicerol com etanol em um reator de leito fixo utilizando a zeólita beta como catalisador. O estudo foi realizado em temperaturas variando de 210 a 370 °C, pressões de 7 a 103 MPa, razão molar de etanol/glicerol de 4 a 30:1 e quantidade de catalisador de 0 a 0,95 g. Em termos de rendimento em éteres, o resultado ótimo de 50% foi obtido em 319 °C, pressão de 7,9 MPa,

razão molar etanol/glicerol de 25:1 e quantidade de catalisador de 0,69 g. De acordo com as curvas de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol + glicerol (Tabela 12 e Anexo A), nessas condições experimentais a mistura reacional encontrava-se em uma única fase, de vapor superaquecido. Para a conversão do glicerol, no mesmo ponto de validação do rendimento dos éteres, foi obtido um máximo de 83%.

Veiga et al. (2018) estudaram a eterificação do glicerol em reator batelada usando diversas zeólitas como catalisadores. Os autores mostraram que a hidrofobicidade/hidrofilicidade dos reagentes e catalisadores é crucial para se alcançar boas conversões e seletividades na reação de eterificação do glicerol. Nesse estudo, os autores concluíram que quanto maior a relação Si/Al, maior a hidrofobicidade do catalisador. Entre as zeólitas estudadas (Beta, ZSM-5, Y e USY), a Beta (Si/Al = 12,3) apresentou o maior índice de hidrofobicidade. Assim, a Zeólita Beta com relação Si/Al = 12,5 foi selecionada para o presente estudo e proporcionou uma boa interação entre os reagentes e a superfície do catalisador.

Cannilla et al. (2020) afirmaram que a formação de água em cada etapa da reação pode causar efeitos negativos na atividade catalítica, devido a restrições termodinâmicas e problemas na estabilidade do catalisador. Kiatkittipong et al. (2011) também observaram problemas de transferência de massa externa em altas conversões e na ausência de uma agitação satisfatória. Isso deve-se ao fato de que a presença de água nas cavidades porosas promove uma mudança no equilíbrio e as moléculas de água não são facilmente dessorvidas. Além disso, em aparatos reacionais compostos por sistemas fechados, não é possível realizar a remoção de água (Hoek et al., 2004). Dessa forma, além do uso da zeólita beta que apresenta caráter altamente hidrofóbico, em busca de superar os possíveis problemas provocados pela presença de altas concentrações de água, o uso de um sistema totalmente contínuo foi importante pois promoveu a constante remoção da água durante as reações. Assim, resultados inéditos foram obtidos e, ainda com um tempo de residência consideravelmente menor (22,5 a 120 segundos) do que os

encontrados na literatura (3 a 10 horas) (Mravec et al., 2017; Pariente and Tanchoux, 2009; Pinto et al., 2016; Paula M Veiga et al., 2017; Yadav et al., 2017; Yuan et al., 2011).

Além disso, neste estudo, utilizamos condições operacionais mais favoráveis de se trabalhar, tais como, temperatura e razão molar etanol/glicerol mais elevados e em fase de vapor superaquecido, do que Miranda et al. (2018) e Veiga et al. (2018). Essas considerações estão de acordo com os resultados demonstrados ao longo do trabalho, em que a temperatura apresentou o efeito mais significativo positivamente sobre a conversão e o rendimento em éteres. Sendo assim, para a maioria das corridas, temperaturas mais elevadas levaram a obtenção de melhores resultados em ambas as respostas de interesse, por atuarem mantendo o sistema reacional fora da região bifásica, minimizando problemas de transferência de massa.

Razões molares mais elevadas também atuaram auxiliando a manter a mistura reacional em uma única fase (minimizando os problemas relacionados a transferência de massa) e aumentaram o rendimento em éteres. No entanto, Hoek et al. (2004), alertaram quanto ao uso de razões molares excessivamente altas. Para os autores, quando quantidades demasiadamente elevadas de álcool são adicionadas na eterificação, a superfície do catalisador fica totalmente coberta com etanol, levando a solvatação dos sítios ácidos e diminuição de sua acidez. Então, são observadas taxas de reação menores do que no caso de uma superfície do catalisador parcialmente coberta, o que indica algum tipo de efeito inibidor do próprio etanol. Observa-se que comportamento similar ocorre com o uso de razões molares etanol/glicerol muito baixas, que proporcionam fraca adsorção do etanol na zeólita beta. Esse comportamento também está em acordo com o que foi observado no presente trabalho. A reação realizada com razão molar etanol/glicerol 4:1 (a menor razão molar utilizada no estudo), resultou em baixos resultados na conversão de glicerol e rendimento em éteres. E, em boa parte das corridas com razões molares de 17, 25 e 30:1, valores mais altos de rendimento em éteres foram obtidos.

Quanto à influência da pressão, ela atua mitigando os obstáculos causados pela transferência de massa, aumentando o contato dos reagentes com a superfície da zeólita beta. De acordo com as curvas de equilíbrio para a mistura etanol + glicerol (Tabela 12 e Anexo A), os melhores resultados de conversão de glicerol e rendimento foram encontrados quando a mistura glicerol + etanol encontrava-se em fase de vapor superaquecido e condições elevadas de temperatura (319 °C), razão molar etanol/glicerol (25:1) e pressão (7,9 MPa) elevados. Logo, a pressão atuou forçando a difusão dos gases e, conseqüente aumento da concentração dos reagentes na superfície da zeólita beta, garantindo então, maior adsorção do glicerol e etanol. Além disso, a pressurização, associada à temperatura e razão molar etanol/glicerol, ocasionou a ocorrência de uma única fase, de vapor superaquecido (Tabela 12 e Anexo A), minimizando limitações quanto a transferência de massa, que poderiam existir em caso de as reações se encontrarem em sistema bifásico (líquido + vapor).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

6.1. Conclusão

Neste trabalho, foi avaliada a otimização da eterificação do glicerol com etanol e diversas pressões em um reator de leito fixo utilizando como catalisadores a resina ácida Amberlyst 15 e a Zeólita Beta.

6.1.1. Eterificação de glicerol com etanol e uso de Amberlyst 15

No estudo desenvolvido com o uso da Amberlyst 15, de acordo com análise estatística, a quantidade de catalisador, a temperatura e a pressão tiveram efeitos significativos e positivos na conversão de glicerol e no rendimento em éteres. A razão molar etanol/glicerol foi um parâmetro significativo apenas no rendimento em éteres.

A análise canônica resultou em um rendimento máximo de éteres de 69% (242 °C, razão molar etanol/glicerol de 22:1, 0,63 g de catalisador e 7,1 MPa). Além disso, também foi possível identificar condições que levam a uma alta conversão de glicerol de 97% (269 °C, razão molar etanol/glicerol de 12:1, 0,78 g de catalisador e 2,5 MPa).

Para o ponto ótimo de rendimento em éteres, o sistema etanol + glicerol encontrava-se em fase de líquido comprimido e para o valor máximo de conversão de glicerol, em fase de vapor superaquecido. Finalmente, a partir da otimização de múltiplas respostas foi possível encontrar condições que levassem simultaneamente a altos valores de ambas as respostas.

6.1.2. Eterificação de glicerol com etanol e uso de Zeólita Beta

Na eterificação do glicerol com etanol catalisado por beta zeólita sob pressões variadas, a análise estatística demonstrou que tanto para a conversão de glicerol quanto para o rendimento de éteres, as variáveis: temperatura, quantidade de catalisador e pressão tiveram efeitos

significativos e positivos. A razão molar etanol/glicerol foi um parâmetro significativo apenas no rendimento dos éteres.

A otimização de múltiplas respostas permitiu encontrar condições que conduzam simultaneamente a valores elevados de ambas as respostas. A análise canônica levou a um rendimento máximo de éteres de 50% (319 °C, razão molar etanol/glicerol de 25:1, 0,69 de catalisador e 7,9 MPa). Além disso, também foi possível identificar condições que levam a uma conversão máxima de glicerol de 83% no mesmo ponto da corrida de confirmação para validar o rendimento máximo de éter previsto. Para as duas respostas de interesse máximas encontradas, o sistema etanol + glicerol encontrava-se em fase de vapor superaquecido.

Portanto, conclui-se com os resultados obtidos para a conversão de glicerol e rendimento em éteres, a viabilidade do processo e econômica da eterificação de glicerol com etanol em um reator de leito fixo, com o uso de ambos os catalisadores. Afinal, as reações podem ser realizadas sob condições de pressão moderadas, também com o sistema reacional em fase de vapor superaquecido. Dessa forma, não há necessidade de garantir que a mistura de reação esteja sempre em fase líquida para minimizar os efeitos relacionados à transferência de massa e para a obtenção de resultados satisfatórios.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Realizar reações de oligomerização de glicerol em reator batelada e com diversos catalisadores;

- ✓ Desenvolver um novo trabalho da reação de eterificação de etanol em reator contínuo com pressões variadas, mas utilizando o glicerol bruto. O glicerol bruto será proveniente diretamente da reação esterificação de biodiesel com ácido oléico e etanol, sem prévia

purificação e refino. E, então o objetivo geral será a avaliação da viabilidade do uso do glicerol bruto, a partir da dos resultados de conversão de glicerol, rendimento e seletividade em éteres;

- ✓ Realizar reações de eterificação de glicerol bruto com etanol em reator batelada para comparação dos resultados com as reações realizadas previamente em reator contínuo e testar a estabilidade dos catalisadores.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adam, F., Hassan, H.E., Hello, K.M., 2012. The synthesis of N-heterocyclic carbene-silica nano-particles and its catalytic activity in the cyclization of glycerol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 619–630. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.01.013>
- Almas, Q., Sievers, C., Jones, C.W., 2019. Role of mesopore generation method in structure, activity and stability of MFI catalysts in glycerol acetylation. *Appl. Catal. A Gen.* 571, 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.015>
- An, S., Sun, Y., Song, D., Zhang, Q., Guo, Y., Shang, Q., 2016. Arenesulfonic acid-functionalized alkyl-bridged organosilica hollow nanospheres for selective esterification of glycerol with lauric acid to glycerol mono- and dilaurate. *J. Catal.* 342, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.004>
- Ardi, M.S., Aroua, M.K., Hashim, N.A., 2015. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>
- Arvelos, S., Rade, L.L., Watanabe, E.O., Hori, C.E., Romanielo, L.L., 2014. Evaluation of different contribution methods over the performance of Peng-Robinson and CPA equation of state in the correlation of VLE of triglycerides, fatty esters and glycerol+CO₂ and alcohol. *Fluid Phase Equilib.* 362, 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.040>
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.R.A., Sulaiman, N.M.N., 2011. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Appl. Energy* 88, 4239–4251. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>
- Ayoub, M., Khayoon, M.S., Abdullah, A.Z., 2012. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresour. Technol.* 112, 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.103>

- Bac, S., Say, Z., Kocak, Y., Ercan, K.E., Harfouche, M., Ozensoy, E., Avci, A.K., 2019. Exceptionally active and stable catalysts for CO₂ reforming of glycerol to syngas. *Appl. Catal. B Environ.* 256, 117–808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117808>
- Bagheri, S., Muhd, N., Yehye, W.A., 2015. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.031>
- Banu, I., Bumbac, G., Bombos, D., Velea, S., Gălan, A.M., Bozga, G., 2019. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. *Renew. Energy* 148, 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.060>
- Barros, F.J.S., Moreno-Tost, R., Cecilia, J.A., Ledesma-Muñoz, A.L., de Oliveira, L.C.C., Luna, F.M.T., Vieira, R.S., 2017. Glycerol oligomers production by etherification using calcined eggshell as catalyst. *Mol. Catal.* 433, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.030>
- Batutah, M.A., Kuswandi, K., Wibawa, G., 2020. Isobaric Binary Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol + Glycerol and 1-Propanol + Glycerol Systems at 16.0 and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* 65, 3802–3807. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00089>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buratti, C., Barbanera, M., Lascaro, E., Cotana, F., 2018. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. *Waste Manag.* 73, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.012>
- Cai, F., Pan, D., Ibrahim, J.J., Zhang, J., Xiao, G., 2018. Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor. *Appl. Catal. A Gen.* 564, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.029>

- Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, L., Frusteri, F., 2015. Batch reactor coupled with water permselective membrane: Study of glycerol etherification reaction with butanol. *Chem. Eng. J.* 282, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.013>
- Cannilla, C., Bonura, G., Maisano, S., Frusteri, L., Migliori, M., Giordano, G., Todaro, S., Frusteri, F., 2020. Zeolite-assisted etherification of glycerol with butanol for biodiesel oxygenated additives production. *J. Energy Chem.* 48, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.002>
- Chakrabarti, A., Sharma, M.M., 1993. Cationic ion exchange resins as catalyst. *React. Polym.* 20, 1–45. [https://doi.org/10.1016/0923-1137\(93\)90064-M](https://doi.org/10.1016/0923-1137(93)90064-M)
- Chen, L., Nohair, B., Zhao, D., Kaliaguine, S., 2018. Glycerol acetalization with formaldehyde using heteropolyacid salts supported on mesostructured silica. *Appl. Catal. A Gen.* 549, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.027>
- Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., Navarrete, B., 2017. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79, 1400–1413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- Dalla Costa, B.O., Decolatti, H.P., Legnoverde, M.S., Querini, C.A., 2017. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. *Catal. Today* 289, 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.09.015>
- Das, B., Thirupathi, P., Mahender, I., Reddy, V.S., Rao, Y.K., 2006. Amberlyst-15: An efficient reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes and 1,8-dioxo-decahydroacridines. *J. Mol. Catal. A Chem.* 247, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.11.048>
- Demirbas, A., 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers. Manag.* 49, 2106–2116.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.020>

Derringer, G., Suich, R., 1980. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *J. Qual. Technol.* 12, 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>

Dhabhai, R., Ahmadifeijani, E., Dalai, A.K., Reaney, M., 2016. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. *Sep. Purif. Technol.* 168, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.030>

Dibenedetto, A., Angelini, A., Aresta, M., Ethiraj, J., Fragale, C., Nocito, F., 2011. Converting wastes into added value products: From glycerol to glycerol carbonate, glycidol and epichlorohydrin using environmentally friendly synthetic routes. *Tetrahedron* 67, 1308–1313. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.11.070>

Enweremadu, C.C., Mbarawa, M.M., 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 2205–2224. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.007>

Estevez, R., López, M.I., Luna, D., Bautista, F.M., 2016. Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas. *Appl. Catal. A Gen.* 526, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.019>

Ferreira, C., Araujo, A., Calvino-Casilda, V., Cutrufello, M.G., Rombi, E., Fonseca, A.M., Bañares, M.A., Neves, I.C., 2018. Y zeolite-supported niobium pentoxide catalysts for the glycerol acetalization reaction. *Microporous Mesoporous Mater.* 271, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.010>

Ferreira, M.O., Sousa, E.M.B.D., Cardozo Filho, L., Silva, C., 2014. Glycerol as additive for fuels - A review. *Lat. Am. Appl. Res.* 44, 47–56. <https://doi.org/10.52292/j.laar.2014.418>

Freitas, I.C., Manfro, R.L., Souza, M.M.V.M., 2018. Hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in continuous system without hydrogen addition over Cu-Ni catalysts. *Appl. Catal.*

B Environ. 220, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.030>

Frusteri, F., Arena, F., Bonura, G., Cannilla, C., Spadaro, L., Blasi, O. Di, 2009. Applied Catalysis A : General Catalytic etherification of glycerol by tert -butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Appl. Catal. A Gen.* 367, 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.037>

Gelosa, D., Ramaioli, M., Valente, G., Morbidelli, M., 2003. Chromatographic Reactors: Esterification of Glycerol with Acetic Acid Using Acidic Polymeric Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6536–6544. <https://doi.org/10.1021/ie030292n>

Gholami, Z., Abdullah, A.Z., Lee, K.T., 2014. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 327–341. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.092>

González, M.D., Cesteros, Y., Salagre, P., 2013. Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* 450, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.028>

Granados-Reyes, J., Salagre, P., Cesteros, Y., 2018. Boosted selectivity towards glycerol carbonate using microwaves vs conventional heating for the catalytic transesterification of glycerol. *Appl. Clay Sci.* 156, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.025>

Guerrero-Urbaneja, P., García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., 2014. Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. *Appl. Catal. A Gen.* 470, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.051>

Heitbaum, M., Glorius, F., Escher, I., 2006. Asymmetric heterogeneous catalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 45, 4732–4762. <https://doi.org/10.1002/anie.200504212>

Hermida, L., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2011. Synthesis of monoglyceride through

- glycerol esterification with lauric acid over propyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst. *Chem. Eng. J.* 174, 668–676. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.072>
- Hoek, I., Nijhuis, T.A., Stankiewicz, A.I., Moulijn, J.A., 2004. Kinetics of solid acid catalysed etherification of symmetrical primary alcohols: Zeolite BEA catalysed etherification of 1-octanol. *Appl. Catal. A Gen.* 266, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.005>
- Jaworski, M.A., Vega, S.R., Aurora, J.S.M.L.C.A.R.S., Lopez, S., 2015. Glycerol etherification with benzyl alcohol over sulfated zirconia catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 505, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.027>
- Jouve, A., Nagy, G., Somodi, F., Tiozzo, C., Villa, A., Balerna, A., Beck, A., Evangelisti, C., Prati, L., 2018. Gold-silver catalysts: Effect of catalyst structure on the selectivity of glycerol oxidation. *J. Catal.* 368, 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.019>
- Jung, H., Lee, Y., Kim, D., Han, S.O., Kim, S.W., Lee, J., Kim, Y.H., Park, C., 2012. Enzymatic production of glycerol carbonate from by-product after biodiesel manufacturing process. *Enzyme Microb. Technol.* 51, 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2012.05.004>
- Kaskow, I., Decyk, P., Sobczak, I., 2018. The effect of copper and silver on the properties of Au-ZnO catalyst and its activity in glycerol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 444, 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.285>
- Katryniok, B., Paul, S., Bellière-Baca, V., Rey, P., Dumeignil, F., 2010. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chem.* 12, 2079–2098. <https://doi.org/10.1039/c0gc00307g>
- Kiatkittipong, W., Intarachoen, P., Laosiripojana, N., 2011. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 35, 2034–2043. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.01.016>
- Klepáčová, K., Mravec, D., Kaszonyi, A., Bajus, M., 2007. Etherification of glycerol and

- ethylene glycol by isobutylene. *Appl. Catal. A Gen.* 328, 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.031>
- Kondawar, S.E., Mane, R.B., Vasishta, A., More, S.B., Dhengale, S.D., Rode, C. V., 2017. Carbonylation of glycerol with urea to glycerol carbonate over supported Zn catalysts. *Appl. Petrochemical Res.* 7, 41–53. <https://doi.org/10.1007/s13203-017-0177-2>
- Kontogeorgis, G.M., Liang, X., Arya, A., Tsivintzelis, I., 2020. Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? *Chem. Eng. Sci. X* 7, 100060. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2020.100060>
- Kumar, L.R., Yellapu, S.K., Tyagi, R.D., Zhang, X., 2019. A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. *Bioresour. Technol.* 293, 122–155.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122155>
- Lee, H.J., Seung, D., Jung, K.S., Kim, H., Filimonov, I.N., 2010. Etherification of glycerol by isobutylene: Tuning the product composition. *Appl. Catal. A Gen.* 390, 235–244.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.014>
- Lemos, C.O.T., 2018. Estudo da eterificação catalítica de glicerol em reator contínuo. *Repositório UFU* 90. <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.766>
- Lemos, Caroline O T, Rade, L.L., Barrozo, M.A.D.S., Cardozo-filho, L., Hori, C.E., 2018. Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure. *Fuel Process. Technol.* 178, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.015>
- Lemos, C.O.T., Rade, L.L., Barrozo, M.A.S., Fernandes, L.D., Cardozo-filho, L., Hori, C.E., 2017. Optimization of catalytic glycerol etherification with ethanol in a continuous reactor. *Energy & Fuels* 31, 5158–5164. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00194>
- Lemos, Caroline Ortega Terra, Rade, L.L., Gilfrida, W.M., Pisoni, G., Cardozo-Filho, L., Hori, C.E., 2018. Experimental and modeling vapor-liquid equilibrium for the binary systems

- {ethanol(1) + glycerol(2)} and {tert-butanol(1) + glycerol(2)} at high pressures. *J. Chem. Thermodyn.* 123, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.023>
- Li, C., He, B., Ling, Y., Tsang, C.W., Liang, C., 2018. Glycerol hydrogenolysis to n-propanol over Zr-Al composite oxide-supported Pt catalysts. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 39, 1121–1128. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63068-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63068-2)
- Liu, J., Zhang, Z., Zhang, P., Yang, B., 2019. On the kinetics of multiphase etherification of glycerol with isobutene. *Chem. Eng. J.* 375, 122–137. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122037>
- Liu, X.Y., Huang, M., Ma, H.L., Zhang, Z.Q., Gao, J.M., Zhu, Y.L., Han, X.J., Guo, X.Y., 2010. Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules* 15, 7188–7196. <https://doi.org/10.3390/molecules15107188>
- Lopez-Echeverry, J.S., Reif-Acherman, S., Araujo-Lopez, E., 2017. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilib.* 447, 39–71. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.05.007>
- Manjunathan, P., Maradur, S.P., Halgeri, A.B., Shanbhag, G. V., 2015. Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite. *J. Mol. Catal. A Chem.* 396, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.028>
- Marimuthu, M., Marimuthu, P., Ashok, A.K., Palanivelu, S., Rajagopalan, V., 2018. Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Mol. Catal.* 460, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.002>
- Marinho, C.M., Marcos, M.A., Hori, C.E., 2020. Optimization of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under various pressures. *Energy* 207, 118301. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118301>

- Melero, J.A., Vicente, G., Paniagua, M., Morales, G., Muñoz, P., 2012. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. *Bioresour. Technol.* 103, 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.105>
- Miranda, C., Urresta, J., Cruchade, H., Tran, A., Benghalem, M., Astafan, A., Gaudin, P., Daou, T.J., Ramírez, A., Pouilloux, Y., Sachse, A., Pinard, L., 2018. Exploring the impact of zeolite porous voids in liquid phase reactions : The case of glycerol etherification by tert - butyl alcohol. *J. Catal.* 365, 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.009>
- Monteiro, M.R., Kugelmeier, C.L., Pinheiro, R.S., Batalha, M.O., da Silva César, A., 2018. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 88, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Mota, C.J.A., Silva, C.X.A.D., Gonçalves, V.L.C., 2009. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova* 32, 639–648. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422009000300008>
- Mravec, D., Turan, A., Filková, A., Mikesková, N., Volkovicsová, E., Onyestyák, G., Harnos, S., Lónyi, F., Valyon, J., Kaszonyi, A., 2017. Catalytic etherification of bioglycerol with bioethanol over H-Beta, H-Y and H-MOR zeolites. *Fuel Process. Technol.* 159, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.012>
- Neves, T.M., Fernandes, J.O., Lião, L.M., Deise da Silva, E., Augusto da Rosa, C., Mortola, V.B., 2019. Glycerol dehydration over micro- and mesoporous ZSM-5 synthesized from a one-step method. *Microporous Mesoporous Mater.* 275, 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.09.006>
- Nguyen-Phu, H., Shin, E.W., 2018. Investigating time-dependent Zn species over Zn-based catalysts in glycerol carbonylation with urea and their roles in the reaction mechanism. *Appl. Catal. A Gen.* 561, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.016>

- Obafemi, Y.D., Taiwo, O.S., Omodara, O.J., Dahunsi, O.S., Oranusi, S., 2018. Biodegradation of crude petroleum by bacterial consortia from oil-contaminated soils in Ota, Ogun State, South-Western, Nigeria. *Environ. Technol. Innov.* 12, 230–242. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.09.006>
- OECD, 2021. Agricultural Policy Monitoring and Evaluation 2021: Addressing the challenges facing food systems. OECD Publ. 605. <https://doi.org/10.1787/22217371>
- Oh, S., Park, C., 2015. Enzymatic production of glycerol acetate from glycerol. *Enzyme Microb. Technol.* 69, 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2014.11.004>
- Oliveira, M.B., Queimada, A.J., Coutinho, J.A.P., 2010. Modeling of biodiesel multicomponent systems with the cubic-plus- association (CPA) equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1419–1427. <https://doi.org/10.1021/ie901264d>
- Palčić, A., Babić, S., Maršavelski, A., Galić, M., Popović, N.T., Perović, I.S., Čož-Rakovac, R., Bronić, J., Valtchev, V., 2020. Nanosized zeolite beta - Determining the safety of usage by zebrafish *Danio rerio* embryos. *Microporous Mesoporous Mater.* 299. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110103>
- Pariante, S., Tanchoux, N., 2009. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem.* 11, 1256–1261. <https://doi.org/10.1039/b905405g>
- Pérez-Barrado, E., Pujol, M.C., Aguiló, M., Llorca, J., Cesteros, Y., Díaz, F., Pallarès, J., Marsal, L.F., Salagre, P., 2015. Influence of acid-base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. *Chem. Eng. J.* 264, 547–556. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.117>
- Pinto, B.P., de Lyra, J.T., Nascimento, J.A.C., Mota, C.J.A., 2016. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel* 168, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
- Rade, L.L., Lemos, C.O.T., Barrozo, M.A.S., Ribas, R.M., Monteiro, R.S., Hori, C.E., 2017.

- Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid. *Renew. Energy* 115, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.035>
- Rahim, S.A.N.M., Lee, C.S., Abnisa, F., Aroua, M.K., Daud, W.A.W., Cognet, P., Pérès, Y., 2019. A Review of Recent Developments on Kinetics Parameters for Glycerol Electrochemical Conversion – A by-product of Biodiesel. *Sci. Total Environ.* 135–137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135137>
- Rahmat, N., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2010. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14, 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>
- Richter, F.H., Pupovac, K., Palkovits, R., Schüth, F., 2013. Set of acidic resin catalysts to correlate structure and reactivity in fructose conversion to 5-hydroxymethylfurfural. *ACS Catal.* 3, 123–127. <https://doi.org/10.1021/cs3007439>
- Ronix, A.A., Pezoti, O., Souza, L.S., Souza, P.A.F., Bedin, K.C., Souza, S.C., Melo, S.A.R., Cazetta, L., Almeida, V.C., 2017. Hydrothermal carbonization of coffee husk: optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Biochem. Pharmacol.* 5, 4841–4849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>
- Roze, M., Kampars, V., Teivena, K., Kampare, R., Liepins, E., 2013. Catalytic Etherification of Glycerol with Alcohols. *Mater. Sci. Appl. Chem.* 28, 67–72. <https://doi.org/10.7250/msac.2013.011>
- Ruppert, A.M., Meeldijk, J.D., Kuipers, B.W.M., Erné, B.H., Weckhuysen, B.M., 2008. Glycerol etherification over highly active CaO-based materials: New mechanistic aspects and related colloidal particle formation. *Chem. - A Eur. J.* 14, 2016–2024. <https://doi.org/10.1002/chem.200701757>
- Salehpour, S., Dube, M.A., 2011. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Macromol. Chem. Phys.* 212, 1284–1293.

<https://doi.org/10.1002/macp.201100064>

- Sangkhum, P., Yanamphorn, J., Wangriya, A., Ngamcharussrivichai, C., 2019. Ca–Mg–Al ternary mixed oxides derived from layered double hydroxide for selective etherification of glycerol to short-chain polyglycerols. *Appl. Clay Sci.* 173, 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.006>
- Saxena, S.K., Al-muhtaseb, A.H., Viswanadham, N., 2015. Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite. *Fuel* 159, 837–844. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.028>
- Shimoyama, Y., Abeta, T., Zhao, L., Iwai, Y., 2009. Fluid Phase Equilibria Measurement and calculation of vapor – liquid equilibria for methanol + glycerol and ethanol + glycerol systems at 493 – 573 K 284, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.06.010>
- Shokrollahi Yancheshmeh, M., Alizadeh Sahraei, O., Aissaoui, M., Iliuta, M.C., 2020. A novel synthesis of NiAl₂O₄ spinel from a Ni-Al mixed-metal alkoxide as a highly efficient catalyst for hydrogen production by glycerol steam reforming. *Appl. Catal. B Environ.* 265, 118–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118535>
- Simone, N., Carvalho, W.A., Mandelli, D., Ryoo, R., 2016. Nanostructured MFI-type zeolites as catalysts in glycerol etherification with tert-butyl alcohol. *J. Mol. Catal. A Chem.* 422, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.005>
- Sivaiah, M. V, Valange, S., Barrault, J., 2012. Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols. *Catal. Today* 198, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.073>
- Srinivas, M., Raveendra, G., Parameswaram, G., Prasad, P.S.S., Lingaiah, N., 2016. 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*. Elsevier B.V.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.005>

- Van Oers, C.J., Stevens, W.J.J., Bruijn, E., Mertens, M., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., Meynen, V., Cool, P., 2009. Formation of a combined micro- and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles. *Microporous Mesoporous Mater.* 120, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.056>
- Veiga, P.M., Gomes, A.C.L., Veloso, C. de O., Henriques, C.A., 2018. Etherification of different glycols with ethanol or 1-octanol catalyzed by acid zeolites. *Mol. Catal.* 458, 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.027>
- Veiga, Paula M, Gomes, A.C.L., Veloso, C.O., Henriques, C.A., 2017. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Appl. Catal. A Gen.* 548, 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
- Veiga, Paula M., Gomes, A.C.L., Veloso, C.O., Henriques, C.A., 2017. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Appl. Catal. A Gen.* 548, 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
- Wolfson, A., Snezhko, A., Meyouhas, T., Tavor, D., 2012. Glycerol derivatives as green reaction mediums. *Green Chem. Lett. Rev.* 5, 7–12. <https://doi.org/10.1080/17518253.2011.572298>
- Xiao, Y., Xiao, G., Varma, A., 2013. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 14291–14296. <https://doi.org/10.1021/ie402003u>
- Yadav, V.P., Maity, S.K., Shee, D., 2017. Etherification of Glycerol with Ethanol over Solid Acid Catalysts: Kinetic Study Using Cation Exchange Resin. *Indian Chem. Eng.* 59, 117–135. <https://doi.org/10.1080/00194506.2016.1139472>
- Yang, G., Wang, L., Jiang, H., 2021. Preparation of β zeolite with intracrystalline mesoporosity via surfactant -templating strategy and its application in ethanol-acetaldehyde to

butadiene. *Microporous Mesoporous Mater.* 316, 110949.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110949>

Yu, W., Hidajat, K., Ray, A.K., 2004. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15. *Appl. Catal. A Gen.* 260, 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.017>

Yuan, Z., Xia, S., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X., 2011. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. *Energy & Fuels* 25, 3186–3191. <https://doi.org/10.1021/ef200366q>

Zagho, M.M., Hassan, M.K., Khraisheh, M., Al-Maadeed, M.A.A., Nazarenko, S., 2021. A review on recent advances in CO₂ separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). *Chem. Eng. J. Adv.* 6, 100091. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100091>

Zhang, F., Ren, X., Huang, H., Huang, J., Sudhakar, M., Liu, L., 2018. High-performance phosphate supported on HZSM-5 catalyst for dehydration of glycerol to acrolein. *Chinese J. Chem. Eng.* 26, 1031–1040. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.01.005>

Zhang, X., Zhao, Y., Xu, S., Yang, Y., Liu, J., Wei, Y., Yang, Q., 2014. Polystyrene sulphonic acid resins with enhanced acid strength via macromolecular self-assembly within confined nanospace. *Nat. Commun.* 5, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms4170>

ANEXOS

Anexo A - Avaliação do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol (1) + glicerol (2)

(Fonte: Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato Romanielo – FEQ UFU)

A avaliação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas é uma ferramenta importante na seleção das condições operacionais de processos. O uso de equações de estado visando esta avaliação já está bem estabelecido na literatura (Kontogeorgis et al., 2020). Dentre as equações de estado, a equação de Peng-Robinson tem sido amplamente utilizada (Lopez-Echeverry et al., 2017). No entanto, o desempenho das equações cúbicas na descrição do ELV de misturas depende, fundamentalmente, das propriedades críticas e fator acêntrico das espécies puras, bem como da regra de mistura utilizada para cálculo dos parâmetros cruzados e aplicação de parâmetros de ajuste.

Trabalhos anteriores do grupo (Arvelos et al., 2014; Lemos et al., 2018) já utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson para a descrição do equilíbrio líquido vapor envolvendo a mistura etanol-glicerol. Os autores utilizaram diferentes valores de propriedades dos fluidos puros com e sem o uso de parâmetros de ajuste. Os parâmetros utilizados por Arvelos et al., 2014, Lemos et al., 2018 e no presente trabalho são apresentados na Tabela A1.

Tabela A1 – Propriedades críticas e fator acêntrico das espécies puras utilizadas neste trabalho

Referência	Etanol			Glicerol		
	T _c [°C]	P _c [bar]	ω [-]	T _c [°C]	P _c [bar]	ω [-]
Arvelos et al. (2015)	240,8	61,48	0,645	429,5	67,84	0,9338
Lemos et al. (2018)	240,9	61,37	0,643	576,9	75,00	0,5127
Presente trabalho	241,6	61,48	0,6453	429,5	67,84	0,9338

Os desvios relativos obtidos por Arvelos et al., 2014 são inferiores aos obtidos por Lemos et al., 2018. No entanto, visando uma melhor descrição e considerando que o banco de dados NIST reporta uma grande variância nos dados experimentais de temperatura crítica para o etanol ($241,6 \pm 7^\circ\text{C}$), este trabalho utilizou a temperatura crítica do etanol de 241,6 K, reportada por Oliveira et al., 2010.

Inicialmente, o algoritmo phi-phi implementado para descrição do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-glicerol foi realizado utilizando a equação de Peng-Robinson, com os parâmetros apresentados na Tabela A1. Ainda, a regra clássica de mistura de van der Waals foi validada em condições de baixa ($P = 0,1 \text{ MPa}$) e alta pressão ($T = 220^\circ\text{C}$ e 250°C). Os resultados foram comparados com dados experimentais reportados por Batutah et al., 2020, Shimoyama et al., 2009 e com resultados apresentados por Arvelos et al., 2014 e Lemos et al., 2018. Os resultados são apresentados na Figura A1. Os valores dos desvios relativos médios são apresentados na Tabela A2. Na mesma tabela (A2), são listados também os valores dos parâmetros de ajuste, dos parâmetros cruzados utilizados por Lemos et al., 2018.

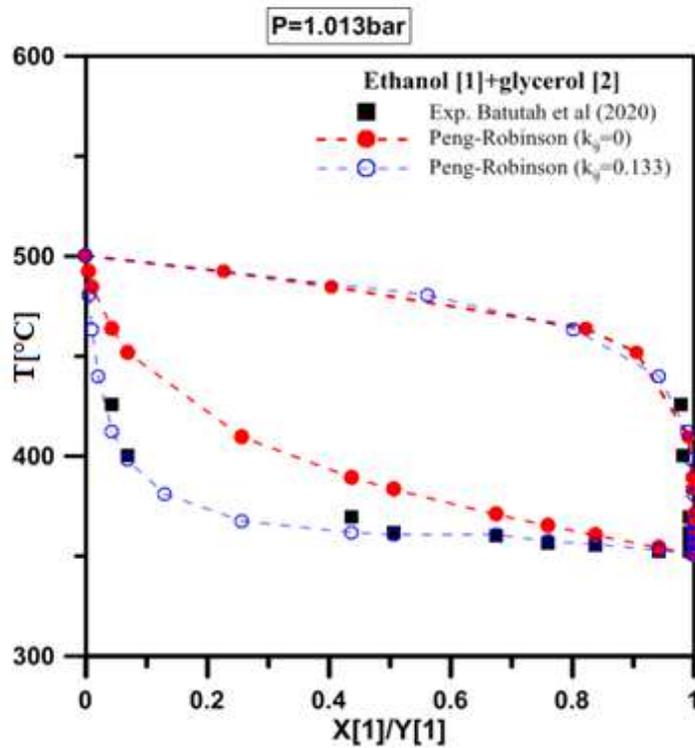


Figura A1 - Diagrama Txy em P = 1,013 bar do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2).

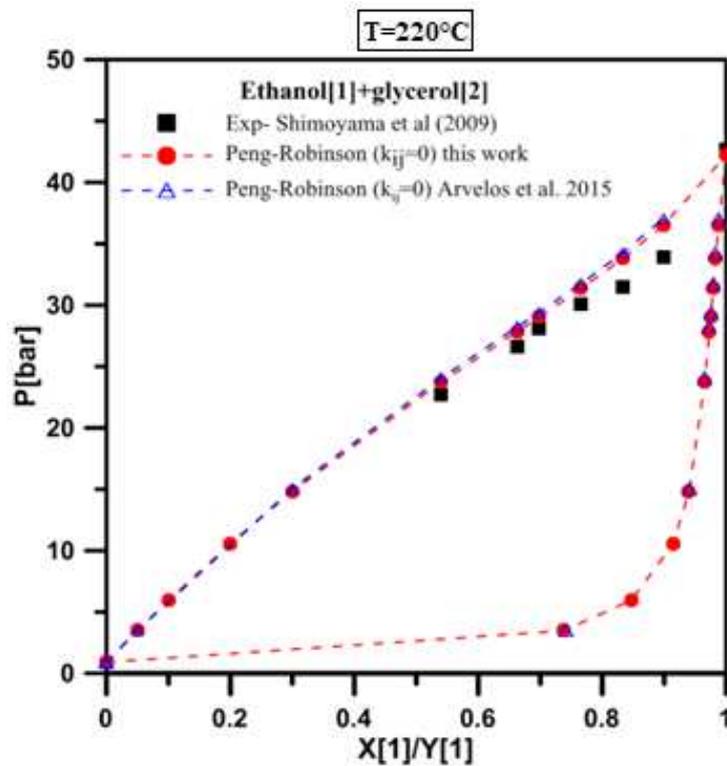


Figura A2 - Diagrama Pxy do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2) para T= 220°C.

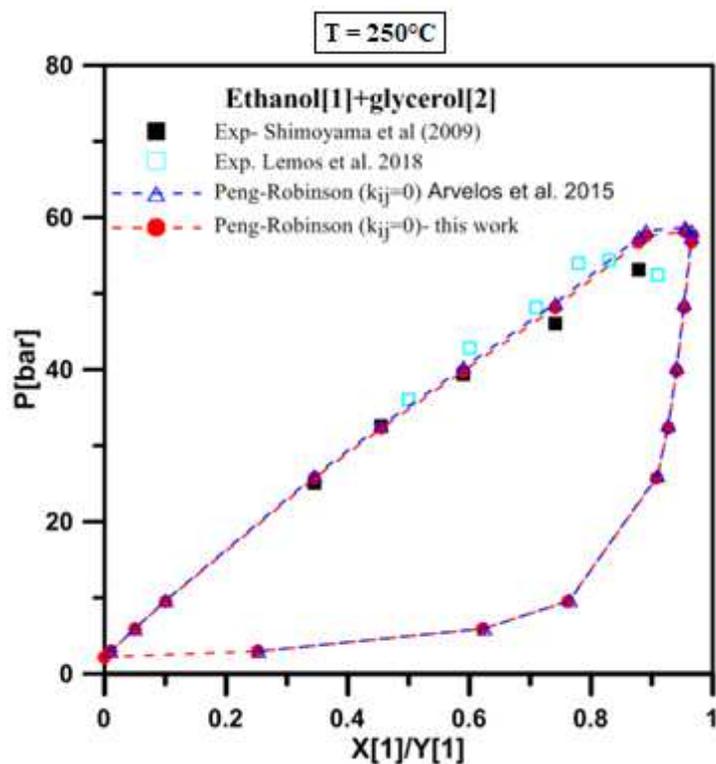


Figura A3 - Diagrama Pxy do ELV da mistura etanol (1) + glicerol (2) para T= 250°C.

Tabela A2 - Parâmetros de ajuste utilizados e desvio relativo médio.

Referência	Condição de equilíbrio								
	P=0,1 MPa			T=220°C			T=250°C		
	k_{ij}	l_{ij}	DMR (%)	k_{ij}	l_{ij}	*DMR (%)	k_{ij}	l_{ij}	DMR (%)
Arvelos et al. (2015)	-	-	-	0	0	6,7	0	0	4,1
Lemos et al. (2018)	-	-	-	-	-	-	-0,06	-0,02	4,6
Presente trabalho	0	0	4,9	0	0	4,6	0	0	3,3
	0,133	0	0,9	-	-	-	-	-	-

*DMR=desvio relativo médio

As propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros utilizados no presente trabalho apresentaram melhores resultados em relação àqueles previamente reportados por Arvelos et al., 2014 e Lemos et al., 2018. Assim, estas propriedades foram utilizadas para predição do comportamento Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) nas temperaturas de 210, 240, 290, 340 e 370°C. Nestas simulações, os parâmetros de ajuste k_{ij} e l_{ij} foram mantidos iguais a zero. A Figura A4 apresenta o conjunto de todas as simulações.

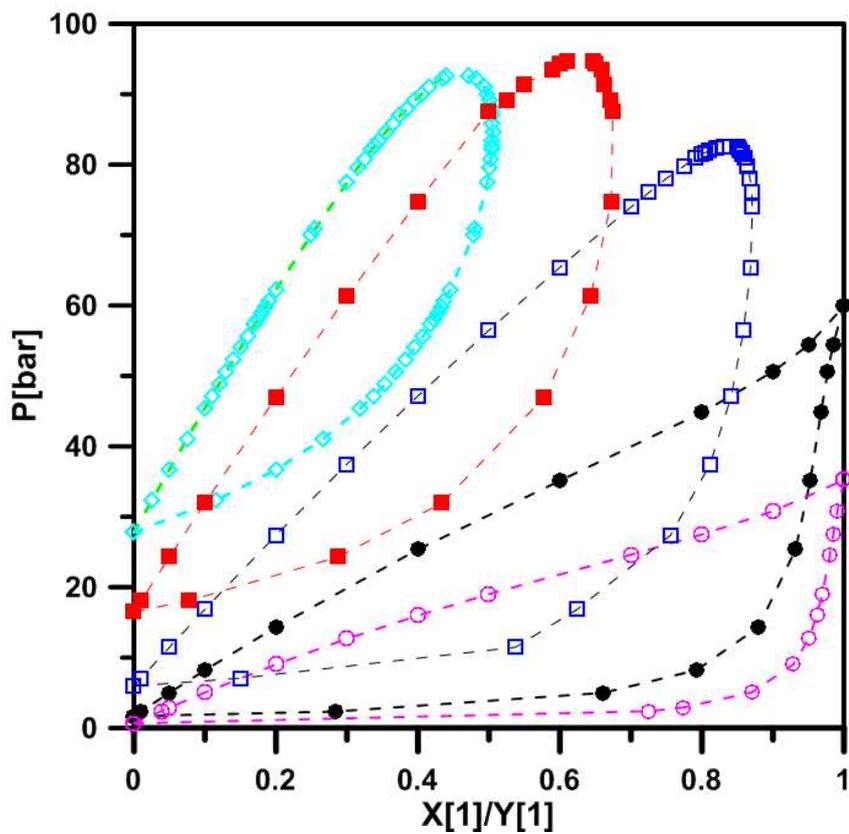


Figura A4 - Diagrama Txy da mistura etanol(1)+glicerol(2) preditos pela equação de Peng-Robinson e regra clássica de mistura de van der Waals ($k_{ij}=0$). Círculos abertos ($T=210^{\circ}\text{C}$); círculos fechados ($T=240^{\circ}\text{C}$); quadrados abertos ($T=290^{\circ}\text{C}$); quadrados fechados ($T=340^{\circ}\text{C}$) e losangos abertos ($T=370^{\circ}\text{C}$).

A condição inicial da mistura etanol (1) + glicerol (2) em cada uma das corridas experimentais realizadas neste estudo, nas temperaturas de 210, 240, 290, 340 e 370°C, pode ser observada nas Figuras A5, A6, A7, A8 e A9, respectivamente.

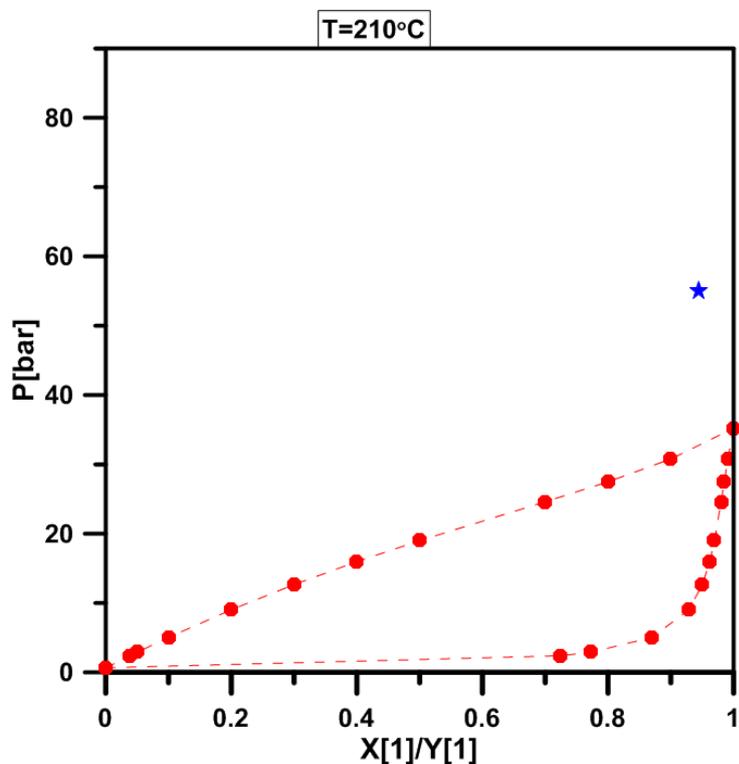


Figura A5 - Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 210°C. Círculos fechados representam valores preditos pela equação de Peng-Robinson. A estrela representa a condição operacional estudada nesse trabalho em 210°C (corrida 17).

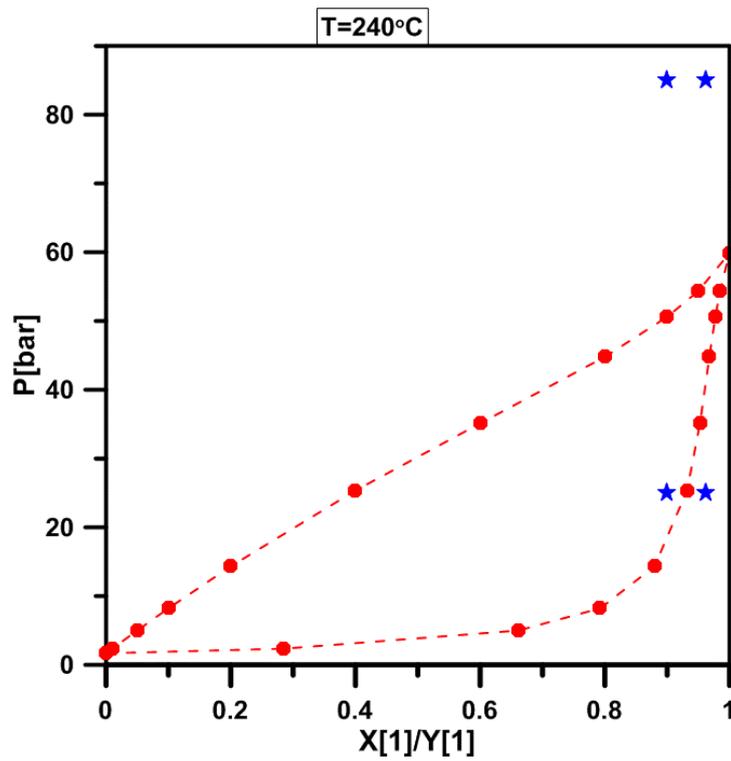


Figura A6 - Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 240°C. Os círculos fechados representam valores preditos pela equação de Peng-Robinson. As estrelas representam as condições operacionais estudadas nesse trabalho em 240°C (corridas 1 e 8).

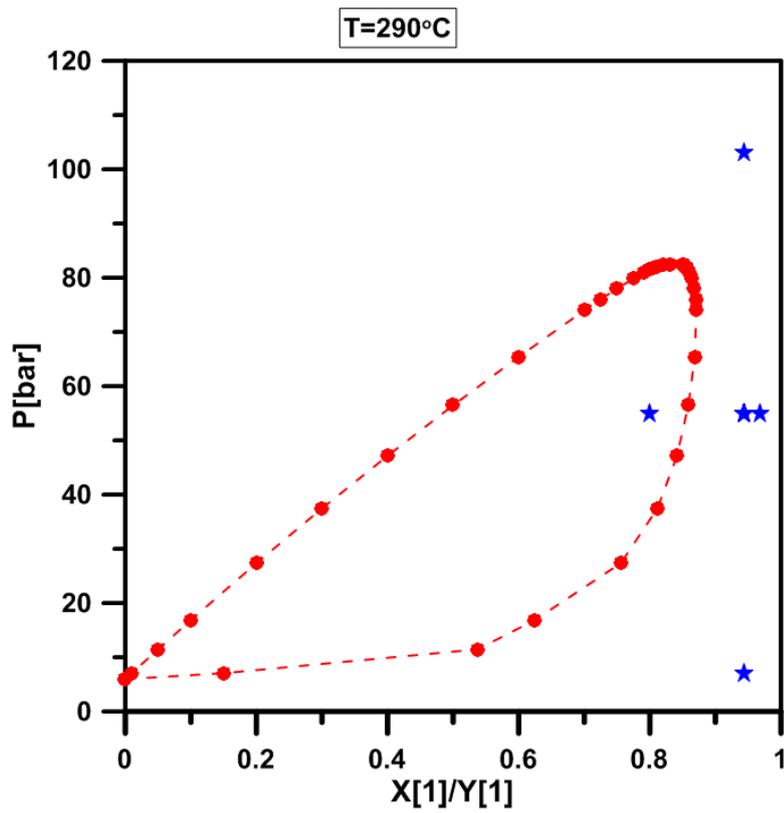


Figura A7 - Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 290°C. Os círculos fechados representam valores preditos pela equação de Peng-Robinson. As estrelas representam as condições operacionais estudadas nesse trabalho em 290°C (corridas 19 e 28).

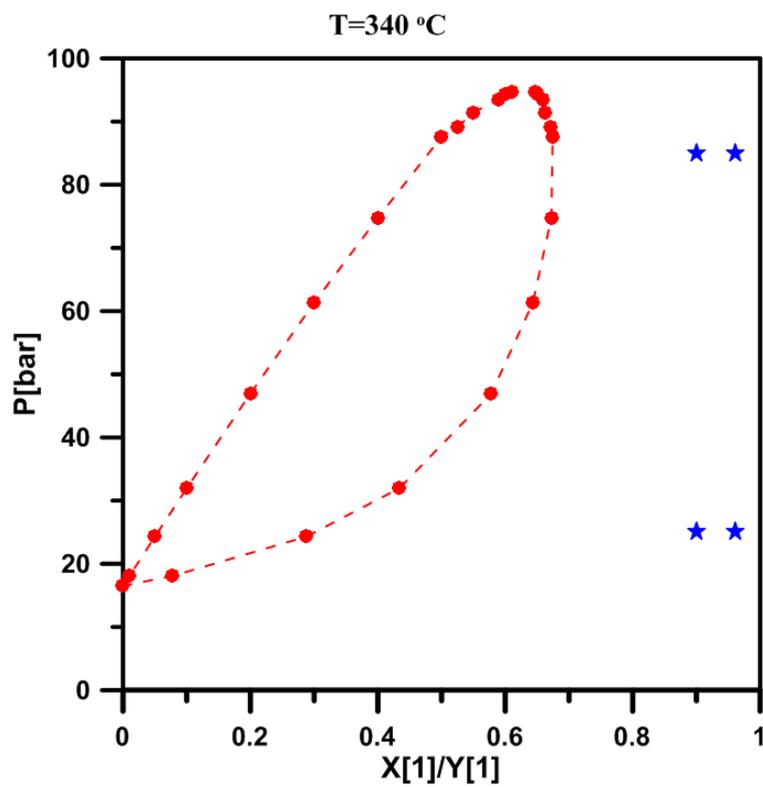


Figura A8 - Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 340°C. Os círculos fechados representam valores preditos pela equação de Peng-Robinson. As estrelas representam as condições operacionais estudadas nesse trabalho a 340°C (corridas 19 e 28).

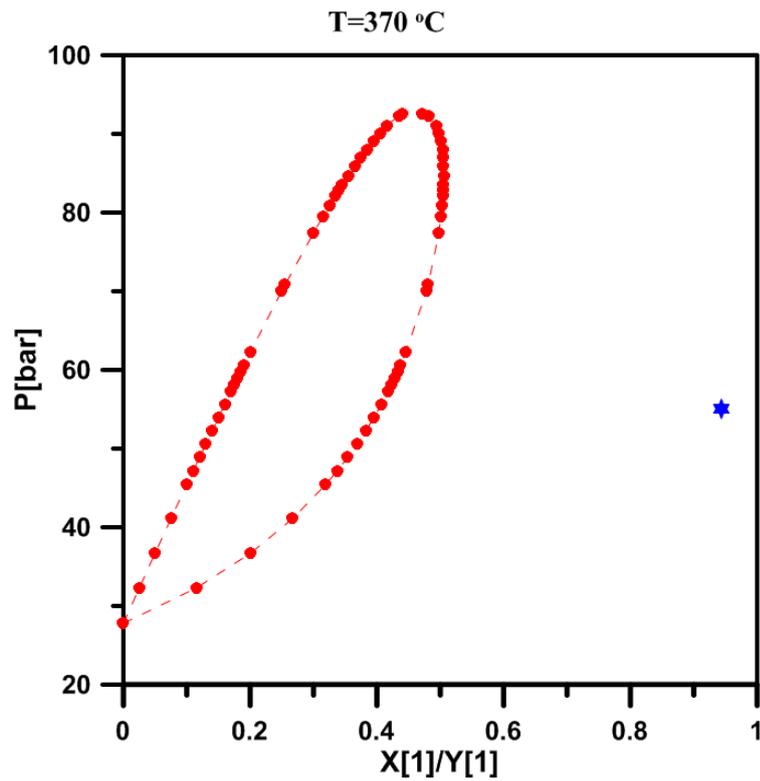


Figura A9 - Diagrama Pxy da mistura etanol (1) + glicerol (2) na temperatura de 370°C. Os círculos fechados representam valores preditos pela equação de Peng-Robinson. As estrelas representam as condições operacionais estudadas nesse trabalho em 240°C (corrida 18).