



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM 2-ETILHEXANOL EM MEIO PRESSURIZADO

Marcionila de Oliveira Ferreira

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Elisa Bittencourt Dutra de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

Natal / RN
Agosto / 2014

Marcionila de Oliveira Ferreira

**ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM
2-ETILHEXANOL EM MEIO PRESSURIZADO**

Tese apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito necessário para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa e coorientação do Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.

Natal / RN
Agosto / 2014

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólido".

Ferreira, Marçionila de Oliveira.

Esterificação do glicerol com 2-etilhexanol em meio pressurizado / Marçionila de Oliveira Ferreira. - Natal, 2014.

108 f.: il.

Orientador: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

Coorientador: Lúcio Cardozo Filho.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Glicerol - Tese. 2. Éteres - Tese. 3. Combustíveis líquidos - Tese. 4. Biodiesel - Tese. I. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. II. Cardozo Filho, Lúcio. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 661.188.1(043.2)

FERREIRA, M. O. – Eterificação do Glicerol com 2-etilhexanol em Meio Pressurizado. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

RESUMO: A rota tradicional de produção de biodiesel que envolve a transesterificação de óleos vegetais leva a formação de éster metílico ou etílico (biodiesel) e glicerina como subproduto. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido obtêm-se, aproximadamente, 10 m³ de glicerol. Atualmente, não há mercado para todo glicerol produzido, sendo necessário o desenvolvimento de novas rotas de conversão do glicerol em produtos de alto valor agregado. Diante deste cenário, uma grande atenção tem sido dada à conversão da glicerina em aditivos oxigenados (ésteres e éteres de glicerina), para uso em combustíveis. O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da reação de eterificação do glicerol com o álcool 2-etilhexanol visando a produção de um novo aditivo, já que o glicerol não pode ser adicionado diretamente aos combustíveis. Neste trabalho, foram realizados inicialmente, estudos dos dados de equilíbrio de fases líquido-líquido do sistema glicerina + 2-etilhexanol bem como, a determinação de dados de equilíbrio de fases em altas pressões dos sistemas 2-etilhexanol + CO₂ e, glicerina + 2-etilhexanol + CO₂. Na sequência, para a realização das reações de eterificação as seguintes variáveis de operação foram analisadas, através de um planejamento estatístico 2⁴ (com triplicata no ponto central): temperatura do sistema reacional (80 °C a 110 °C), quantidade de catalisador (1% a 5% em massa), tempo de reação (1h – 5h) e, razão molar 2-etilhexanol: glicerina (2:1 a 4:1). Os experimentos foram realizados sob pressão autógena e a 190 bar e, foram avaliados os catalisadores Amberlyst-15 e H₂SO₄. A identificação e quantificação dos produtos foram realizadas utilizando GCMS. Foi realizada uma otimização utilizando a ferramenta Solver com o intuito de maximizar as variáveis resposta (rendimento e conversão) para se avaliar quais as condições que forneceriam os melhores resultados para a conversão e rendimento simultaneamente. Verificou-se que para todas as condições estudadas, a resina Amberlyst-15 apresentou melhores resultados em relação ao H₂SO₄. Genericamente, maiores pressões favorecem o aumento da conversão e diminuem o rendimento.


Palavras-chave: *Eterificação. Glicerol. 2-etilhexanol. Equilíbrio de Fases. Fluido Pressurizado.*

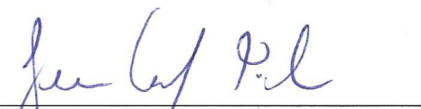
MARCIONILA DE OLIVEIRA FERREIRA

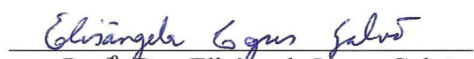
**ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL COM 2-ETILHEXANOL EM MEIO
PRESSURIZADO.**

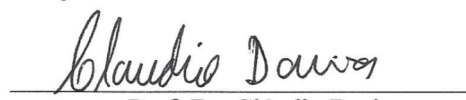
Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

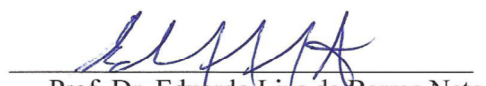
Aprovado em 01 de agosto de 2014

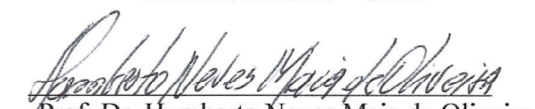

Prof.ª. Dra. Elisa Maria B. D. de Sousa
Orientadora – UFRN


Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientador – UEM


Prof.ª. Dra. Elisângela Lopes Galvão
Membro Externo – UFERSA


Prof. Dr. Cláudio Dariva
Membro Externo – UNIT


Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Membro Interno – UFRN


Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Interno – UFRN

FERREIRA, M. O. – Etherification of glycerol with 2-ethylhexanol in system pressurized. UFRN, PPGEQ, Natal, RN, Brasil, 2014.

Professor Advisor: Prof^ª. Dr^ª. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

Professor Co-advisor: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho

ABSTRACT

The traditional route of biodiesel production which involves the transesterification of vegetable oils leads to the formation of methyl or ethyl ester (biodiesel) and glycerol as a byproduct. For each 90 m³ of biodiesel produced is obtained, approximately, 10 m³ of glycerol. Nowadays, there is no market for all glycerol produced, requiring the development of new routes to conversion of glycerol at high added value products. In this context, great attention has been given to conversion of glycerol at oxygenated additives (ethers and esters of glycerol), for use into fuel. The present work aims to study the reaction of etherification of glycerol with 2-ethylhexanol alcohol with purpose to produce a new additive, since the glycerol cannot be directly added to fuel. In this work, were initially performed, studies of liquid-liquid phase equilibrium data of Glycerol + 2-ethylhexanol system, as well as the determination of the phase equilibrium data at high pressures of 2-ethylhexanol + CO₂ and glycerol + 2-ethylhexanol + CO₂ systems. Following, to carry out the etherification reactions the following operating variables were analyzed using a statistical planning 2⁴ (with triplicate at the central point): temperature of the reaction system (80 ° C to 110 ° C), amount of catalyst (1% to 5% in mass), reaction time (1h – 5h) and molar ratio glycerol:2-ethylhexanol (1:2 to 1:4). The experiments were carried out under autogenous pressure and 190 bar, and were evaluated the Amberlyst-15 and H₂SO₄ catalysts. The identification and quantification of the products was performed using GCMS. Was performed a optimization using the tool Solver in order to maximize the responses variables (yield and conversion) to assess what conditions would provide the best results for the conversion and yield simultaneously. Was verified that for all conditions studied, the resin Amberlyst-15 showed better results compared to H₂SO₄. In general, higher pressures favour the increase of the conversion and decrease the yield.

Keywords: *Etherification. Glycerol. 2-ethylhexanol. Phase Equilibrium. Fluid Pressurized.*

Dedico este trabalho a meus pais, Manuel e Martha, pelo amor incondicional, incentivo e por sempre me apoiarem em meus projetos de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, pela força espiritual, pelas experiências vividas, por me guiar e me iluminar, ajudando a superar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Manuel e Martha, pela sólida formação que me proporcionaram e pelo contínuo ao longo destes anos, ensinando-me, principalmente, a importância de meus próprios valores.

A Ítalo, pelo seu amor, dedicação, companheirismo, por sua extrema paciência e por sempre estar disposto a me ajudar em qualquer situação.

Em especial, à minha orientadora Profa. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza pelos ensinamentos, paciência, dedicação e pela relação de amizade construída durante todos esses anos de convívio.

Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo pela coorientação, disponibilidade, pela oportunidade de realizar parte deste trabalho na UEM e pela boa relação de amizade construída ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, pelo seu apoio, colaboração, disponibilidade, pelo espaço cedido no laboratório do NUPEG para realização das análises, pelos seus conselhos, por sua amizade e, acima de tudo pelos conhecimentos transmitidos ao longo da realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Humberto Neves pela ajuda na montagem do equipamento e em todas as horas difíceis, por todo seu apoio e disposição em ajudar.

À Profa. Dra. Maria de Fátima D. Medeiros por seus ensinamentos e ajuda na discussão da análise estatística.

Ao Prof. Dr. Domingos Fabiano por sua imensa ajuda com a otimização dos dados.

Ao Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza pelo espaço cedido em seu laboratório e por toda sua ajuda para realização dos experimentos de equilíbrio de fases líquido-líquido.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone, pelo empréstimo da bomba seringa para que os experimentos em alta pressão pudessem ser realizados e pela sua participação na banca de qualificação.

Ao Prof. Lúcio, da Engenharia Mecânica, pela ajuda na confecção do banho e disponibilidade em ajudar sempre.

À Profa. Bianca Pinto por sua fundamental contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Camila Silva pela contribuição e dúvidas esclarecidas ao longo da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Dariva, pela participação na banca de defesa.

A Profa. Dra. Elisângela Lopes Galvão pela amizade, ajuda e participação na banca de defesa.

Aos meus queridos bolsistas, Ítalo, Gabriel, Paulo e Jaciara pelas horas dedicadas para a realização de cada experimento.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel, Saulo, Enio, Rogério, André, Ricardo, Emyliane, Ana Karla, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, por todas as horas boas ou difíceis que convivemos, pelo apoio que sempre me deram, pelas horas de conversa e pela amizade.

Aos colegas, Rony, Indira, Angélica por toda contribuição para a realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório Nupeg, Dival, Alessandro, Luiz, Patrícia, Senzano, Raniere, Izabele, Damilson, Joselisse, pela contribuição dada por cada um de vocês, pelo apoio e pelas horas de descontração.

Aos colegas do Laboratório de Metrologia, em especial a Henrique, por todas as calibrações e pela disposição sempre que precisei.

Aos colegas da Oficina Mecânica, Vavá, Chicão, Xavier, Jesus pela ajuda quando surgia algum problema no equipamento.

À Mazinha e Medeiros não só pelas vezes que precisei resolver burocracias, mas pela amizade que foi construída durante esses anos.

Ao químico Msc. Thyrone Domingos, pela paciência e pelo auxílio na realização das análises cromatográficas.

Aos técnicos do laboratório do NUPEG Batista, Cris, Paulino pela contribuição para o término deste trabalho.

Aos professores do DEQ e do PPGEQ, por todos os momentos vividos e de ensinamento.

Aos amigos da UEM, Hellen, Simone, Elisângela, Carol, Andrea, Abdala, em especial a Leandro pela ajuda com os dados de equilíbrio e a Vitor Augusto por todos os momentos de convívio e pelo apoio, sou muita grata por ter conhecido e convivido com cada um.

À Klis, minha grande amiga, quem considero como irmã, por todo o apoio, pelos momentos ótimos ou difíceis que convivemos, por sua amizade verdadeira.

À Ileia, com quem construí uma amizade sólida e que sempre torceu e me deu apoio.

Aos meus familiares, em especial aos meus tios Cesar, Cássia, Huga, Cícera, Betânia, Gemma, Dete, e as primas Cristiane e Cláudia, João e Juliana pelo apoio, confiança e pelos momentos de descontração.

As amigas da Ong, Fabíola, Adriana, Alice, Raíssa, Karla e Rianny pelo apoio ao longo destes anos.

Às amigas Nely, Bianca, Gabi, Andrea, Amália e, em especial, a Alvinho e Livinha, por todos os anos de amizade, apoio, incentivo, por serem hoje muito mais que amigos.

Agradeço ainda, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRN e ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Enfim, agradeço a todos que me ajudaram a concluir mais etapa e que, contribuíram de alguma forma com a realização deste trabalho.

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UNIFAC	Universal Function Activity Coefficient
UNIQUAC	Universal Quasi-Chemical Activity
NRTL	NonRandom Two-Liquid

Índice

1. Introdução	2
1.1 - Considerações Iniciais	2
1.2 – Objetivos	5
1.2.1 – Geral	5
1.2.2 – Objetivos Específicos	5
2. Revisão Bibliográfica	8
2.1. Glicerol	8
2.1.1. Características Gerais	8
2.1.2. Propriedades Físico-Químicas	11
2.1.3. Aspectos Econômicos	12
2.1.4 – Aplicações do Glicerol	13
2.2. O álcool 2-etilhexanol	15
2.2.1. Características Gerais	15
2.2.2. Propriedades Físicas	16
2.2.3. Aplicações.....	17
2.3. Catalisadores	17
2.3.1. Amberlyst-15	17
2.3.2. H ₂ SO ₄	18
2.4. Reações de Conversão da Glicerina	19
2.4.1. Reações de Eterificação	20
2.4.1.1. Eterificação com Alcenos	24
2.4.1.2. Eterificação com Álcoois	28
2.4.2. Reações de Esterificação	32
2.4.3. Reações de Acetalização.....	33
2.4.4. Reações de Desidratação	34
2.4.5. Reações de Carboxilação	35
2.5. Reações Químicas em Fluidos Pressurizados	36
2.6. Equilíbrio de Fases	38
2.7. Fluido Supercrítico	44
3. Materiais e Métodos	47
3.1. Determinação de dados de equilíbrio do sistema Glicerina + 2-etilhexanol	47
3.2. Determinação de dados de Equilíbrio de Fases sob Altas Pressões	48

3.3. Materiais.....	50
3.4. Reação de Eterificação da Glicerina com 2-etilhexanol.....	51
3.4.1. Aferição da Atividade da Resina Amberlyst-15	51
3.4.2. Montagem e Metodologia de Validação do Aparato Experimental.....	52
3.4.3. Condições Operacionais do Sistema em Estudo	53
3.4.4. Procedimento Experimental para obtenção dos Éteres.....	55
3.5. Caracterização dos éteres produzidos.	57
3.5.1. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.	57
4. Resultados e Discussões.....	60
4.1. Determinação de dados de equilíbrio do sistema Glicerina + 2-etilhexanol.....	60
4.2. Determinação de dados de Equilíbrio de Fases em Altas Pressões.....	63
4.3. Testes Preliminares, Montagem e Aferição do Equipamento.....	68
4.3.1. Aferição da Atividade da Resina Amberlyst-15	68
4.3.2. Montagem e Validação do equipamento.	70
4.4. Reações de Eterificação da Glicerina com 2-etilhexanol	70
4.5. Caracterização dos éteres produzidos por GCMS.....	80
4.6. Planejamento Experimental e Análise Estatística.....	82
4.7. Otimização dos Experimentos	92
5. Conclusões	96
6. Referências	99

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Propriedades Físico-Químicas do Glicerol	12
Tabela 2.2 – Propriedades Físicas do 2-etilhexanol	16
Tabela 2.3 – Propriedades do Ácido Sulfúrico.....	18

Capítulo 3

Tabela 3.1– Propriedades Amberlyst-15.....	52
Tabela 3.2 – Condições operacionais e intervalos de estudo das variáveis para o sistema Glicerol e 2-etilhexanol, sob pressão autógena e alta pressão	54
Tabela 3.3 – Planejamento experimental utilizando Glicerol: 2-etilhexanol e H ₂ SO ₄ ou Amberlyst-15 como catalisador e Pressão Autógena ou 190 bar	55
Tabela 3.4 – Parâmetros e condições para análise em GC-MS.....	57

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Dados experimentais das frações mássicas de glicerina e 2-etilhexanol ...	60
Tabela 4.2 – Dados estimados pelo modelo UNIQUAC	61
Tabela 4.3. – Parâmetro estimados pelo modelo UNIQUAC.	61
Tabela 4.4 – Dados de Equilíbrio de Fases para o sistema {CO ₂ (1) + 2-etilhexanol(2)} onde: Fração molar do sistema binário CO ₂ +2-etilhexanol (x ₁); Pressão (p); Desvio Padrão (σ); Equilíbrio Líquido Vapor (VLE); Ponto de Bolha (BP); Ponto de Orvalho (DP).....	64
Tabela 4.5 – Dados de Equilíbrio de Fases para o sistema {CO ₂ (1) + 2-etilhexanol(2) + Glicerol(3)} em razão molar de glicerol:2-etilhexanol de (1:113.8). Onde: Fração molar do sistema ternário CO ₂ +2-etilhexanol+Glicerol (X); Pressão (p); Desvio Padrão (σ); Equilíbrio Líquido Vapor (VLE); Ponto de Bolha (BP); Ponto de Orvalho (DP)	66
Tabela 4.6 – Concentração de íons de cobre em solução antes e depois da solução ser passada pela resina Amberlyst- 15.....	69
Tabela 4.7 – Matriz Padrão Planejamento experimental 2 ⁴ com triplicata no ponto central e Resultados de Conversão e Rendimento utilizando H ₂ SO ₄ com pressão autógena e alta pressão (190 bar).....	71
Tabela 4.8 – Matriz Padrão do Planejamento experimental 2 ⁴ com triplicata no ponto central e Resultados de Rendimento e Conversão utilizando Amberlyst-15 com Pressão autógena e Alta Pressão (190 bar)	74

Tabela 4.9 – Resultados referentes aos melhores rendimentos e conversões obtidos simultaneamente.	77
Tabela 4.10 – Condições mais favoráveis ao processo.	80
Tabela 4.11 – Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o Planejamento Fatorial 2^4 , utilizando o H_2SO_4 como catalisador.	83
Tabela 4.12 – Resultados da Análise de Regressão utilizando H_2SO_4 como catalisador.	86
Tabela 4.13 – Tabela dos Efeitos utilizando Amberlyst-15 como catalisador.	88
Tabela 4.14 – Resultados da Análise de Regressão utilizando o Amberlyst-15 como catalisador.	91
Tabela 4.15 – Melhores resultados para conversão e rendimento simultaneamente obtidos a partir da otimização utilizando o Solver.	93
Tabela 4.16 – Comparação entre os valores do rendimento e conversão (nas condições otimizadas) preditos pelo modelo e os valores experimentais.	94

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 – Estrutura do glicerol.	8
Figura 2.2 – Reação geral da transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel.	9
Figura 2.3 – Glicerol na forma de triglicerídeo.	11
Figura 2.4 – Principais aplicações da glicerina.	13
Figura 2.5 – Estrutura Molecular do 2-etilhexanol.....	16
Figura 2.6 – Estrutura molecular da resina de troca iônica Amberlyst-15.....	17
Figura 2.7 – Estrutura Molecular do Ácido Sulfúrico	18
Figura 2.8 – Principais reações de conversão da glicerina.....	20
Figura 2.9 – Esquema para o mecanismo geral da reação de síntese de éteres de Williamson.	21
Figura 2.10 – Produção do 1,3-dimetóxi-2-propanol (derivado dimetilado da glicerina) e do 1,2,3-trimetóxi-propano (derivado trimetilado da glicerina) na reação com sulfato de metila.....	22
Figura 2.11 – Esquema da Reação de Eterificação do glicerol com sulfato de metila formando 1,2,3-trimetóxi-propano.	23
Figura 2.12 – Esquema de reação da eterificação do glicerol com Isobuteno.	25
Figura 2.13 – Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos.....	30
Figura 2.14 – Possíveis produtos da Desidratação da Glicerina.....	34
Figura 2.15 – Transformação do glicerol em epícloridrina.....	35

Capítulo 3

Figura 3.1 – Aparato Experimental para medidas de solubilidade entre a glicerina e o álcool 2 etil-hexanol. Onde: A - Conjunto reator CSTR com agitação; B - Células de Vidro AHAM; C - Banho Termostático TE-184; D – Refratômetro.....	47
Figura 3.2– Aparato experimental para determinação dos dados de equilíbrio. 1 – Indicador de pressão; 2 – Controlador de Temperatura; 3 – Válvulas do tipo agulha (pressão de trabalho de 3000 psi); 4 – Tubos sem costura com diâmetro interno 1/16” in; 5 – Conexões em aço inox; 6 – Forno para aquecimento em alumínio com dimensões de 100x100x200mm, com 4 resistências tipo cartucho de 250w; 7 – Transmissor de	

pressão manométrico com pressão de operação de 3000 psi; 8 – Célula de volume variado com 5 entradas; 9 – Janelas de safira;10 – Gabinete tubular em inox.....	49
Figura 3.3 – Aparato Experimental utilizado na síntese de éteres (1-Caixa de energia; 2-PT 100; 3-Agitador (WEG NBR7084); 4-Manômetro (Makil_Classe 1 A1_0-400 bar); 5-Banho Termostático; 6- Válvula; 7-Agitação do banho (WEG NBR7084)	53
Figura 3.4 – Esquema do Aparato Experimental utilizado na síntese de éteres sob Alta Pressão (1-Caixa de energia; 2-Termopar ; 3-Agitador; 4-Manômetro ((Makil_Classe 1 A1_0-400 bar)); 5-Banho; 6- Válvula de alimentação do CO ₂ ; 7-Agitação do banho (WEG NBR7084); 8 – Bomba Seringa; 9-Cilindro de CO ₂).....	56
 Capítulo 4	
Figura 4.1 – Diagrama T - Composição para o sistema binário glicerina+2-etilhexanol Onde: Fase 1 – Fase rica em glicerina; Fase 2 - Fase rica em 2-etilhexanol.....	63
Figura 4.2 – Diagrama da pressão-composição para o sistema {CO ₂ (1) +2-etilhexanol(2)} no VLE a T = 343 K (●); 353 K (■); 368 K (◆); 383 K (▲); 393 K (✱)	65
Figura 4.3 – Comparação do diagrama pressão-composição no VLE entre sistemas {CO ₂ (1) + 2-ethylhexanol(2) + glicerol(3)} a T = 343 K (●); 353 K (■); 368 K (◆); 383 K (▲); 393 K (✱) e {CO ₂ (1) + 2-etilhexanol(2)} a T = 343 K (○, VLE); 353 K (□); 368 K (◇); 383 K (△); 393 K (←).....	67
Figura 4.4 – Comparação dos diagramas pressão-composição entre sistemas binários e ternários de isotermas a T = 343 K: ○, {CO ₂ (1) + 2-etilhexanol(2)}; ●, {CO ₂ (1) + 2-etilhexanol(2) + glicerol(3)}; □, {CO ₂ (1) + 2-metil-2-propanol(2)}; ■, { CO ₂ (1) + 2-metil-2-propanol(2) + glicerol(3)}.....	68
Figura 4.5 – Rendimento e Conversão da Reação ao utilizar o H ₂ SO ₄ e Pressão Autógena	72
Figura 4.6 –Rendimento e Conversão ao utilizar H ₂ SO ₄ e Alta Pressão	73
Figura 4.7 – Rendimento e Conversão ao utilizar Amberlyst-15 e Pressão Autógena... ..	75
Figura 4.8 – Rendimento e Conversão ao utilizar Amberlyst-15 e Alta Pressão	76
Figura 4.9 – Principais produtos formados na reação de eterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol.....	81
Figura 4.10 – Valores preditos pelo modelo versus valores observados utilizando H ₂ SO ₄ como catalisador	88

Figura 4.11 – Valores preditos pelo modelo versus valores observados 92

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1 - Considerações Iniciais

A sociedade moderna ainda é dependente de combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, assim, a busca por fontes renováveis de energia é necessária dentre outros fatores como a preocupação com questões ambientais. (DOWAKI *et al.*, 2007). O aumento das discussões a respeito do aquecimento global é uma das principais questões que vem sendo abordadas no início deste século, fazendo com que cientistas no mundo inteiro desenvolvam alternativas renováveis de energia que levem a uma menor emissão de CO₂.

Dentre as diversas fontes de energia renováveis disponíveis, como por exemplo, a energia eólica, hidroeletricidade, energia solar e biomassa, o biodiesel aparece no cenário mundial como uma fonte de energia renovável promissora com produção crescente em vários países do mundo (HILL *et al.*, 2006; MASSACRET *et al.*, 1999). Isto se deve ao fato de que estudos demonstram que a substituição do óleo diesel mineral pelo biodiesel resulta em reduções de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio (HOLANDA, 2004). Os benefícios ambientais podem ainda gerar vantagens econômicas, diante da possibilidade de enquadramento do biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo, com a venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, pela redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "sequestro de carbono" (FERRARI *et al.*, 2005).

Biodiesel pode ser definido como monoalquil ésteres de cadeia longa derivado de óleos vegetais ou gordura animal com queima similar ao do diesel proveniente do petróleo e eficiência superior a da gasolina. Apresenta características físico-químicas semelhantes as do diesel, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel praticamente sem nenhuma modificação (ALTIN *et al.*, 2001). De maneira geral, o biodiesel é preferencialmente produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol, sob condições básicas (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998; MEHER; NAIK 2006).

No Brasil, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que tem como objetivo implementar, de forma sustentável, a produção e uso do biodiesel gerando emprego e renda. A lei nº 11.097 sancionada em 13 de janeiro de 2005 estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel no diesel convencional (B2) em 2008, aumentando em seguida para 3% (B3), 4% (B4), passando a 5% (B5) em 2010 e, podendo chegar a 20% em 2020. Este biocombustível deve atender a especificação ASTM D 6751 sendo designado como B100, o que indica que é um biocombustível com 100% de biodiesel (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP).

As ações do governo brasileiro nos colocam na vanguarda da utilização de fontes renováveis de energia. Porém, do ponto de vista químico, a rota tradicional de produção de biodiesel que envolve a transesterificação de óleos vegetais, leva a formação de três moléculas de éster metílico (ou etílico) de ácido graxo (Biodiesel) e glicerol como subproduto. Para cada 90 m³ de biodiesel produzido por transesterificação de óleos vegetais, aproximadamente 10 m³ de glicerol são gerados (BEHR; OBENDORF, 2001).

Este cenário indica que o programa de produção de biodiesel deveri estar diretamente ligado à comercialização do glicerol produzido como subproduto. No entanto, não há mercado para todo glicerol produzido, visto que sua maior aplicação é na área de cosméticos, sabão e medicamentos (CLAUDE; HILL, 2000). Com a produção maior que a demanda é desejável a conversão do glicerol em substâncias de maior valor agregado. O desenvolvimento de novas aplicações ou produtos derivados do glicerol é estratégico para o desenvolvimento desta tecnologia baseada em combustíveis renováveis (BEHR; OBENDORF, 2001; ZHOU *et al.*, 2008).

O glicerol não pode ser adicionado diretamente aos combustíveis devido a algumas características como alta polaridade, por ser higroscópico além do que, sob altas temperaturas (em torno de 260°C), a glicerina a se decompõe em acroleína, podendo polimerizar e contribuir para o entupimento dos motores (PINTO *et al.*, 2011; PAGLIARO, 2008). Diante disso, tem sido dada grande atenção à conversão da glicerina em aditivos oxigenados (ésteres e éteres de glicerina), para uso em combustíveis líquidos (ANCILLOTTI; FATTORE,1998; FERNANDO *et al.*, 2007; KARINEN e KRAUSE, 2006). Os éteres mais ramificados podem ser utilizados em combustíveis como, diesel e biodiesel. Sabe-se que a adição de éteres de glicerina no óleo diesel pode melhorar a octanagem e a eficiência da combustão em motores de

combustão interna, reduzindo significativamente a emissão de material particulado, gases poluentes, monóxido de carbono e de compostos carbonilados (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Dentro desse contexto, uma alternativa é a reação de eterificação do glicerol com alcoóis (por exemplo, metanol, etanol ou t-butanol) ou alcenos (por exemplo, isobuteno) levando a formação de compostos oxigenados ramificados de menor polaridade, viscosidade, e conseqüentemente maior volatilidade, propriedades estas adequadas ao uso como aditivos para combustíveis ou solventes (WESSENDORF e KOHLE, 1995).

Uma área interessante, porém ainda não totalmente investigada, é o uso da tecnologia supercrítica participando ativamente da reação ou funcionando apenas como meio de solvente para os reagentes, catalisadores e produtos. Em meio supercrítico pode ser possível aumentar a seletividade de uma reação, mantendo altas conversões (McHUGH e KRUKONIS, 1994). Embora o uso da tecnologia do fluido pressurizado tenha se difundido inicialmente com os processos de extração, fracionamento e purificação, novas aplicações vêm surgindo, como reações químicas em meio supercrítico, cristalização com solvente supercrítico, além de inúmeras formas de processamento de polímeros. Entre as tantas vantagens advindas desta tecnologia, destaca-se com certeza o fato dos processos envolvidos serem limpos e sem nenhum impacto negativo para o meio-ambiente (MCHARDY; SAWAN, 1998). Na literatura ainda não há relatos do uso desta tecnologia em reações de eterificação da glicerina. Frusteri *et al.* (2009) avaliaram a eterificação de glicerol com álcool terc-butílico com diferentes sólidos ácidos, em pressões de 1 bar e 10 bar. O efeito da pressão foi observado após 2 horas de reação, onde houve um aumento na conversão do glicerol de 53% para 72% com o aumento da pressão. No entanto, após atingir o equilíbrio (após 6 horas de reação), não foram observadas diferenças em termos de conversão.

Neste contexto, o presente trabalho visa o estudo da reação de eterificação do glicerol com o 2-etilhexanol, visto que na literatura só há relatos do estudo de alcoóis de cadeias mais curtas, em pressão autógena e em baixas pressões, fazendo com que a cadeia produtiva de biodiesel leve a formação também de um aditivo a partir de uma fonte renovável. Dessa forma pode-se agregar novas informações sobre a utilização de alcoóis de maior cadeia na reação de eterificação da glicerina em meio pressurizado.

Na literatura também não há relatos sobre o comportamento de fases dos sistemas, 2-etilhexanol+CO₂ e Glicerol+2-etilhexanol+CO₂, reforçando assim o caráter inovador proposto na metodologia deste trabalho.

1.2 – Objetivos

1.2.1 – Geral

O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo da reação de eterificação do glicerol com o álcool 2-etilhexanol visando a produção de um novo aditivo. Neste estudo foram avaliados, temperatura reacional, tempo de reação, tipo de catalisador e razão molar álcool:glicerina. As reações foram conduzidas em meio pressurizado.

1.2.2 – Objetivos Específicos

- Montagem do aparato experimental e experimentos de validação do equipamento;
- Reações sob pressão autógena:
 - ✓ Eterificação da glicerina com 2-etilhexanol a fim de se avaliar as variáveis de processo como temperatura, tempo, tipo de catalisador e concentração de catalisador;
 - ✓ Avaliação de dados de equilíbrio do sistema Líquido-líquido glicerina + 2-etilhexanol;
- Reações sob alta pressão:
 - ✓ Eterificação da glicerina com 2-etilhexanol;
 - ✓ Determinação de dados de equilíbrio de fases, usando uma célula de volume variável, em meio pressurizado para os sistemas 2-etilhexanol + CO₂ e, Glicerina + 2-etilhexanol + CO₂;
- Caracterizar os éteres produzidos;

O presente trabalho encontra-se dividido em oito capítulos distribuídos da seguinte forma:

O Capítulo 1 aborda algumas considerações iniciais, apresenta os objetivos do trabalho bem como as características inovadoras do trabalho desenvolvido com o uso do 2-etilhexanol como eterificante.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica, abordando as principais características dos reagentes em estudo, glicerol e 2-etilhexanol, suas propriedades e aplicações, bem como uma análise sobre a reação de eterificação do glicerol, reações com fluido pressurizado e equilíbrio de fases.

No Capítulo 3 encontram-se descritas as metodologias empregadas no processo de reação de eterificação da glicerina, montagem do aparato experimental, coleta de dados de equilíbrio de fases do sistema proposto e, análise dos resultados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e suas discussões para a reação de eterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol sob condições de baixas e altas pressões, dados de equilíbrio de fases do sistema líquido-líquido glicerina + 2-etilhexanol como também, os dados de equilíbrio de fases em altas pressões dos sistemas 2-etilhexanol + CO₂ e, glicerina + 2-etilhexanol + CO₂. Este capítulo traz ainda a caracterização dos éteres produzidos, análise estatística dos dados experimentais e otimização dos experimentos.

No Capítulo 5 encontram-se as conclusões gerais do trabalho desenvolvido.

O Capítulos 6 traz a bibliografia consultada.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Glicerol

2.1.1. Características Gerais

O glicerol é um poliálcool com três hidroxilas de fórmula molecular $C_3H_8O_3$ e forma estrutural como apresentado na Figura 2.1 (LÓPES; MUNILLA, 1999). Tem o nome IUPAC de 1,2,3 propanotriolliceritol, é também conhecido comercialmente como glicerina, 1,2,3-tri-hidroxipropano, gliceritol ou glicil álcool (RAHMAT *et al*, 2009).

O glicerol é uma valiosa substância química descoberta em 1779, pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, durante o processo de saponificação de azeite de oliva e foi identificada como “o doce princípio das gorduras” por estar presente em diferentes óleos e gorduras naturais (PAGLIARO *et al.*, 2008). Pasteur (1858), também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5 - 3,6% do conteúdo de etanol, podendo ser o glicerol o segundo maior produto formado durante a fermentação alcoólica (BREHM *et al.*, 1994).

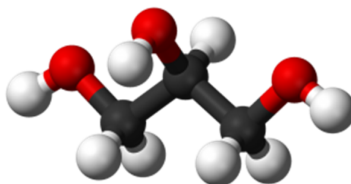


Figura 2.1 – Estrutura do glicerol.

Fonte: Morelli, (2011).

Até 1949 toda a glicerina era obtida a partir de glicerídeos existentes em gorduras e óleos, mas a descoberta de novas vias para produzir glicerol a partir de propileno e de açúcar aumentou com a produção de glicerina sintética, até atingir um máximo em 1965. O termo glicerol aplica-se somente ao composto *in natura*, enquanto o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que contém normalmente quantidades maiores ou iguais a 95% do glicerol (FELIZARDO *et al.*, 2003).

O glicerol pode ser produzido por via química ou fermentativa. Tradicionalmente é produzido por saponificação dos óleos, gorduras ou sebos, utilizando lixívia alcalinas, sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão. Entretanto, esse processo tem sido descartado a nível industrial devido à substituição do sabão por detergentes (REHM, 1988; LÓPES; MUNILLA, 1999; WANG *et al.*, 2001; AGARWAL, 1990). Também pode ser obtido a partir de derivados do petróleo por cloração sob altas temperaturas, mas devido à formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente, essa rota entrou em declínio (REHM, 1988; HESTER, 2000). Outra via de obtenção é a hidrogenação da sacarose em meio catalítico, sob condições severas de temperatura e pressão (LÓPES; MUNILLA, 1999). O número de pesquisas focando a produção do glicerol via fermentativa a partir de fontes renováveis vem aumentando devido às diferentes possibilidades de aplicações do glicerol na indústria e a sua ocorrência em vários processos fisiológicos vitais tanto em procarióticos quanto em eucarióticos (MORRISON, 1994; WANG *et al.*, 2001). Além disso, diferentes microorganismos como bactérias, leveduras, fungos algas e alguns protozoários são mencionados na literatura como produtores de glicerol (WANG *et al.*, 2001; TAHERZADEH *et al.*, 2002).

Atualmente, um processo bastante utilizado para obtenção do glicerol refere-se ao processo de síntese do biodiesel (Figura 2.2), o qual consiste de três reações consecutivas e reversíveis, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos constituem os produtos intermediários (PARAÍZO *et al.*, 2005; KARMEE e CHADHA, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2005; VICENTE *et al.*, 2004; FUKUDA *et al.*, 2001).

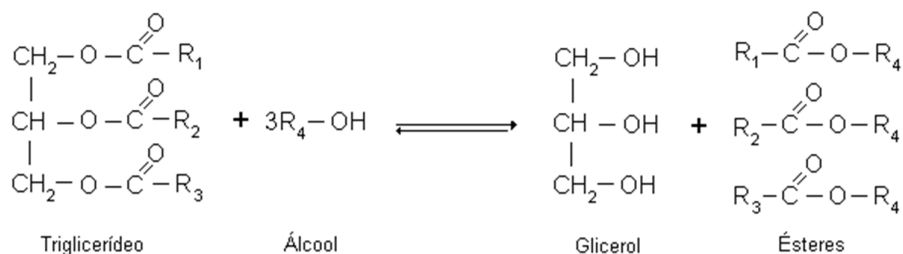


Figura 2.2 – Reação geral da transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel.

Onde: R₁, R₂ e R₃ referem-se aos diferentes ácidos graxos.

Fonte: Geris *et al.*, 2007

Após a etapa da transesterificação, obtém-se uma massa reacional final constituída por duas fases, que são separáveis por decantação ou centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água, e de impurezas inerentes à matéria prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado (PARENTE, 2003). Em geral, a glicerina gerada no processo de produção de biodiesel contém aproximadamente 80% de glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

A estequiometria da reação requer a razão molar álcool:triacilglicerol de 3:1 (MEHER; NAIK, 2006; KARMEE e CHADHA, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007). Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, na prática o álcool é adicionado em excesso, contribuindo para aumentar o rendimento em éster, bem como permitir a sua separação da glicerina formada (GERIS, 2007). Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (NaOH, ou KOH) de forma a acelerar a reação (FERRARI *et al.*, 2005).

Comercialmente, existem diferentes níveis de glicerina que diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e outras características como cor, odor e impurezas. A glicerina loira é geralmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel e contaminantes provenientes do processo, tais como catalisador, água, álcool e sais dissolvidos, que podem influenciar nas reações de conversão de compostos oxigenados. A glicerina grau USP, também conhecida como glicerina farmacêutica, apresenta pureza acima de 99% e é utilizada em diversos setores como alimentos, bebidas, cosméticos, medicamentos, entre outros (MOTA *et al.*, 2009). Em termos de transformação química, apresenta ainda aplicações limitadas sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina e na formação de resinas alquídicas (BARBOSA, 2010).

O glicerol está presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos (BRISSON *et al.*, 2001). No entanto, é difícil encontrarmos o glicerol na sua forma “livre” nesses organismos, pois geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado, como por exemplo, a ácidos graxos como os ácidos: oléico, palmítico e esteárico (Figura 2.3). Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, dendê, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo (MORRISON, 1994).

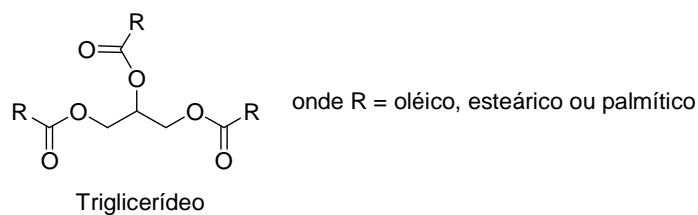


Figura 2.3 – Glicerol na forma de triglicerídeo.

2.1.2. Propriedades Físico-Químicas

Dentre as características físico-químicas do glicerol, destacam-se as propriedades de ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES; MUNILLA, 1999).

A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, sendo uma molécula altamente flexível, formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Adilson et al., 2011).

Há riscos de explosão quando em contato com agentes oxidantes fortes, tais como: trióxido de cromo, cloreto de potássio e permanganato de potássio (KIRK-OTHMER, 2007).

Em seu estado puro e em pressão atmosférica, a glicerina tem densidade de 1,261 g/cm³, ponto de fusão de 18,2°C e ponto de ebulição de 290°C. Em baixas temperaturas, a glicerina pode formar cristais quem fundem a 17,9°C. É bastante estável em condições normais de armazenamento, possui baixa toxicidade e não apresenta impactos ambientais negativos conhecidos (PAGLIARO, 2008). A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades físico-químicas desse composto.

Tabela 2.1 – Propriedades Físico-Químicas do Glicerol

Massa molar	92,09 kg/kmol
Densidade (25°C)	1,262 kg/m ³
Índice de Refração (20°C)	1,4723 min
pH (sol 10%)	6,5 - 7,5
Ponto de ebulição (101,3kPa)	290°C
Ponto de Fusão	18°C
Tensão superficial 20°C	63,4×10 ⁻³ N/m
Calor específico (glicerol 99,94%)	2,435 J/g
Calor de Evaporação 55°C	88,12 J/mol
Calor de Dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de Formação	667,8 kJ/mol
Condutividade Térmica	0,28 w/(mK)
Temperatura Crítica	576,85°C
Pressão Crítica	75 bar
Volume Crítico	0,485 m ³ /Kmol

Fonte: MORRISON, 1994; JACKOBSON *et al.*, 1989; LÓPES; MUNILLA, 1999.

2.1.3. Aspectos Econômicos

Segundo dados publicados no boletim mensal de Biodiesel da ANP de Fevereiro de 2014, existem atualmente 63 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, o que corresponde a uma capacidade total autorizada de 21.857,79 m³/dia. Há ainda 2 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 4 plantas de biodiesel para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 1.326,72 m³/dia, que representa um acréscimo de 6% na capacidade atual e, segundo Dasari *et al.* (2005), estima-se que aproximadamente 10% do volume total do biodiesel produzido é glicerina.

Segundo Adilson *et al.* (2011), devido ao avanço do programa nacional de biodiesel, no ano de 2010 foram produzidos em torno 1,2 milhões de ton/ano de glicerina enquanto que, no ano de 2011 foram produzidos 2,6 bilhões de litros do biocombustível. Isso mostra que, o volume de glicerina produzido é muito acima da

demanda, visto que foram produzidos cerca de 260 mil toneladas apenas como subproduto do biodiesel, volume este quase oito vezes superior à demanda estimada que deveria ser em torno de 40 mil toneladas de biodiesel, e a produção estimada para 2020 é de 14,3 bilhões de litros (PARENTE JÚNIOR, 2012).

2.1.4 – Aplicações do Glicerol

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e de odor, o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações (ULLMANN'S, 1992). A Figura 2.4 mostra uma distribuição porcentual de aplicações mais usuais da glicerina.

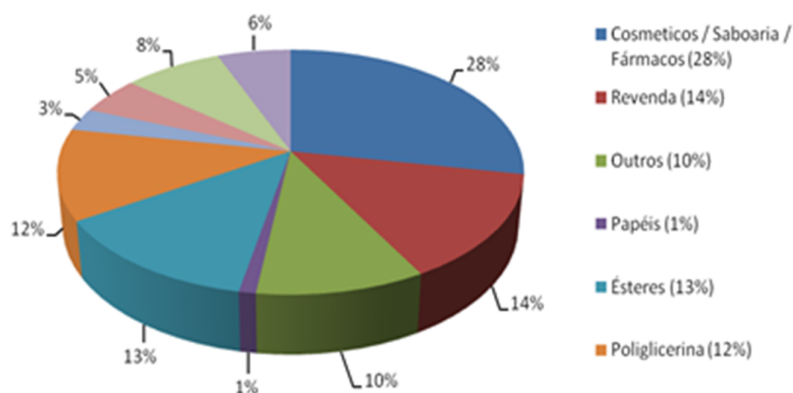


Figura 2.4 – Principais aplicações da glicerina.

(Fonte: Mota, *et al.*, 2009).

Na produção de tabaco, quando as folhas são quebradas e empacotadas, o glicerol é pulverizado impedindo que as mesmas se tornem secas e quebradiças, o que poderia ocasionar o esfarelamento; é empregado ainda na composição dos filtros de cigarros e como veículos de aromas (BRISSON *et al.*, 2001).

Na indústria de papel, o glicerol é utilizado na fabricação de alguns papéis especiais, que necessitam de certos agentes plastificantes para conferir-lhes maleabilidade e tenacidade (KIRK-OTHMER, 2007). Na indústria têxtil o glicerol é utilizado para ajustar e amaciar fios e tecidos e na lubrificação no processamento de

fibras, na malharia e na tecelagem (MORRISON, 1994). Pode ainda ser empregado na fabricação de tintas e resinas (LIDE *et al.*, 2007)

Na indústria de alimentos e bebidas, o glicerol pode ser usado como umectante e agente suavizante em doces, bolos e sorvetes, retardando a cristalização do açúcar; como solvente e agregador de consistência em flavorizantes e corantes; usado também para conservar bebidas e alimentos tais como, refrigerantes, balas, pastas de queijo e carne, ração animal seca (MORRISON, 1994). É também utilizado na produção de mono-, di-, ou triglicerídeos para uso em emulsificantes e em misturas anti-congelantes (MORRISON, 1994).

Na indústria farmacêutica há inúmeros produtos que utilizam o glicerol, entre eles: pomadas, elixires, xaropes, anestésicos, na composição de cápsulas, supositórios, emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Seus derivados são utilizados como tranquilizantes e agentes para controle da pressão, como a nitroglicerina, que é um importante vasodilatador (KIRK-OTHMER, 2007).

Em cosméticos, por não ser tóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Em cremes dentais, é comum ser utilizado para conferir-lhe brilho, suavidade e viscosidade (JUNGERMANN e SONNTAG, 1991).

Devido ao efeito osmorregulador o glicerol é também utilizado em aplicações terapêuticas como agente purgativo e em função de sua rápida habilidade de contrabalancear a pressão hídrica, pode ser empregado no tratamento de edemas cerebrais e intraoculares (glaucoma) e também da hipertensão intercranial (McCABE, 1995). É utilizado também no tratamento de dores gastrointestinais e constipações por facilitar a absorção intestinal de água (BRISSON *et al.*, 2001).

Segundo pesquisadores, para uso na agricultura, está sendo desenvolvido um hidrogel feito de glicerina que absorve a água da chuva e impede que ela evapore, mas libera a água para a planta. Há também linhas de pesquisas que buscam uma utilidade do produto na nutrição animal e como adubo orgânico (PARENTE, 2003).

Outro mercado muito importante, e exclusivo, que provavelmente vai se desenvolver com a maior oferta de glicerol, é a aplicação deste para a síntese de moléculas de alto valor agregado, como substrato para fermentações bacterianas com a finalidade de se obter produtos como polímeros biodegradáveis, raminolipídeos, biosurfactantes, dentre outros (BRISSON *et al.*, 2001).

Além de todas as utilizações existentes, no mundo inteiro pesquisas estão sendo desenvolvidas em busca de métodos de utilização para o excedente de glicerina proveniente da produção de biodiesel (ULMANN'S, 1992). Estas aplicações incluem fluidos para aviação, biorremediação (como um doador de hidrogênio) e outras aplicações industriais, que não exigem o grau USP. Pode ser utilizada ainda, como fonte de energia, produção de álcool, catalisador (cinzas) (BONNARDEAUX, 2006). Porém, apesar de o glicerol poder ser queimado como combustível este também pode ser transformado em produtos de mais alto valor agregado.

O fato da molécula de glicerina possuir 52% do seu peso em átomos de oxigênio torna esta substância uma candidata potencial para ser usada como aditivo oxigenado para combustíveis (RIBEIRO, 2009). Uma alternativa é a reação de eterificação do glicerol com álcoois (por exemplo, metanol, etanol ou t-butanol) ou alcenos levando a formação de compostos oxigenados ramificados que possuem propriedades adequadas ao uso como aditivos, solventes ou combustíveis (WESSENFORD, 1995).

2.2. O álcool 2-etilhexanol

2.2.1. Características Gerais

O 2-etil-hexanol, também conhecido como isooctanol, de fórmula molecular $C_8H_{18}O$, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 2.5, é um solvente orgânico produzido a partir da nafta e do gás natural (gás oxo). Miscível em quase todos os solventes orgânicos e praticamente insolúvel em água. É líquido, incolor, de forte odor alcoólico, combustível e seus gases são irritantes. (ELEKEIROZ, 2008).

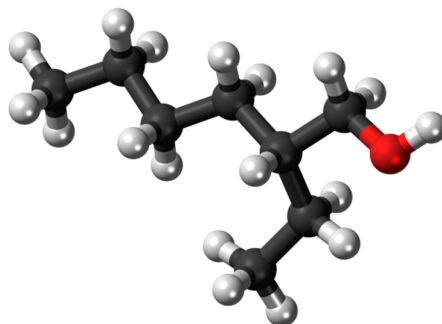


Figura 2.5 – Estrutura Molecular do 2-etilhexanol

Fonte: (Elekeiroz, 2008).

2.2.2. Propriedades Físicas

As principais propriedades físicas do 2-etilhexanol estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Propriedades Físicas do 2-etilhexanol

Peso molecular	130,23 kg/Kmol
Ponto de ebulição a 760 mmHg	184,6 °C
Ponto de fulgor	85 °C
Temperatura de auto-ignição	305 °C
Limites de explosividade	Inferior: 2,7 % Superior: 7,0 %
Pressão de vapor a 20 °C	< 0,1 mmHg
Densidade 20 °C	0,8335
Índice de refração a 20 °C	1,4313
Solubilidade em água a 20 °C	0,10 %
Temperatura crítica	367,45 °C
Pressão Crítica	28 bar

Fonte: (Elekeiroz, 2008).

2.2.3. Aplicações

Sua principal aplicação é na produção de plastificantes, com destaque para o dioctil ftalato. Encontra utilização também como matéria-prima na produção de etoxilados (reação com óxido de eteno), na produção de acrilato de 2-etil hexila, na fabricação de tensoativos, na produção de alguns ésteres como trioctil trimetilato, dioctil-estearato, utilizado também, como agente anti-espumante para sistemas aquosos, fabricação de herbicidas, como dispersante e molhante na moagem de pigmentos. Possui ainda inúmeras aplicações para a plastificação do PVC e como solvente de baixa volatilidade (para resinas, gorduras animais, graxas, óleos vegetais e derivados do petróleo) (ELEKEIROZ, 2008).

2.3. Catalisadores

2.3.1. Amberlyst-15

A Amberlyst-15 é uma resina de troca iônica fortemente ácida, altamente reticulada macrorreticular cuja matriz é composta de poliestireno sulfonado e divinilbenzeno (HARMER e SUN, 2001), cuja fórmula estrutural é mostrada na figura 2.6.

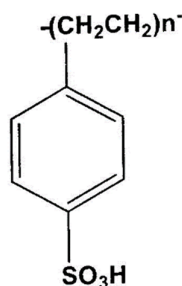


Figura 2.6 – Estrutura molecular da resina de troca iônica Amberlyst-15

Fonte: (Harmer e Sun, 2001)

Sua forma é granular, de cor amarelo claro, e apresenta como vantagens sua alta atividade catalítica e seletividade, excelente estabilidade além do que pode ser regenerada e reutilizada, diminuindo assim, os impactos ambientais provenientes da indústria. Esta resina é frequentemente utilizada não apenas nas reações de esterificação como também nas de esterificação e alquilações (HARMER e SUN, 2001).

2.3.2. H₂SO₄

O ácido sulfúrico, de fórmula molecular H₂SO₄ e, estrutura molecular mostrada na Figura 2.7, é um ácido inorgânico forte, altamente polar e totalmente miscível em água. É corrosivo para compostos orgânicos e abrasivo para a maioria dos metais. Em condições normais de temperatura e pressão é líquido incolor, inodoro e tem aspecto oleoso (CETESB, 2010).

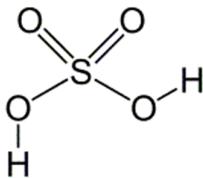


Figura 2.7 – Estrutura Molecular do Ácido Sulfúrico

Geralmente é produzido pelo processo de contato a partir de enxofre, oxigênio e água através do processo de contato onde primeiramente, o enxofre é queimado ao ar produzindo dióxido de enxofre que por sua vez, é oxidado a trióxido de enxofre com uso do oxigênio e em presença de catalisador. Por fim, o trióxido de enxofre é lavado com água formando uma solução de ácido sulfúrico com 98-99% de pureza (CETESB, 2010).

As principais propriedades do ácido sulfúrico são mostradas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades do Ácido Sulfúrico

Peso Molecular	98,08 g/mol
Densidade	1,8356g/cm-3
Ponto de Fusão	10,38°C
Ponto de Ebulição	279,6°C
Acidez	-3,9 a 1,96
Viscosidade	2,6 cP

Fonte: (Sigma Aldrich)

Suas principais aplicações estão relacionadas com o uso na fabricação de fertilizantes, baterias, explosivos, medicamentos, processamento de minérios, síntese química, processamento de efluentes líquidos e refino de petróleo (CETESB, 2010).

2.4. Reações de Conversão da Glicerina

As transformações químicas da glicerina são excelentes rotas de fazer com que este componente seja aproveitado como matéria-prima para uma enorme gama de processos industriais, visando, sobretudo, a produção de plásticos e aditivos para combustíveis (MOTA; PESTANA, 2011). Vários pesquisadores no mundo inteiro estão avaliando uma série de processos de conversão da glicerina para obtenção de seus derivados e potenciais usos como aditivos para combustíveis (MELERO *et al.*, 2008; MOTA, 2009; TANG *et al.*, 2009; BALARAJU *et al.*, 2010).

O estudo do reaproveitamento da glicerina para uso como aditivos via conversão em éteres ou carbonatos, representa um grande avanço tecnológico, com possibilidade de aplicação em escala industrial, através dos principais métodos sintéticos. Dentre os processos estudados podem ser citados reações de acetilação, eterificação, esterificação, fermentação, entre outros, mostrados na Figura 2.8, que são utilizados para a obtenção de derivados da glicerina e que possuem grande potencial de serem otimizados em termos de rendimentos e tempos reacionais (MELERO, 2007 e RIBEIRO, 2009).

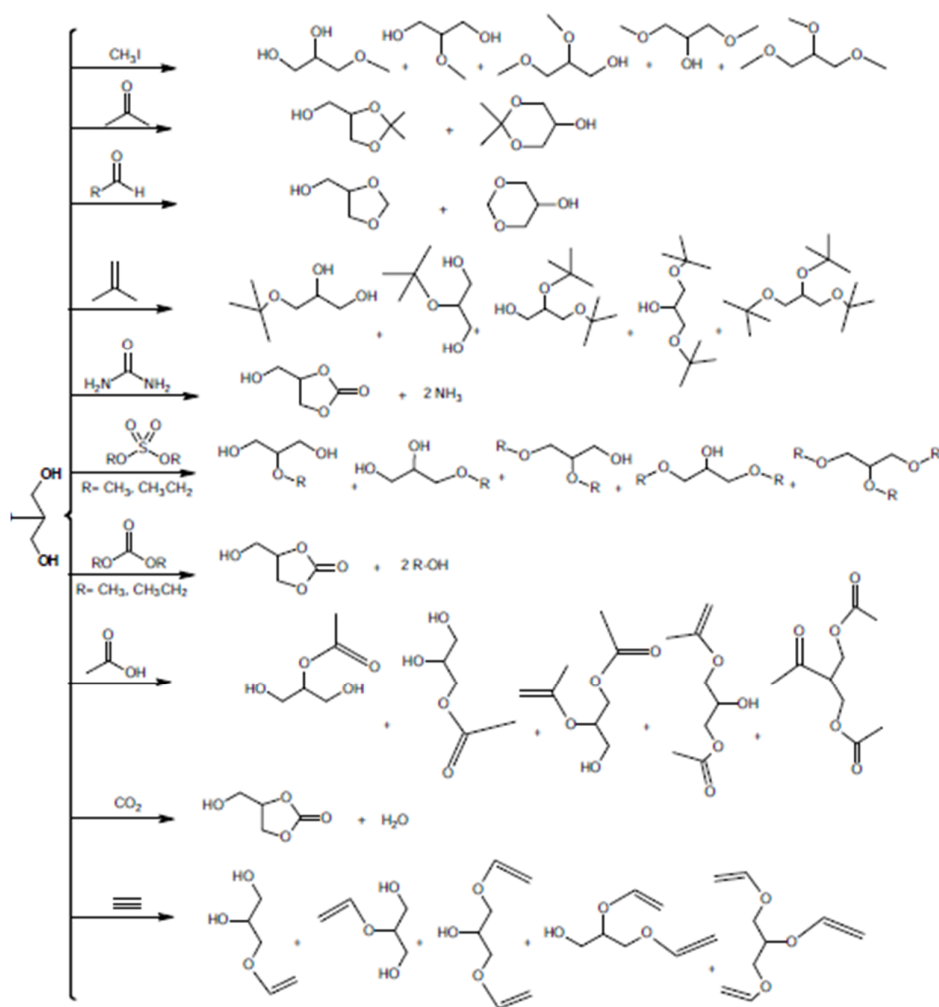


Figura 2.8 – Principais reações de conversão da glicerina.

Fonte: Ceron, (2010).

2.4.1. Reações de Eterificação

A adição direta da glicerina em combustíveis não é recomendável, no entanto, éteres de glicerina têm potencial para serem utilizados como aditivos em gasolina e diesel misturado ao biodiesel (HUNT, *et al.*, 1998). Estudos de solubilidade comprovaram que esses aditivos são compatíveis com o diesel e biodiesel (NOUREDDINI, 2001).

Ancillotti e Fattore (1998) afirmam que éteres de glicerina são bastante usados em combustíveis para melhorar suas propriedades físico-químicas e de queima. A eterificação do glicerol leva a produção de compostos de menor polaridade, menor viscosidade e, conseqüentemente, de maior volatilidade em comparação à glicerina pura

fazendo com que os éteres do glicerol tenham inúmeras aplicações como aditivos para combustíveis e solventes (MOTA, 2009).

Os éteres obtidos da reação com alcenos são mais adequados para o uso como aditivos oxigenados em combustíveis para motores a diesel pois melhoram a qualidade final do diesel, devido ao alto número de cetano como também pode diminuir o ponto de névoa do diesel quando combinado com o biodiesel (KLEPÁCOVA *et al.*, 2007).

Os éteres terc-butílicos de glicerina são excelentes aditivos quando adicionados ao diesel ou biodiesel, proporcionando uma redução significativa de materiais particulados, hidrocarbonetos e monóxido de carbono quando são a mistura de 1,3-di terc-butilglicerina, 1,2-di terc-butilglicerina, 1,2,3-tri terc-butil glicerina, que são solúveis em combustíveis não polares (PAGLIARO, 2008).

São vários os métodos de obtenção desses éteres de glicerina, como a síntese de Williamson, eterificação com alcenos e eterificação com alcoóis.

A síntese de Williamson é o método mais geral de obtenção de éteres (simétricos ou não). É bastante utilizada para obtenção de éteres alquil-arílicos em escala industrial e, pode ser utilizada para a preparação de éteres de glicerol (MARCH, 1992). O mecanismo geral da reação é mostrado na Figura 2.9. Em laboratório apresenta uma gama de possibilidades, constituindo um importante processo de preparação dos éteres (MORRISON, 2005).

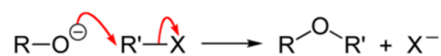


Figura 2.9 – Esquema para o mecanismo geral da reação de síntese de éteres de Williamson.

A reação típica de Williamson é conduzida a 50-100°C e se completa em 1-8 horas. Muitas vezes, o desaparecimento completo das matérias-primas é difícil de ser conseguido e as reações colaterais são comuns. Rendimentos de 50-95% são geralmente conseguidos em sínteses de laboratório, sendo viável a extrapolação para processos industriais (BOYD; MORRISON, 1992).

A reação se caracteriza pelo deslocamento de um íon haleto por íon alcóxido (obtendo um álcool ou um fenol), normalmente via substituição nucleofílica bimolecular (S_N2). Geralmente, os haletos de alquila primários e os tosيلاتos funcionam melhor já que pode haver uma competição com a reação de eliminação Bimolecular

(E2). Os éteres podem então ser preparados pela reação entre um íon alcóxido mais impedido e um íon haleto menos impedido ou o inverso, como ocorre na reação de síntese do MTBE, que é usado como antidetonante da gasolina, sendo obtido a partir da reação do íon t-butóxido com o iodometano ao invés da reação do íon metóxido com o 2-cloro-2-metilpropano, pois, nesse caso, o haleto terciário não reage via substituição nucleofílica (S_N2) e ocorre preferencialmente a eliminação bimolecular (MUSGUEIRA, 2006).

Gonçalves *et al.* (2008) descreveram inúmeras estratégias de síntese para produção de derivados de ésteres e éteres de glicerol através de reações de interesterificação. Os estudos mostraram que é possível preparar derivados metilados e acetilados da glicerina com excelentes seletividades e sob condições reacionais brandas, sendo uma ótima opção para o aproveitamento do excesso de glicerina produzida juntamente com o biodiesel. Também foi avaliada a metilação da glicerina com iodeto e sulfato de metila, buscando preparar o produto trimetilado (Figura 2.10).

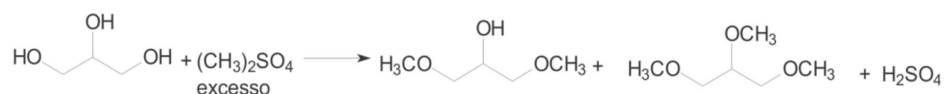


Figura 2.10 – Produção do 1,3-dimetóxi-2-propanol (derivado dimetilado da glicerina) e do 1,2,3-trimetóxi-propano (derivado trimetilado da glicerina) na reação com sulfato de metila.

O procedimento geral consistiu em reagir a glicerina com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados a hidroxila e, na seqüência, com iodeto ou sulfato de metila, sob condições de refluxo, usando-se quantidades molares suficientes para a trimetilação. Na reação com iodeto de metila a conversão da glicerina e seletividade ao produto 1,2,3-trimetóxi-propano, foi de 100% após 10 minutos de reação, evidenciando a alta reatividade do sistema. Na reação com sulfato de metila, a conversão da glicerina foi também de 100%, porém, a reatividade do sistema foi menor e após 40 minutos de reação ainda coexistiam o produto dimetilado, o 1,3-dimetóxi-2-propanol, e o trimetilado, 1,2,3-trimetóxi-propano. Nesse estudo ainda se concluiu que o produto trimetilado pode ser obtido em 100% de seletividade após cerca de 90 minutos de reação.

Mota *et al.* (2007) estudaram a metilação do glicerol com cloreto e sulfato de metila, otimizando a preparação do 1,2,3-trimetóxi-propano (Figura 2.11). O

procedimento geral consistiu em reagir o glicerol com solução alcalina para remover os prótons ácidos ligados à hidroxila, e na sequência adicionar o cloreto ou sulfato de metila, usando quantidades molares para trimetilação. O mais interessante é que foi utilizada a glicerina bruta, proveniente da produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja, sem qualquer tratamento prévio, levando a excelentes resultados, formando o produto desejado em cerca de 20 minutos de reação.

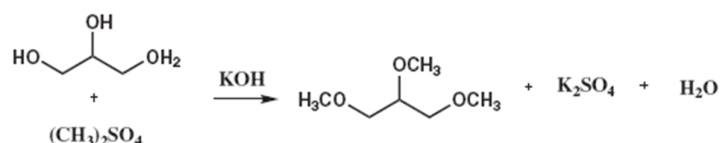


Figura 2.11 – Esquema da Reação de Eterificação do glicerol com sulfato de metila formando 1,2,3-trimetóxi-propano.

Fonte: Mota, (2009).

Ruppert e colaboradores (2008) estudaram a eterificação do glicerol a di- e tri-glicerol na presença de óxidos de metais alcalino-terrosos. Os resultados obtidos foram comparados quando se utilizou o catalisador homogêneo Na_2CO e pode-se verificar que a conversão do glicerol aumentou com o aumento da basicidade do catalisador. Os melhores valores de seletividade para di- e tri-glicerol foram obtidos com CaO , SrO e BaO em conversões de 60% a 90%. A eterificação do glicerol em temperaturas de até 200°C , na ausência de solventes, representam condições experimentais severas para a catálise heterogênea do material.

Richter *et al.* (2008) estudaram a eterificação do glicerol por CsHCO_3 em reator batelada a 260°C e sob pressão atmosférica. A água formada durante a reação foi evaporada e separada por um condensador lateral. Alíquotas de material reagente (0,2 g no máximo) foram retirados em 2, 4, 8, 12 e 24 horas para análise em cromatografia gasosa. A eterificação do glicerol para oligogliceróis foi catalisada pelo CHCO_3 a 260°C , com conversão total após 24 h de reação. A quantidade de catalisador influenciou a conversão de glicerol, bem como a formação do produto, dentro das primeiras 2 h após o início da reação, obtendo-se 10% de conversão do glicerol com menor quantidade de catalisador aplicado (0,1% em peso), 15% quando se utilizou 0,2% em peso de catalisador e 20% para 0,4% em peso de catalisador. A reação obedeceu a uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Ceron (2010) estudou a reação de eterificação do glicerol com sulfato de dietila e iodeto de metila. Estas reações foram realizadas utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos, com e sem a adição de solventes, com agitação direta e com e sem irradiação de micro-ondas (direta e alternada), variando o tempo de exposição e a concentração dos reagentes e catalisadores. A determinação das estruturas dos produtos e o monitoramento das reações foram realizados por espectrometria de massa CG/EM e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e de Carbono (RMN ^{13}C). Nas reações de eterificação da glicerina com sulfato de dietila foram obtidos os produtos mono-, di- e tri-etilados conforme desejado embora tenham sido formados em baixos valores de conversão, em torno de 10% para o produto 1,2,3-trietoxi-propano, 12% para 1,3- dietóxi-2-propanol, 68% para 3-etóxi-1,2-propanodiol e 10% para 2,3-dimetóxi-1,4-dioxano. Nas reações com iodeto de metila a conversão da glicerina foi de 56% onde houve a formação com proporção relativa entre 1,2,3-trietoxi-propano, 1,3-dietóxi-2-propanol, 3-etóxi-1,2-propanodiol, 2,3-dimetóxi-1,4-dioxano em baixas conversões e não houve formação do composto tri-metilado de 4,5. 72 e 1,5% respectivamente. Os resultados de conversão da glicerina em éteres metílicos foram baixos, também não foi observada a seletividade de formação do composto trimetilado, devido ao baixo ponto de ebulição do iodeto de metila, o que torna difícil de mantê-lo no meio reacional, mesmo em suporte sólido.

2.4.1.1. Eterificação com Alcenos

O principal método de eterificação do glicerol para obtenção de mono-, di- e tri-alquil éteres de glicerina é a reação com alcenos catalisada por ácidos onde, os di- e tri-alquil éteres são os mais adequados aditivos oxigenados para combustíveis de motores a diesel, pois tem efeito positivo sobre a qualidade final do diesel em relação ao alto número de cetano, além de diminuir o ponto de névoa do diesel quando combinado com o biodiesel (KLEPÁCOVA *et al.*, 2003).

Dewattines e Hinnekens (1993) estudaram a eterificação de glicerol com isobutileno em fase líquida, utilizando como catalisador zeólitas de poros grandes em temperaturas entre 80°-120°C, pressões entre 0,6-2,1 MPa e razões molares alceno/glicerol entre 1:1-5:1. A conversão de glicerol obtida foi próxima de 99%.

Kesling *et al.* (1994) prepararam a mistura de alquil éteres de glicerol com alcenos, utilizando razão molar isobutileno/glicerol de 2:1 em temperaturas entre 50-

150 °C com resinas fortemente ácidas do tipo Amberlyst. Após a adição de alquil éteres ao diesel e em misturas com biodiesel, houve a redução de partículas de óxido de carbono, hidrocarbonetos e aldeídos nesses combustíveis.

Gupta *et al.* (1995) utilizaram o ácido p-tolueno sulfônico como catalisador na eterificação do glicerol com isobutileno. As reações foram realizadas em temperaturas entre 50-100°C e isobutileno em excesso.

Quando o glicerol é eterificado com isobuteno (Figura 2.12), alguns ou todos os grupos hidroxila na molécula do glicerol reagem. Assim, dependendo da extensão da eterificação, podem ser formados até cinco éteres isômeros, sendo dois monoéteres monosubstituídos (3-terc-butoxi-1,2-propanodiol e 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol), dois diéteres disubstituídos (2,3-di-terc-butoxi-1-propanol e 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol) e um tri-éter trisubstituído (1,2,3-tri-terc-butoxi-propanol). Devido aos dois grupos hidroxila remanescentes, os mono-éteres ainda são solúveis em solventes polares, enquanto que a mistura de di- e tri-éteres, os chamados “éteres maiores”, são solúveis em meio apolar como, por exemplo, em hidrocarbonetos (BEHR, 2008). Esta propriedade possibilita a aplicação destes éteres como aditivos para combustível, com o intuito de reduzir as emissões de material particulado, monóxido de carbono e compostos carbonilados (KESLING *et al.*, 1994; BEHR; OBENDORF, 2001; ANCILLOTTI; FATTORE 1998; MARCHIONNA *et al.*, 2001).

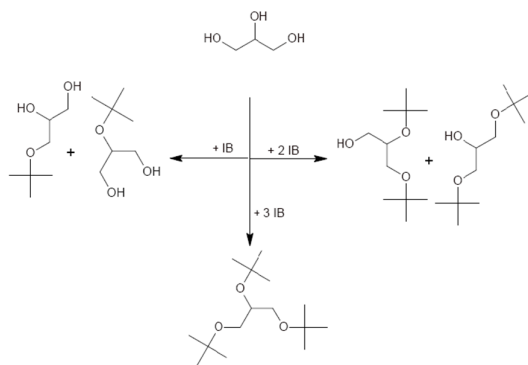


Figura 2.12 – Esquema de reação da eterificação do glicerol com Isobuteno.

Fonte: Ceron, (2010).

Hunt *et al.* (1998) produziram éteres de glicerina com isobutileno utilizando a resina de troca iônica Amberlyst-15 como catalisador. Os experimentos foram

realizados em um reator Parr, onde as melhores condições foram obtidas a 80°C, 5% em peso de catalisador, tempo de reação de 1-2 horas, e razão molar isobutileno/glicerol de 3:1, resultando em uma maior concentração de di e tri- éteres como produtos. As propriedades físicas desses éteres como, solubilidade, pressão de vapor, efeito de éteres no ponto de nuvem, ponto de fluidez, gravidade específica e viscosidade, foram medidas em diferentes misturas com diesel e biodiesel. Os estudos de solubilidade determinaram que esses aditivos são compatíveis ao diesel e ao biodiesel. Uma mistura de 20% desses aditivos com éteres metílicos resultou em uma redução no ponto de nuvem e 8% na viscosidade.

Karinen e Krause (2006) otimizaram as condições reacionais entre glicerol e isobuteno, variando as razões molares, em temperaturas de reação entre 50 a 90°C, pressão de 1,5 MPa e Amberlyst-35 como catalisador. A melhor temperatura reacional foi de 80°C. Na razão molar isobutileno/glicerol de 2:1 foi alcançada a seletividade de 92% para os mono e di-t-butil-glicerol éteres. O tri-t-butil-glicerol éter só começa a ser formado em proporções significativas em razões molares acima de 4 alcançando uma seletividade de 80%. Entretanto, nessas condições ocorre ainda significativa oligomerização de isobuteno a C₈, C₁₂ e hidrocarbonetos C₁₆. Após 7 horas de reação pode-se verificar a formação de 3terc-butoxi-1 e 2-propanodiol monoéter, que foi o principal monoéter a ser formado. Em alguns experimentos foi adicionado álcool t-butílico (TBA) na mistura reacional com a finalidade de prevenir a reação de oligomerização e melhorar a seletividade em relação ao tri-éter. Por outro lado, a eterificação do glicerol com álcool t-butílico conduz a baixas conversões, em função da água formada, que enfraquece os sítios ácidos do catalisador (KLEPÁČOVÁ, 2005).

Jamrůz *et al.* (2006) aplicaram técnicas de Espectroscopia de ressonância Magnética Nuclear, de Infravermelho, Raman e Espectroscopia de Massa para caracterizar os principais produtos da reação de eterificação da glicerina com isobutileno, o 3 terc-butoxi-propano-1,2-diol, 1,3 di-terc-butoxiopropan-2-ol e o 1,2,3 tri-terc-butoxi-propano, que podem ser utilizados como aditivos oxigenados.

Klepáčová e colaboradores (2007) avaliaram a influência do catalisador, solvente e temperatura na eterificação do glicerol com isobutileno em fase líquida, catalisada por resinas de troca iônica Amberlyst (15 e 35), ácido p- tolueno sulfônico e zeólitas HY e H-Beta. As reações foram realizadas em reator de aço inoxidável, no intervalo de temperatura de 50 – 90 °C com pressão autógena e uso de solventes (dioxano, dimetil sulfóxido e sulfolano). Foram formados cinco éteres isômeros

diferentes e ocorreu como reação paralela a oligomerização do isobuteno a C_8 e hidrocarbonetos C_{16} . Para aumentar a seletividade da reação para os éteres e impedir a formação de hidrocarbonetos, é necessário que a reação seja realizada acima de 70°C e com razão estequiométrica próxima de isobuteno/glicerol. Excesso de isobuteno aumenta a reação oligomerização, enquanto que, o excesso de glicerol aumenta a viscosidade da mistura de reação e limita a taxa de reação. A conversão do glicerol com zeólita H-Y foi de 88,7% após 8 horas. A maior conversão do glicerol foi obtido com H-Beta, mas com este catalisador não houve a formação de tri-terc-butil glicerol. Concluiu-se também que as zeólitas não são convenientes como catalisadores para a reação estudada, devido à sua fácil desativação e preço superior ao das resinas de troca iônica. O solvente Dioxano foi inadequado para a eterificação do glicerol com ácido p-sulfônico, porque não foi observada a reação de eterificação neste sistema. A temperatura mais adequada para eterificação de glicerol nesse sistema foi 60°C .

Melero e colaboradores (2008) representaram a eterificação da glicerina com isobutileno na presença de catalisadores ácidos, mostrando os principais produtos formados, mono-terc-butilglicerina (MTGB), di-terc-butilglicerina (DTBG) e tri-terc-butilglicerina (TTGB). Os experimentos foram realizados em fase líquida, em temperaturas entre $60\text{-}90^\circ\text{C}$ em reator autoclave com controlador de temperatura e pressão durante 4 horas.

Zhao *et al.* (2010) utilizaram na reação de eterificação do glicerol com isobutileno, um catalisador ácido sólido a base de carbono, preparado pela sulfonação da casca de amendoim parcialmente carbonizada e caracterizada por MEV, EDS, análise BET, espectroscopia FTIR, TPD de NH_3 e TGA. Os resultados analíticos indicaram que o catalisador a base de óleo de amendoim sulfonado tem uma estrutura amorfa porosa com elevada acidez, boa estabilidade térmica e apresenta atividade catalítica melhor, para a reação de eterificação de glicerol, do que resinas de troca catiônica. A razão molar de isobutileno/glicerol utilizada nesse experimento foi de 4:1, 6% em peso de catalisador em relação a massa de glicerol e a temperatura de reação foi de 70°C durante 2 horas. O glicerol foi completamente transformado em uma mistura de éteres de glicerol incluindo mono-terc-butilglicérols (MTBGs), di-terc-butilglicérol (DTBGs), e tri-terc-butylglicérol (TTBG) e a seletividade obtida a DTBGs e TTBG desejados foi de 92,1%. Além disso, o catalisador foi reutilizado levando aos mesmos resultados.

2.4.1.2. Eterificação com Álcoois

A eterificação da glicerina pode ser realizada avaliando o uso de diversos tipos de catalisadores com álcoois primários, ou seja, que têm o grupo hidroxila ligado a um carbono primário e, também com álcoois secundários, que são aqueles onde o grupo hidroxila está ligado a um carbono secundário (FRUSTERI *et al.*, 2009; KLEPÁCOVÁ *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2009).

Diversos estudos demonstram que o controle das condições reacionais tais como, razão molar eterificante:glicerol, temperatura, tempo reacional, quantidade de catalisador, proporcionam a formação seletiva ao monoéter, diéter ou triéter do glicerol (BEHR; OBENDORF, 2001; KARINEN e KRAUSE, 2006). Isto vem a ser de grande valor, uma vez que, o domínio da tecnologia na formação de misturas enriquecidas dos diferentes produtos, apresenta diferentes propriedades funcionais como aditivos em combustíveis formando, por exemplo, compostos capazes de diminuir a emissão de NO_x, por aumentar o teor de água do combustível, além de diminuir a sua pressão de vapor (BEHR; OBENDORF, 2001).

Pariente *et al.* (2009) investigaram reações de eterificação do glicerol com etanol utilizando diferentes catalisadores sólidos ácidos (Amberlyst A15, Amberlyst-35, Nafion NR50, zeólitas ácidas e sílica enxertada) visando à produção seletiva de monoéteres. A razão molar glicerol/etanol foi de 1:9 e 0,3 g de catalisador. O melhor resultado foi alcançado com o uso de resinas ácidas do tipo Amberlyst e Zeólitas com teores intermediários de alumina, correspondente a razões de Si/Al em torno de 25. Com a resina Amberlyst-15, a temperatura de 160°C e após 10 horas de reação, foram produzidos seletivamente monoetoxi do glicerol, uma mistura de 3-etoxi-1,2-propanodiol e 2-etoxi-1,3-propanodiol, além da formação do éter dietílico, através da desidratação do álcool. As zeólitas embora sendo mais ativas sob altas temperaturas, 200°C, revelaram-se menos seletivas.

Srinivas *et al.* (2009) avaliaram o preparo de um aditivo combustível a partir da reação de glicerol com etanol em presença de catalisadores sólidos ácidos (Alumina, aluminossilicato, silicoaluminofosfato, ácido fosfórico sólido, óxido de zircônio sulfatado, sílica ácido sulfônico ou tiol-funcionalizada, resina de troca catiônica, zeólita beta, zeólita Y, modernite, Amberlyst-15). Foram utilizadas razões molares álcool:glicerol de 3:1 e 9:1, em faixa de temperatura de 60-300°C, pressão de 1-10 bar, por períodos de 5-8 horas em um reator com tanque agitado contínuo. A

conversão apresentou valores entre 60-90%, sendo a maior conversão quando foi utilizada a zeólita H-Beta como catalisador, que apresentou conversões maiores que 90%.

Nascimento *et al.*, 2012 realizaram uma análise multivariada a fim de definir o catalisador heterogêneo ácido mais eficiente para a eterificação da glicerina com etanol. Os resultados foram definidos de acordo com a conversão e seletividade dos éteres derivados de glicerina. Foram utilizados como catalisadores: zeólitas H-Beta e H-ZSM-5, resina ácida Amberlyst-15 e argila K-10. A temperatura de reação variou de 120-180 °C, Tempo de 4 – 8 horas e Razão molar Álcool:glicerina 3:1- 6:1 Foram obtidos como produtos 1,2-propanodiol-3-etoxi (produto mono), 1,3-propanodiol-2-etoxi (produto mono); 2-propanol-1,3-dietoxi (produto di), 3-propanol-1,2-dietoxi (produto di) e 1,2,3-tri etoxipropano (produto tri). Foi observada também a formação do dietil-éter, pois o excesso de etanol pode provocar sua auto-eterificação. Neste processo, foi avaliada a eficiência dos catalisadores estudados de acordo com a conversão do glicerol e a seletividade dos derivados éteres e o que se pode observar foi que as reações realizadas a 180°C apresentaram os maiores resultados em termos de conversão e seletividade.

Quando utilizada a resina ácida Amberlyst-15 além de formar os três derivados éteres esperados, mostrou alta taxa de conversão de glicerina, chegando a atingir valores próximos a 100%. Para a zeólita beta-C foram obtidos bons resultados, porém, era necessário um maior tempo de tratamento e apresentou dificuldades de separação no final do processo.

Arredondo (2007) obteve resultados satisfatórios nas reações de eterificação da glicerina com metanol, utilizando a resina de troca iônica Amberlyst-15 como catalisador, a temperatura de 150°C, durante 4 horas alcançando conversão em torno de 46% de éter mono-metil éter de glicerina, 7% de di-metil éter, menos de 1% de éter tri-metil e, 47% de glicerina não reagiu. Foram ainda realizadas pesquisas utilizando o 2-propanol, a 150°C, em presença da resina de troca iônica Amberlyst-35 e tempo de reação de 6 horas. Foram obtidos cerca de 43% do éter mono-isopropil glicerina, 14% do éter di-isopropil de glicerina e 43% da glicerina não reagiu.

Gu e colaboradores (2008) avaliaram o uso de diferentes catalisadores sólidos na reação de eterificação do glicerol com 1-fenil-1-propanol. Os melhores resultados foram encontrados com sílica funcionalizada com grupos sulfônicos ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$), sendo obtidos primordialmente os derivados monoéteres. O mesmo catalisador foi utilizado na eterificação do glicerol com diversos outros alcoóis. Na reação com o 1,3-difenil-2-

propanol o rendimento foi de 96% em relação ao monoéter e com isoborneol, o monoéter foi isolado com 83% de rendimento. Formou-se uma mistura do 1-álquil e 2-álquil-glicerol éter, sendo o primeiro em maior quantidade. Com alcoóis primários o rendimento foi significativamente menor. O 2-octen-1-ol reagiu com o glicerol para formar o monoéter com 61% de rendimento após 39 h de reação a 80 °C, enquanto que o álcool laurílico (n-dodecanol) foi inativo na reação, mesmo após 48 h. A reação do glicerol com etanol e metanol foi realizada na presença de sólidos ácidos, produzindo mono, di e triéteres em função da razão molar do álcool/glicerol. Os éteres oriundos da reação do glicerol com etanol (Figura 2.13) têm grande aplicação quando adicionados em combustíveis, já que são formados a partir de matéria-prima renovável.

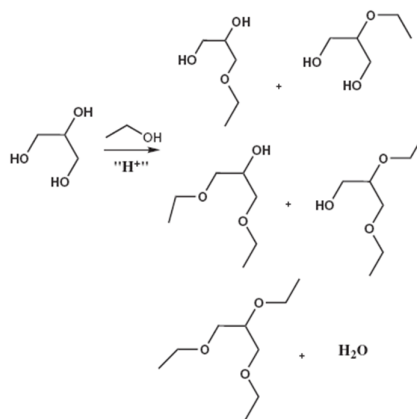


Figura 2.13 – Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos
Fonte: Gu *et al.*, (2008)

Klepáčová *et al.* (2005), estudaram a eterificação do glicerol com álcool terc-butílico catalisada por resinas de troca iônica, Amberlyst-15 e Amberlyst-35. A temperatura ideal de reação foi de 75°C, onde a conversão obtida do glicerol foi de 87,8% utilizando o catalisador A-35 (mais ácido) e 68,4% quando foi utilizada a A-15. O maior rendimento de conversão do glicerol foi obtido com excesso do agente de terc-butilação, a maior formação do éter di-terc-butilglicerina (DTGB) foi a 90°C, em torno de 12,6% e o éter tri-terc-butilglicerina (TTGB) em média de 0,5%.

Frusteri *et al.* (2009) avaliaram a eterificação de glicerol anidro (grau de pureza 99,5%) com álcool terc-butílico (pureza 99,7%) através de diferentes sistemas de sólidos ácidos. Os experimentos foram realizados em fase líquida em reator enjaquetado de aço inoxidável de 100ml e sob diferentes condições reacionais. A reação ocorreu sob pressão, a temperatura variou entre 30-90°C, razão molar álcool/glicerol = 4/1, em

diferentes tempos de reação (1, 2, 6, 24 e 30 horas). Uma quantidade bem definida de catalisador seco (Amberlyst-15) foi introduzida no reator, sendo o mesmo posteriormente aquecido até uma temperatura de reação pré-fixada. Antes da adição do álcool, o reator foi purgado com nitrogênio para a retirada do ar, e em seguida, o álcool foi injetado no reator (com o auxílio de uma seringa) e a partir daí este tempo foi tomado como ponto de partida da reação. Ao final do experimento, o reator foi resfriado em banho de gelo até que a pressão de vapor da mistura atingisse a pressão atmosférica, permitindo que todos os compostos em fase gasosa condensassem. Após a abertura do reator, a mistura totalmente líquida foi retirada e analisada por cromatografia gasosa. Com base nos resultados foi possível observar que a influência da temperatura de reação na conversão do glicerol foi linearmente crescente com o aumento da temperatura (de 10% a 30°C até 85% a 70°C). Em temperaturas mais elevadas (90°C), o glicerol não foi totalmente convertido. Pode-se ainda observar, que um aumento da temperatura de reação favoreceu a formação de éteres di-substituídos, e que uma baixa razão molar de catalisador/glicerol (equivalente a 1,2 %), foi suficiente para garantir uma alta conversão de glicerol. A pressão utilizada também afetou significativamente a cinética da reação. Pôde ser visto que a conversão do glicerol foi sempre maior operando a 10 bar. O efeito da pressão mais evidente foi observado após 2 horas de reação. Os valores de conversão do glicerol aumentaram de 53% (em 1 bar) para 72% (em 10 bar). Além disso, após 6 horas de reação, não foram observadas diferenças em termos de conversão uma vez que o sistema atingiu o equilíbrio. Os resultados mostraram ainda que sem catalisador a reação não ocorre, enquanto que o aumento da quantidade de catalisador acarreta um aumento significativo na formação de éter de glicerol. Foi necessário ainda remover a água formada no meio reacional para permitir uma maior formação de éteres.

Mota e colaboradores (2009) estudaram a eterificação do glicerol com álcool benzílico em presença de diferentes catalisadores ácidos (óxido de nióbio, resina sulfônica Amberlyst 35, zeólita H-Beta, mordenita e argila Montmorillonite K10). Os melhores resultados foram obtidos com o uso de resina ácida Amberlyst-35 e zeólita H-Beta, que se mostrou bastante seletiva ao mono-éter. Quando se utilizou o ácido p-toluenossulfônico como catalisador em meio homogêneo a conversão do glicerol foi completa e verificou-se a formação de produto resultante da mono-, di- e tri-eterificação do glicerol. Pode-se observar também a formação do di-benzil-éter, produto de auto eterificação do álcool benzílico, devido ao excesso utilizado. Nas reações catalisadas por sólidos ácidos em meio heterogêneo, a conversão do glicerol foi de

100% quando se utilizou resina Amberlyst-35 e Montmorillonite K-10. A zeólita β apresentou conversão de 80% e o produto principal foi o produto mono-eterificado. Não foi verificada a presença de produtos de eterificação quando se utilizou ácido nióbio e modernita como catalisador.

Mendonça (2010) estudou a produção de éteres de glicerina usando alcoóis ciclohexanol, isoamílico, benzílico, terc-butílico, metílico e isopropílico como eterificantes na presença de catalisadores ácidos (Ácido p-tolueno sulfônico, resina de troca iônica Amberlyst-15 e catalisadores de nióbia e alumina modificados). As reações foram realizadas em reator a alta pressão e balão com sistema de refluxo. As análises das amostras, qualitativas e quantitativas dos produtos obtidos, foram realizadas utilizando técnicas de cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e espectrometria no infra-vermelho. Foram alcançados os melhores rendimentos quando utilizada a Amberlyst-15 como catalisador com os alcoóis benzílico e terc-butílico, obtendo-se 60,46% e 65,68% do mono-eterificado de glicerina, respectivamente. Com o álcool terc-butílico na presença do catalisador alumina modificada com cério obteve-se uma conversão de 59,45% de éteres de glicerina. Os produtos obtidos da reação com álcool benzílico e terc-butílico foram testados como aditivos em amostras de diesel puras na proporção de 0,5-5,0% v/v, influenciando significativamente nas propriedades do diesel, quanto ao índice de cetano, teor de enxofre, viscosidade e ponto de fulgor.

2.4.2. Reações de Esterificação

Ferreira et al., 2009 estudaram a esterificação do glicerol com ácido acético obtendo os produtos monoacetina, diacetina e triacetina, após 3h de reação onde a conversão do glicerol foi de 68%, com seletividade de 59% para diacetinas, 37% para monoacetinas e 2% para triacetina.

Liao *et al.* (2009), otimizaram o método de obtenção do triacilglicerol (TAG), em duas etapas, chegando a altas seletividade e conversão. Foram avaliadas as condições de temperaturas, razões de matéria-prima, tipos de catalisadores, bem como suas quantidades. Foram utilizadas resinas Amberlyst-15, Amberlyst-35 e zeólitas HY e HZSM-5 como catalisadores. Depois que as condições ótimas foram escolhidas, quando

a conversão do glicerol estava em quase 100%, em aproximadamente 1h, foi adicionado anidrido ácido, conseguindo assim uma conversão total em produtos.

A produção de triacetina geralmente exige que ocorram três reações em série e condições de equilíbrio que dificultam o processo. Porém, o desenvolvimento de reatores cromatográficos aumenta a pureza e a conversão. (PARIENTE, 2004).

Gelosa *et al.*, 2003 estudaram a síntese da triacetina a partir da esterificação do ácido acético com glicerol avaliando uma nova aplicação para reatores cromatográficos. A reação de esterificação é realizada em três etapas, cada uma produzindo uma molécula de água, tendo como produtos intermediários monoacetina e diacetina. O uso dos reatores cromatográficos contribuiu para a formação dos produtos intermediários em quantidades significantes e com pureza suficiente para que possam ser utilizados em novas aplicações.

Rezayat e Ghaziaskar, (2009) estudaram a esterificação contínua do glicerol com ácido acético, usando dióxido de carbono supercrítico e Amberlyst-15 como catalisador. A razão molar de ácido acético:glicerol foi de 1:24, e tempo de reação de 2 horas, alcançando 100% de seletividade e 41% de rendimento na síntese contínua de triacetina.

2.4.3. Reações de Acetalização

Os acetais de glicerol podem ser obtidos por oxidação seletiva ou hidrogenação seguida pela clivagem do acetal, como por exemplo, na produção de 1,3-dihidroxiacetona e 1,3 – propanodiol. Porém, devido à condensação do glicerol com aldeídos ou cetonas forma-se uma mistura de produtos com excesso dos dois (Mota, 2009).

Os acetais obtidos a partir da glicerina podem ser adicionados à gasolina com a finalidade de diminuir a emissão de monóxido de carbono e melhorar a octanagem SILVA *et al.*, (2007). Devido às suas propriedades físico-químicas, podem ser também utilizados como lubrificantes (DEUTSCH, 2007).

SILVA *et al.*, (2007) investigaram a reação de acetalização da glicerina oriunda da produção de biodiesel catalisada por sólidos ácidos. As reações foram realizadas a 70 – 80°C, em regime descontínuo e foram utilizados como catalisadores, ácido *p*-tolueno sulfônico, Amberlyst-15, Argila K-10, óxido de nióbio e zeólitas HUSY, HZSM-5, H-BETA e H-MOR. Foram analisadas a cinética de reação e a seletividade aos produtos,

em um tempo de reação de 40 minutos. De acordo com os resultados, nas reações com acetona foi formado apenas um acetal e com o formaldeído foram obtidos dois acetais. Já nas reações com acetaldeído chegaram a ser formados quatro acetais com proporções diferentes para cada catalisador utilizado.

Ribeiro *et al.* (2007), estudaram a acetalização da glicerina com butiraldeído e Amberlyst-15, onde após 10 minutos de reação foram formados quatro acetais, conseguindo uma conversão de 100%.

2.4.4. Reações de Desidratação

A desidratação da glicerina ocorre geralmente sob condições ácidas e em elevadas temperaturas, pois a reação é endotérmica. A desidratação da glicerina leva a formação de dois importantes produtos (Figura 2.14), a acroleína, usada na indústria farmacêutica, como herbicida e do 3-hidroxi-propanal utilizado na produção de polímeros (ZHENG, 2008).

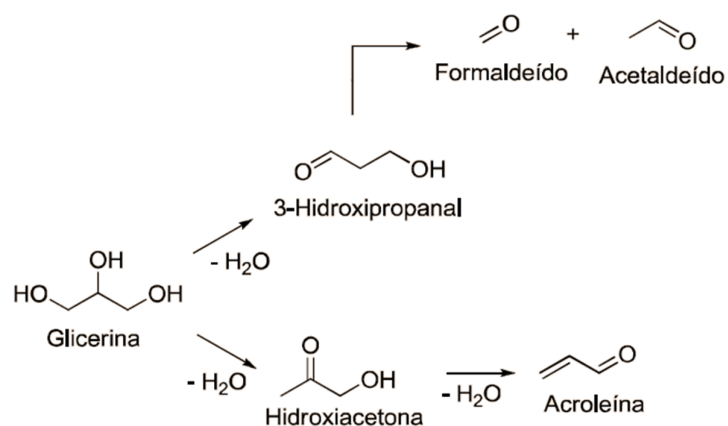


Figura 2.14 – Possíveis produtos da Desidratação da Glicerina.

Fonte: MOTA; PESTANA (2011)

A desidratação da glicerina pode ocorrer de duas formas levando a importantes produtos petroquímicos. Se a desidratação for na hidroxila secundária levará a formação da hidroxiacetona, que na sequência pode também sofrer desidratação e formar acroleína. Da oxidação da acroleína é obtido o ácido acrílico muito utilizado na produção de plásticos, polímeros superabsorventes usados em fraldas descartáveis, tintas, adesivos entre outras aplicações (MOTA; PESTANA, 2011). O ácido acrílico por

sua vez pode levar a obtenção de acrilonitrila, podendo ser utilizada como fibra sintética (PINTO, 2009). Já a desidratação na hidroxila terminal leva a formação do produto conhecido como acetol, que ao ser hidrogenado forma o propileno glicol, que pode ser utilizado como anti-congelante e na produção de poliésteres (MOTA et al, 2006).

2.4.5. Reações de Carboxilação

O tratamento do glicerol com ácido clorídrico concentrado, na presença de ácidos de Lewis como catalisadores, permite obter uma mistura do 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol, que submetidos ao tratamento com solução alcalina fornecem a epicloridrina, (Figura 2.15). O carbonato de glicerol pode ser preparado a partir da reação da epicloridrina com KHCO_3 em presença de éter e temperatura de 80°C . Porém, outros métodos mais econômicos e que utilizam materiais renováveis têm sido utilizados, como a glicerina proveniente da produção do biodiesel (PINTO, 2009).

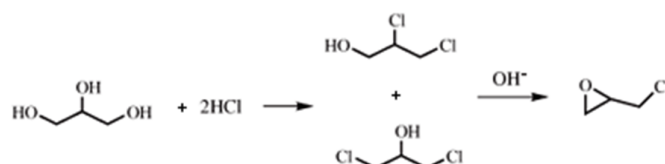


Figura 2.15 – Transformação do glicerol em epicloridrina

Fonte: Mota *et al.*, (2009)

Um método comum de obtenção de carbonatos de glicerol é a partir da transesterificação com carbonato de etileno ou carbonato de alquila, onde, na reação com carbonato de etileno, a 125°C e em presença de bicarbonato de sódio conseguiu-se atingir um rendimento de 81%. O carbonato de glicerol pode ainda ser produzido a partir da reação de uréia e glicerol (OKUTSU, 2002).

Mota e colaboradores (2007) desenvolveram uma nova rota para produzir o carbonato de glicerina, em condições mais reacionais mais brandas e de forma mais rápida, reagindo glicerol com o N,N'-Carbonil-di-Imidazol (CDI) em temperatura ambiente e apenas 15 min de reação.

Os carbonatos de glicerina têm diversas aplicações onde podem ser utilizados como solvente industrial ou ainda, na síntese de policarbonatos, poliésteres, poliuretanas e poliamidas (ZHENG, 2008).

2.5. Reações Químicas em Fluidos Pressurizados

Uma área interessante, porém pouco investigada, é o uso do fluido supercrítico no meio reacional, onde o fluido supercrítico participa ativamente da reação ou funciona apenas como meio de solvente para os reagentes, catalisadores e produtos. Com um meio supercrítico pode ser possível aumentar a seletividade de uma reação mantendo altas conversões, dissolver os reagentes e catalisador em uma única fase fluida e realizar a reação de forma homogênea. É possível ainda aproveitar as características do fluido supercrítico para separar os produtos formados, catalisador e subprodutos indesejáveis. As taxas de reação podem ser melhoradas quando o processo é realizado na região crítica da mistura como resultado do efeito potencialmente favorável da pressão hidrostática aplicada (McHUGH e KRUKONIS, 1994). Este pode ser um método seguro e rápido, além de não causar danos ambientais e necessitar de menor investimento no processo já que o custo de equipamentos adequados pode ser compensado com as elevadas taxas de conversão dos produtos desejados. Há alguns relatos na literatura quanto ao uso de fluidos supercríticos em reações químicas como, por exemplo, na produção do biodiesel, onde o método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais tecnologias no que diz respeito ao tempo reacional, necessitando de um tempo de reação mais curto do que em métodos tradicionais e, em alguns casos, dispensa o uso de catalisador (HE *et al*, 2005). Na literatura não há relatos de reações com fluidos sob alta pressão com a glicerina e álcoois.

Tecnologias utilizando fluidos supercríticos (SCFs) tornaram-se importante para o desenvolvimento de novos produtos e processos (HAUTHAL, 2001; MACHIDA, *et al*. 2011). Estes fluidos têm características diferenciadas, tais como a facilidade de recuperação do soluto e reciclagem de solvente por simples manipulação de temperatura e /ou pressão (STRADI *et al.*, 1998).

Para o uso adequado de um fluido supercrítico no meio reacional é necessário conhecer o comportamento das fases do sistema a ser estudado. Um exemplo disso são alguns estudos cinéticos, demonstrados na literatura, sobre a polimerização em alta pressão do eteno que são, de certa forma, irrelevantes já que os dados da taxa de reação foram analisadas supondo que a reação ocorreu de forma homogênea, quando de fato,

as duas fases estavam presentes prejudicando o estudo realizado (EHRlich; MORTIMER, 1970).

YARITA *et al.* (1999) desenvolveram um método para encapsular octadecilsilil de sílica-gel utilizando dióxido de carbono supercrítico como meio de sililação. Foram investigados os efeitos da temperatura e pressão de dióxido de carbono na desativação dos géis sob condições de sililação entre 100-220°C e 11,8-24,5MPa. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida. Compostos fenólicos e cafeína foram testados indicando que os géis mais inertes foram obtidos a partir do encapsulamento abaixo de 180°C e 24,5 MPa. Géis encapsulados de ODS-silica, que eram comercialmente disponíveis, poderiam ser desativados sob essas condições. A inércia do gel também foi avaliada por cromatografia em fluido supercrítico, onde foram testados a piridina e o fenol. A eficácia do método proposto foi claramente observada.

Kusdiana e Saka (2001) e Demirbas (2005) foram os primeiros a apresentar estudos da transesterificação não catalítica de óleos vegetais utilizando metanol supercrítico obtendo conversões completas na temperatura de 350°C, pressão 19 MPa, razão molar óleo:álcool de 1:42 e tempos de reação entre 2-4 minutos.

Marchet e Errazu (2008) também pesquisaram a tecnologia supercrítica para produção de biodiesel utilizando óleos vegetais. Eles concluíram que, do ponto de vista tecnológico, o método supercrítico é uma alternativa, porém necessita de alto consumo de energia nas etapas do processo, no entanto, há uma menor geração de efluentes e é gerada uma glicerina de alta qualidade como subproduto.

Pesquisas envolvendo fluidos supercríticos e suas utilizações continuam intensas. Há casos onde o processo supercrítico é mais econômico e outros em que o custo do processo não é importante. Em alguns processos o maior custo ainda é a mão de obra operacional. Por outro lado, como por exemplo para fracionamento por fluido supercrítico, o custo de mão de obra operacional é menor visto que a unidade de fracionamento pode ser operada de modo contínuo, sem supervisão permanente (Perrut, 2000).

Fatores relacionados ao meio ambiente e saúde também pode ser citados como benéficos para o uso da tecnologia supercrítica, como por exemplo o uso de solventes utilizados na fabricação de alimentos, onde pode-se obter qualidade superior e agregar valor ao produto a partir do processamento via dióxido de carbono. Há, ainda casos onde os processos tradicionais são simplesmente inadequados, isto ocorre quando o produto é termicamente degradável, tem morfologia singular ou quando a contaminação por solvente deve ser evitada. A longo prazo, os fluidos supercríticos serão amplamente utilizados como

meio de reação porque as suas propriedades ajustáveis são altamente atrativas e permitem reduzir as limitações de difusão das cinéticas das reações químicas (Filho, 2003).

2.6. Equilíbrio de Fases

O conhecimento do comportamento de fases de uma mistura é fundamental em diversas operações de processos com duas ou mais fases coexistentes. Em se tratando de reações químicas em meio pressurizado o estudo prévio do comportamento de fases do sistema reacional é relevante, uma vez que fornece informações sobre a solubilidade dos reagentes e produtos em relação ao solvente, bem como as condições de temperatura e pressão em que ocorrem uma, duas ou mais fases em equilíbrio.

Alguns pares de líquidos puros, em certas temperaturas e pressões e, quando misturados em proporções apropriadas, não formam apenas uma fase líquida homogênea, mas duas fases líquidas com diferentes composições, devido ao estado bifásico ser mais estável que o estado monofásico. Se estas fases estão em equilíbrio, então o fenômeno é chamado equilíbrio líquido-líquido (ELL) (SMITH *et al.*, 2000).

O comportamento de soluções líquidas está baseado no conceito de composição local onde no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares de curto alcance e não aleatórias resultantes de diferenças no tamanho molecular e das forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2000). Este conceito foi primeiramente introduzido por Wilson em 1964 com a equação de Wilson e, a partir desta, surgiram as equações NRTL (Non-Random-Two-Liquid) de Renon e Prausnitz (1968) e UNIQUAC (Universal Quase-Chemical) de Abrams e Prausnitz (1975). O modelo NRTL representa tanto o tanto o equilíbrio líquido-líquido, quanto o equilíbrio líquido-vapor (HACKBART, 2007). RENON e PRAUSNITZ (1968) desenvolveram a equação NRTL com base no conceito de composição local, no entanto, a diferença do modelo de Wilson é que o modelo NRTL é aplicável a sistemas de miscibilidades parcial.

Em termos de Energia Livre de Gibbs em excesso (G^E), o modelo UNIQUAC (PRAUSNITZ *et al.*, 1999) é dado por um termo combinatorial e por um termo residual, representado pela equação 2.1:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_C^E}{RT} + \frac{g_R^E}{RT} \quad (2.1)$$

Onde, a parte combinatorial descreve, predominantemente, as contribuições entrópicas dos componentes e depende da composição, do tamanho e da forma das moléculas, necessitando apenas de dados do componente puro. A parte residual expressa as forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia de mistura dependendo das forças intermoleculares, necessitando dos dois parâmetros ajustáveis. (ARAÚJO, 2013).

A parte combinatorial é representada pela Equação 2.2 e a parte residual pela Equação 2.3, respectivamente.

$$\frac{g_C^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\phi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\phi_2}{x_2}\right) + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + q_2 x_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) \right) \quad (2.2)$$

$$\frac{g_R^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (2.3)$$

Onde,

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.4)$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (2.5)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.6)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (2.7)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{12}}{T}\right) \quad (2.8)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{21}}{T}\right) \quad (2.9)$$

Onde, r_1 e r_2 são os parâmetros volumétricos da molécula referentes aos componentes 1 e 2 e, q_1 e q_2 são os parâmetros superficiais da molécula referentes aos componentes 1 e 2.

Os coeficientes de atividade para os componentes 1 e 2 são dados pelas Equações 2.10 e 2.11.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\phi_1}\right) + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2\right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}}\right) \quad (2.10)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\phi_2}\right) + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1\right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}}\right) \quad (2.11)$$

Onde a correlação l_i , os parâmetros A_{12} e A_{21} são calculados pelas Equações 2.12, 2.13 e 2.14, respectivamente.

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.12)$$

$$A_{12} = A_{12}^{(0)} + A_{12}^{(1)} \cdot T + A_{12}^{(2)} \cdot T^2 \quad (2.13)$$

$$A_{21} = A_{21}^{(0)} + A_{21}^{(1)} \cdot T + A_{21}^{(2)} \cdot T^2 \quad (2.14)$$

França, (2008) estudou o equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo biodiesel de mamona + glicerina + álcool com metanol a 25 °C e etanol, a 25 e 60 °C. Os dados de solubilidade foram medidos pelo método de titulação, que consiste na observação visual da mudança das fases em equilíbrio, sendo realizadas réplicas em cada experimento. A correlação dos dados obtidos experimentalmente foi realizada utilizando o modelo termodinâmico UNIQUAC. Os resultados mostraram quantidades significativas de glicerina e metanol na fase rica em biodiesel. A solubilidade da glicerina no biodiesel aumentou com o aumento da quantidade de álcool no sistema. O tipo de álcool também exerceu influência na solubilidade da fase rica em glicerina onde foi observado um aumento da solubilidade com o aumento da temperatura. O ternário biodiesel de mamona + glicerina + metanol/etanol mostrou maior solubilidade quando comparado aos sistemas contendo biodiesel de pinhão-manso e colza.

Os dados de solubilidade do sistema biodiesel de pinhão-manso + glicerina + metanol a 25, 35, 45 e 55 °C foram apresentados por ZHOU *et al.* (2006). Os autores relatam que a baixa solubilidade indica a facilidade da separação da glicerina da mistura reacional simplificando o processo e reduzindo o custo.

NEGI *et al.* (2006) apresentaram dados experimentais e calculados utilizando o modelo UNIFAC para os sistemas oleato de metila + glicerina + metanol a 60 °C. Segundo os autores o modelo representa adequadamente o comportamento do sistema.

ZHANG *et al.* (2003), desenvolveram quatro fluxogramas para produzir biodiesel através de simulação de processos utilizando o programa computacional HYSYS. A técnica utilizada para separar o biodiesel da glicerina, do metanol e do catalisador foi a extração líquido-líquido onde, dois diferentes modelos termodinâmicos para cálculo do coeficiente de atividade foram utilizados, NRTL e UNIQUAC.

Lin *et al.* (2014) estudaram o equilíbrio de fases líquido-líquido para dois sistemas binários: 1-propoxi-2-propanol + água e 1- (1-metil-2-propoxyethoxy) 2-propanol + água variando suas temperaturas críticas sob pressão atmosférica usando o método de volume de fase. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo UNIQUAC através do ajuste dos parâmetros de interação como uma função da temperatura. A fração máscica e a temperatura crítica da solução foram determinadas através do ajuste dos dados experimentais. Os resultados demonstram que os sistemas

em estudo ajustaram-se aos dados do modelo. A temperatura crítica é estimada para o sistema 1-propoxy-2-propanol é menor do que para o sistema 1- (1-metil-2-propoxyethoxy) 2-propanol + água levando, assim, uma faixa de composição mais ampla de imiscibilidade.

Tizvar *et al.* (2008) apresentaram dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica do sistema quaternário composto por oleato de metila + glicerina + hexano + metanol, utilizando UNIFAC, para verificar a eficiência do hexano como solvente. Os autores concluíram que o modelo UNIFAC pode ser usado para desenvolver processos de separação para o sistema e que o hexano tem potencial como solvente para separação da glicerina e do oleato de metila.

Rostami *et al.* (2013) estudaram o equilíbrio líquido-líquido para, o sistema binário contendo água e biodiesel dentro de um intervalo de temperatura de 24°C-60°C e para o sistema ternário contendo biodiesel + metanol + glicerina nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C. Os resultados obtidos mostraram que as solubilidades de ambos os sistemas estudados aumentou com o aumento da temperatura. Os dados foram modelados utilizando o modelo UNIQUAC e os resultados indicaram que o modelo se ajustou bem para esses sistemas.

Silva *et al.*, (2013) realizaram estudos do equilíbrio líquido-líquido para sistemas binários, ternários e quaternários formados por ésteres metílicos e etílicos de óleo de pinhão manso+água+glicerol+metanol+etanol a temperaturas de (30°C, 45°C e 60°C). Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo UNIQUAC, mostrando baixos desvios entre os valores experimentais e calculados.

Há, também, diversas maneiras de se obter informações sobre o comportamento de fases das misturas para sistemas sob altas pressões, porém a seleção da técnica a escolha da técnica mais adequada depende basicamente do custo, das propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e das condições de operação dos experimentos (DOHRN e BRUNNER, 1995; LANZA, 2004).

Heghel *et al.* (2007) investigaram o comportamento de fases na transesterificação de óleo de soja em metanol supercrítico, onde foi observado que, em determinadas condições, a reação ocorre em uma fase homogênea, proporcionando altos rendimentos em ésteres de ácidos graxos.

Na literatura podem ser encontrados vários trabalhos que apresentam e discutem métodos experimentais para determinação do equilíbrio de fases a altas pressões que

podem ser utilizados de acordo com a necessidade e tipo de sistemas a serem estudados (FORNARI *et al.*, 1990; DOHR e BRUNER, 1995; McHUGH e KRUKONIS, 1994; DARIVA, 2000; CORAZZA, 2002).

As técnicas utilizadas para investigar o equilíbrio multifásico podem ser classificadas de acordo com o método empregado para analisar a composição das fases ou na maneira pela qual uma fase se desloca em relação à outra (DORHN e BRUNNER, 1995; DARIVA, 2008).

Os métodos experimentais utilizados para medir o equilíbrio de fases em alta pressão podem ser classificados de acordo com a maneira pela qual as fases são analisadas (FORNARI, *et al.*, 1990) ou quanto ao deslocamento de uma fase em relação a outra (NDIAYE, 2004) e, são divididos basicamente em três categorias.

Métodos Dinâmicos

- ✓ Extrativo (Saturação)
- ✓ Contínuo

Métodos Estáticos

- ✓ Sintético
- ✓ Analítico

Métodos com Recirculação

Os métodos dinâmicos caracterizam-se por ter, pelo menos, uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os métodos dinâmicos distinguem-se quanto ao contato entre as fases envolvidas no sistema.

Os métodos estáticos têm como principal característica o fato do sistema ser fechado onde, no método estático analítico, a identificação da composição é feita diretamente pela retirada da amostra das fases em equilíbrio para posterior análise enquanto que, no método estático sintético, a análise é realizada através de técnicas não intrusivas (DARIVA, 2000; NDIAYE, 2004).

O método com recirculação pode ser classificado como dinâmico, já que ocorre fluxo de uma fase para outra, ou como estático devido às semelhanças na etapa da retirada de amostras das fases em equilíbrio. Historicamente, o método de recirculação surgiu como uma melhoria dos métodos estáticos, porém, devido as suas semelhanças com os métodos dinâmicos alguns autores preferem classificá-lo como tal. (CORAZZA, 2002; LANZA, 2004).

PANIRI *et al* 2010 mediram a solubilidade do sistema ternário de mono e di-terc-butil éter de glicerol (MTBG e DTBG, respectivamente) em dióxido de carbono supercrítico. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 40, 60 e 75 °C, uma faixa de pressão de 8-20 bar, e uma taxa de fluxo de gás de $180 \pm 10 \text{ mL}^{\text{min}^{-1}}$. A solubilidade dos éteres em temperaturas constantes de 60 e 75 °C aumentou com o aumento da pressão até o ponto de crossover (ou seja, 152 bar para MTBG e 170 bar para DTBG). MTBG apresentaram maior solubilidade do que DTBG em CO₂ supercrítico. Os dados experimentais para a solubilidade ternários de MTBG e DTBG foram correlacionados utilizando a equação Bartle.

PINTO *et al.* (2011) apresentaram os dados de equilíbrio de fases do sistema ternário CO₂ (1) + glicerol (2) + metanol (3) sob altas pressões. Foi utilizada nesse estudo, uma célula de volume variável, em faixa de temperatura entre 30,15-70,12 °C e pressões de até 220 bar. Para as medidas de transição uma determinada quantidade de dióxido de carbono foi injetado em uma mistura de metanol:glicerol com relação molar variando em 1:12, 1:20 e 1:30. A fração molar de dióxido de carbono variou de acordo com o sistema em 0,3373-0,9741 para relação molar metanol:glicerol de 1:30, 0,2524-0,9949 para razão molar de 1:20 e 0,2625-0,9940 para razão molar de 1:12. Nesses sistemas foram observados um comportamento de fases complexos, incluindo vapor-líquido (VL), líquido-líquido (LL) e vapor-líquido-líquido (VLL). Não foram encontrados dados na literatura para os sistema em estudo, Glicerina + 2-ethylhexanol.

2.7. Fluido Supercrítico

Em regiões de alta pressão, os fluidos comprimidos apresentam densidades parecidas com as de líquidos, o que permite solubilizar grandes quantidades de soluto. Adicionalmente, em temperaturas próximas da temperatura crítica, os fluidos apresentam uma alta difusividade molecular e uma baixa viscosidade, o que lhes conferem boas qualidades de transporte. A solubilidade de determinados solutos nas vizinhanças do ponto crítico de um solvente frequentemente tem uma relação exponencial com a densidade e como consequência, uma pequena variação na pressão, muda substancialmente a solubilidade. Essa mudança nas condições de homogeneidade só pode ser explicada pelo comportamento de extrema não idealidade termodinâmica das misturas (BERTUCO e VETTER, 2001; CHARIN, 2010).

No estado supercrítico, as propriedades físico-químicas de um fluido assumem valores intermediários àqueles dos estados líquido e gasoso. Propriedades relacionadas à capacidade de solubilização, como a densidade, de um fluido supercrítico, aproximam-se daquelas típicas de um líquido, enquanto que propriedades relacionadas ao transporte de matéria, como a difusividade e a viscosidade, alcançam valores típicos de um gás (CLIFFORD, 1999).

Um fluido supercrítico é qualquer fluido que esteja a uma temperatura acima da sua temperatura crítica e a uma pressão acima da sua pressão crítica. É importante ressaltar que nenhuma substância é um fluido supercrítico, mas sim que pode ser levada ao estado supercrítico pelo uso de calor e pressão até superar o seu ponto crítico (KIRAN, 2001). As propriedades dos fluidos supercríticos com maior importância são a densidade, a viscosidade e o coeficiente de difusão. Estas propriedades, particularmente a densidade, podem ser alteradas com pequenas variações de pressão e/ou temperatura, permitindo o fracionamento do extrato. Na zona próxima do ponto crítico é onde se produzem, com pequenas alterações de pressão e temperatura, as maiores variações da densidade do fluido supercrítico, e por consequência do seu poder solvente (ESQUÍVEL, 1999).

O dióxido de carbono supercrítico (CO₂) é o fluido mais comumente usado, pois reúne as condições ideais já que é inerte, gasoso (em condições normais), atóxico, não inflamável, apresenta condições críticas amenas (31,1°C, 73,8 bar), custo relativamente baixo, amplamente disponível, podendo ainda ser facilmente separado do produto extraído e recuperado no processo (PINTO *et al*, 2011; PINTO *et al*, 2012; McHUGH *et al*, 1994).

O CO₂ apresenta baixa viscosidade, pequena entalpia de vaporização, alta volatilidade, propriedade esta que facilita sua separação do extrato, e alta difusividade, o que proporciona maior penetração na matriz sólida (McHUGH e KRUKONIS, 1986; BRUNER, 1994). O uso deste, apresenta diversas vantagens pois, não causa problemas ambientais, não é tóxico nas quantidades utilizadas, não se inflama, existe em larga disponibilidade, é barato em purezas elevadas quando comparado com outros solventes, entre outras. Por outro lado, apresenta também algumas desvantagens pois o equilíbrio de fases entre o solvente supercrítico e o soluto pode ser muito complexo. Por ser um apolar dissolve muito bem apenas os solutos não-polares (BROGLE, 1982).

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3. Materiais e Métodos

3.1. Determinação de dados de equilíbrio do sistema Glicerina + 2-etilhexanol.

Os limites de miscibilidade da glicerina com o álcool 2-etilhexanol foram avaliados, já que em um sistema reacional homogêneo há um maior contato entre os reagentes e conseqüentemente melhoria da reação. Os dados de equilíbrio do sistema binário glicerina+2-etilhexanol foram obtidos pela determinação do ponto de turbidez (GONZALEZ *et al.*, 1986), conhecida como “CLOUD POINT”. É uma técnica simples que pode ser empregada no estudo de diagramas de fases de sistemas envolvendo equilíbrio líquido-líquido.

O método consiste em evidenciar visualmente o início da formação de outra fase a partir do instante em que a solução apresenta turbidez indicando assim a transição de fase da região monofásica para a bifásica. Os dados de equilíbrio foram determinados nas temperaturas de 40, 60, 80, 95, 110, 130, 160 e 170°C. O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 3.1.

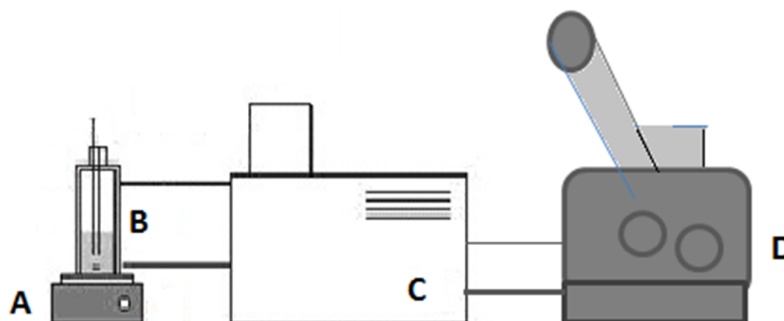


Figura 3.1 – Aparato Experimental para medidas de solubilidade entre a glicerina e o álcool 2 etil-hexanol. Onde: A - Conjunto reator CSTR com agitação; B - Células de Vidro AHAM; C - Banho Termostático TE-184; D – Refratômetro

Para determinação dos dados de equilíbrio da glicerina no 2-etilhexanol foi utilizado um determinado volume de glicerina (cerca de 2 a 4 mL), em um tubo de ensaio, seguida da adição constante gota a gota de 2-etilhexanol. No intervalo entre a adição das gotas, solução foi agitada vigorosamente até atingir o equilíbrio.

Para efeito de confirmação da transição de fase, usou-se uma propriedade física (índice de refração) que permite observar com mais rigor exatamente em que momento a transição acontece. Outras propriedades físicas da solução podem ser empregadas como a densidade, viscosidade, condutividade e nesse caso específico o índice de refração (Banerjee *et al.*, 2007). Durante o procedimento, o índice de refração foi medido a cada gota de amostra adicionada e os valores foram plotados num gráfico do índice de refração versus concentração. Na curva obtida, uma alteração brusca no valor dessa medida, indica o início da formação de outra fase, caracterizando assim a transição de fase.

Esse procedimento foi repetido invertendo-se a ordem dos reagentes a fim de analisar também a solubilidade do 2-etilhexanol na glicerina bem como, para os componentes puros (apenas glicerina ou 2-etilhexanol).

A partir dos dados obtidos foi possível traçar o gráfico da Temperatura em função da concentração mássica de cada reagente.

A modelagem dos dados foi realizada utilizando o modelo UNIQUAC e os parâmetros de interação binária das equações do UNIQUAC foram obtidos pelo programa computacional em linguagem Fortran TML-LLE 2.0. Os parâmetros ajustáveis dos modelos foram estimados a partir de dados experimentais. Com os parâmetros ajustados, comparações entre as composições calculadas e as experimentais das duas fases do sistema foram feitas através do desvio padrão.

3.2. Determinação de dados de Equilíbrio de Fases sob Altas Pressões

O método estático, descrito no item 2.6, do capítulo 2, foi empregado neste trabalho para obtenção de dados experimentais de equilíbrios de fases dos sistemas 2-etilhexanol + CO₂ e, Glicerina + 2-etilhexanol + CO₂.

A Figura 3.2 apresenta o aparato experimental utilizado para obtenção dos dados de equilíbrio.

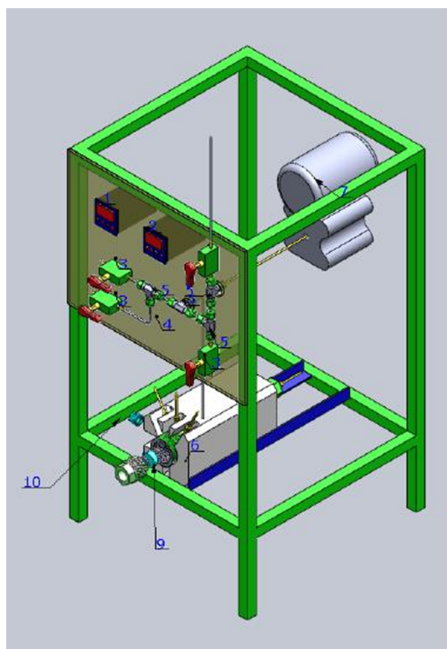


Figura 3.2– Aparato experimental para determinação dos dados de equilíbrio. 1 – Indicador de pressão; 2 – Controlador de Temperatura; 3 – Válvulas do tipo agulha (pressão de trabalho de 3000 psi); 4 – Tubos sem costura com diâmetro interno 1/16” in; 5 – Conexões em aço inox; 6 – Forno para aquecimento em alumínio com dimensões de 100x100x200mm, com 4 resistências tipo cartucho de 250w; 7 – Transmissor de pressão manométrico com pressão de operação de 3000 psi; 8 – Célula de volume variado com 5 entradas; 9 – Janelas de safira; 10 – Gabinete tubular em inox.

Os dados experimentais para o sistema ternário $\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2) + \text{Glicerol}(3)$ foram obtidos utilizando razão molar álcool: glicerina de 113:1(0,0087 glicerol + 0,09913 (2-ethylhexanol) segundo, Carrera et al., (2011) pois foi observado que em sistemas com razões molares de álcool: glicerina como 2:1 e 4:1 eram requeridas pressões além da capacidade máxima do equipamento inviabilizando assim a continuação do experimento.

Os sistemas foram investigados em cinco isotermas e foram obtidos dados de transição de fases em triplicata, onde a média das pressões de transição é apresentada com seus respectivos desvios padrões, σ (Mpa). Os dados de equilíbrio para o sistema em estudo foram determinados nas temperaturas de 70, 80, 95, 110, 120 °C, de forma que abrangesse as temperaturas nas quais seriam realizadas as reações de eterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol.

O procedimento experimental para medidas de equilíbrio de fases, utilizando este tipo de aparato experimental, começa com o carregamento da câmara da bomba com o dióxido de carbono. O cilindro de solvente foi aberto por cerca de duas a três

horas, a temperatura do banho de circulação, conseqüentemente da camisa do cilindro da bomba foi ajustada em torno de 10 °C. Com a bomba devidamente carregada, foi realizada a montagem e conexão da célula.

Inicialmente foram introduzidas quantidades previamente pesadas das substâncias em estudo na célula, de tal forma que a composição global da mistura, no início do experimento fosse conhecida. Em seguida, a célula fechada foi conectada à linha do processo. As válvulas foram abertas para pressurizar a linha. A bomba foi pressurizada até 100 bar e aguardou-se até a estabilização do sistema até zerar o fluxo da bomba.

Após a estabilização do sistema anotou-se o volume inicial de solvente contido na bomba e alimentou-se lentamente a célula por meio de uma válvula micrométrica até atingir o volume final da bomba, previamente calculada para fornecer a composição global desejada. O aquecimento do sistema foi então iniciado utilizando uma camisa em aço inoxidável acoplada a um controlador PID, conforme a faixa de temperatura de trabalho.

Atingida a temperatura desejada e com o sistema sob agitação magnética, as condições de pressão e temperatura foram ajustadas até que uma solução homogênea fosse formada.

A medição do equilíbrio de fases (ponto de bolha) foi então iniciado fixando a temperatura e reduzindo a pressão da bomba, até que o surgimento de uma segunda fase (turbamento ou bolhas) seja visualmente detectado. Cada medida foi repetida, pelo menos, três vezes.

O passo seguinte consiste em elevar a temperatura ao próximo valor desejado e todo o processo de medição é repetido. Desta forma, para uma composição global fixa, foi possível obter uma curva P-T completa.

3.3. Materiais

Os reagentes utilizados no processo de eterificação em estudo foram: GlicerinaPA ACS (Sigma-Aldrich) 2-etilhexanol $\geq 99,6\%$ (Sigma-Aldrich), Resina de troca iônica Amberlyst® -15Hydrogen Form (Sigma-Aldrich), Ácido Sulfúrico 96% (VETEC), 1-Butanol Analytical Standar (Sigma Aldrich), CO₂ 99,99% (White Martins), Acetato de Etila $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich), Álccol Benzílico 99,8% (Sigma-Aldrich).

3.4. Reação de Eterificação da Glicerina com 2-etilhexanol

3.4.1. Aferição da Atividade da Resina Amberlyst-15

Com a finalidade de avaliar a capacidade de troca iônica da resina Amberlyst-15, foram realizados testes de remoção de metais com auxílio da espectroscopia de absorção atômica. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução. Para este teste foram utilizadas amostras com a resina Amberlyst-15 sem nenhum tratamento prévio e com a resina previamente ativada.

O método de ativação consistiu em submeter a resina a uma rampa de temperatura, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em mufla, até alcançar a temperatura de pré-tratamento (120°C), permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Esse pré-tratamento geralmente é realizado quando se pretende reutilizar a resina e cuja finalidade é a retirada de água e impurezas adsorvidas.

Em seguida, foram preparadas soluções contendo íons de cobre em diferentes concentrações, 40 ppm e 50 ppm. As soluções foram deixadas em contato com as resinas durante 15 minutos. Logo após, o material foi filtrado e a solução restante foi analisada em espectrofotômetro de absorção atômica de chama, da marca Varian (Modelo AA240). Os testes foram realizados deixando a solução de 40 ppm em contato com a Resina comercial sem nenhum tratamento prévio de ativação e a solução de 50 ppm com a Resina previamente ativada.

As propriedades da resina Amberlyst-15 utilizada como catalisador na reação de eterificação do glicerol são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1– Propriedades Amberlyst-15

Matriz	Estireno_Divinilbenzeno (macroreticular)
Tipo	Ácido Forte
Estrutura	Macroreticular
Forma Iônica	Catiônica
Grupo Funcional	SO ₃ H
Concentração de sítios ativos	4,7 meq H ⁺ /g
Pressão de Vapor	17 mmHg (20°C)
Limite de Temperatura	120 °C
Diâmetro da partícula	18 – 23 mesh
pH	0 – 14

Fonte: Sigma Aldrich; Mazzotti (1997)

3.4.2. Montagem e Metodologia de Validação do Aparato Experimental

O aparato experimental, apresentado na Figura 3.3, consiste em um sistema composto de um reator, tipo PARR, em aço inoxidável, com agitação mecânica e volume útil total interno de 100 mL. No reator foram acoplados, um manômetro, uma válvula de segurança, um termopar, para medir a temperatura do fluido dentro do reator e uma válvula de entrada de reagente, tipo esfera, para injeção do reagente após a estabilização do sistema. O reator foi imerso em um banho, onde foi utilizada glicerina como fluido de aquecimento. O aquecimento do fluido contido no banho foi controlado através de uma resistência elétrica. Foi utilizado um sensor de temperatura do tipo PT-100 para medir a temperatura do banho bem como, um agitador mecânico acoplado a um inversor de frequência para controlar a agitação do fluido. Para os experimentos em alta pressão foi acoplado ao aparato experimental uma bomba seringa e um cilindro de CO₂.



Figura 3.3 – Aparato Experimental utilizado na síntese de éteres (1-Caixa de energia; 2-PT 100; 3-Agitador (WEG NBR7084); 4-Manômetro (Makil_Classe 1 A1_0-400 bar); 5-Banho Termostático; 6- Válvula; 7-Agitação do banho (WEG NBR7084)

Com o intuito de validar o aparato experimental foram realizadas reações com álcool benzílico como eterificante. As reações foram realizadas em triplicata onde, foram pesados 0,25 g da resina de troca iônica Amberlyst-15, utilizada como catalisador, temperatura de 110°C por duas horas e razão molar eterificante:glicerina de 4:1, conforme metodologia descrita por MENDONÇA, (2010).

Para validar a metodologia de análise foram realizadas análises em GCMS, segundo metodologia descrita por CHANG E CHEN (2011), para identificar os produtos da reação de eterificação da glicerina com álcool benzílico, experimento estes que também foram realizados para validar o equipamento.

3.4.3. Condições Operacionais do Sistema em Estudo

Nos sistemas em estudo, o álcool e os catalisadores reagem de acordo com as condições determinadas pelos planejamentos experimentais. A quantidade de álcool, de catalisador comercial e na temperatura do sistema, seguiram os valores do planejamento experimental, de acordo com o estudo das variáveis.

Para a determinação das condições operacionais experimentais que maximizassem a síntese de éteres, um planejamento de experimentos foi realizado considerando 4 fatores e dois níveis, com triplicata no ponto central, para o sistema utilizando, glicerina e 2-etilhexanol, com o objetivo de obter o máximo de informação em relação às melhores conversões e rendimentos. Os seguintes limites para as variáveis

de operação são, temperatura do sistema reacional (80 °C a 110 °C), quantidade de catalisador (1% a 5%), tempo de reação (1h – 5h) e, razão molar 2-etilhexanol:glicerina (2:1 a 4:1). Os experimentos foram realizados em pressão autógena e 190 bar. A Tabela 3.2 mostra as condições operacionais para os dois sistemas em estudo.

Tabela 3.2 – Condições operacionais e intervalos de estudo das variáveis para o sistema Glicerol e 2-etilhexanol, sob pressão autógena e alta pressão

<i>Variáveis</i>	<i>Níveis</i>		
Temperatura (°C)	80	95	110
Estequiometria (2-etilhexanol:Glicerol)	2:1	3:1	4:1
Tempo reacional (h)	1	3	5
Concentração do catalisador (%)	1	3	5

Para os experimentos em alta pressão foi utilizado o mesmo planejamento experimental e as mesmas condições de operação das reações em pressão autógena. A pressão foi estipulada em 190 bar, devido as condições de segurança operacionais do aparato experimental, não podendo ultrapassar esse limite.

As condições operacionais adotadas foram baseadas em consulta a literatura para trabalhos de eterificação da glicerina com diferentes álcoois (FRUSTERI *et al.*, 2009; KARINEN e KRAUSE, 2006; PARIENTE *et al.* 2009; SRINIVAS *et al.* 2009; NASCIMENTO *et al.*, 2012; ARREDONDO 2007; MOTA *et al.*, 2009). Vale ressaltar que o presente trabalho visa, principalmente, avaliar a eficiência do álcool, 2-etilhexanol, quanto à síntese de éteres seguindo às condições dos planejamentos experimentais totalizando 76 experimentos.

A matriz experimental para os planejamentos fatoriais é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Planejamento experimental utilizando Glicerol: 2-etilhexanol e H₂SO₄ ou Amberlyst-15 como catalisador e Pressão Autógena ou 190 bar

Experimento	T(°C)	Tempo (h)	H ₂ SO ₄ /Amberlyst-15 (%)	Razão Molar (2-etilhexanol: Glicerol)
1	80 / -1	1 / -1	1 / -1	2:1 (-1)
2	110 / +1	1 / -1	1 / -1	2:1 (-1)
3	80 / -1	5 / +1	1 / -1	2:1 (-1)
4	110 / +1	5 / +1	1 / -1	2:1 (-1)
5	80 / -1	1 / -1	5 / +1	2:1 (-1)
6	110 / +1	1 / -1	5 / +1	2:1 (-1)
7	80 / -1	5 / +1	5 / +1	2:1 (-1)
8	110 / +1	5 / +1	5 / +1	2:1 (-1)
9	80 / -1	1 / -1	1 / -1	4:1 (+1)
10	110 / +1	1 / -1	1 / -1	4:1 (+1)
11	80 / -1	5 / +1	1 / -1	4:1 (+1)
12	110 / +1	5 / +1	1 / -1	4:1 (+1)
13	80 / -1	1 / -1	5 / +1	4:1 (+1)
14	110 / +1	1 / -1	5 / +1	4:1 (+1)
15	80 / -1	5 / +1	5 / +1	4:1 (+1)
16	110 / +1	5 / +1	5 / +1	4:1 (+1)
17	95 / 0	3 / 0	3 / 0	3:1(0)
18	95 / 0	3 / 0	3 / 0	3:1(0)
19	95 / 0	3 / 0	3 / 0	3:1(0)

Os experimentos foram realizados aleatoriamente visando obter uma comparação direta do efeito de cada variável. As variáveis independentes foram normalizadas no intervalo de -1 a +1 onde, o nível -1 representa o limite inferior e o nível +1 representa o limite superior de cada variável.

3.4.4. Procedimento Experimental para obtenção dos Éteres

Para a obtenção dos éteres a partir da reação do glicerol com 2-etilhexanol foram pesados aproximadamente 10g de glicerol. A quantidade de catalisador utilizada foi calculada em relação à massa de glicerol de acordo com as condições determinadas no planejamento experimental. O glicerol foi previamente aquecido, em chapa magnética com a finalidade de tornar mais fácil a sua injeção no sistema, devido a sua viscosidade.

Inicialmente, o 2-etilhexanol foi colocado no reator, sob agitação (210 rpm) até atingir a temperatura desejada de reação. Após a estabilização da temperatura o glicerol

foi adicionado ao sistema, com auxílio de uma seringa, sob agitação magnética, e iniciada a contagem do tempo de reação estabelecido de acordo com o planejamento experimental.

Após o término do tempo da reação, o reator foi colocado em um banho de gelo com o intuito de parar a reação. Em seguida, as amostras foram coletadas, transferidas para frascos âmbar e colocados no freezer, para serem analisadas posteriormente.

Com o intuito de se elevar o rendimento em éter e o aumento da conversão do processo de eterificação da glicerina com 2-etilhexanol foi proposta a reação em alta pressão, utilizando CO₂ como fluido pressurizado. Para as reações sob altas pressões foram feitas modificações no aparato experimental que consistem na adaptação de uma válvula agulha da marca autoclave engineers (serie 10v171 de alta pressão de 15000 psi) e uma válvula micrométrica graduada da mesma marca (serie 10vRM2812), para ajuste fino do fluxo de saída de gás. O aparato experimental utilizado para obtenção de éteres é apresentado na figura 3.4.

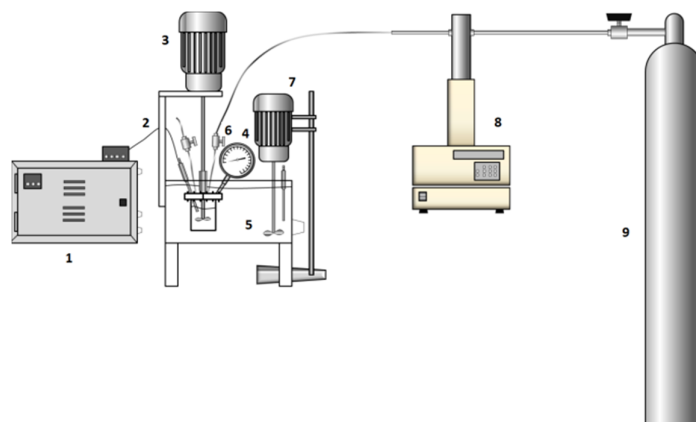


Figura 3.4 – Esquema do Aparato Experimental utilizado na síntese de éteres sob Alta Pressão (1-Caixa de energia; 2-Termopar ; 3-Agitador; 4-Manômetro ((Makil_Classe 1 A1_0-400 bar)); 5-Banho; 6- Válvula de alimentação do CO₂; 7-Agitação do banho (WEG NBR7084); 8 – Bomba Seringa; 9-Cilindro de CO₂)

Antes do início da reação foi realizada uma purga no reator com CO₂ visando retirar todo oxigênio existente. Em seguida o procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita no item 3.4, para reação de eterificação da glicerina com 2-etilhexanol. As condições operacionais para os experimentos sob altas pressões, foram

as mesmas para os experimentos em pressão autógena, considerando as condições de segurança do aparato experimental.

3.5. Caracterização dos éteres produzidos.

3.5.1. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas.

As amostras provenientes dos experimentos foram deixadas em freezer durante 24 horas com o intuito de decantar a glicerina que não reagiu, visto que seu ponto de fusão é de 18°C. Em seguida, a fase sobrenadante foi coletada e analisada quantitativamente por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-MS) em cromatógrafo da marca SHIMADZU (modelo GCMS-QP2010).

As condições de análises são apresentadas na Tabela 3.4. A programação de temperatura do forno foi de 80-200°C com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, seguindo por outra rampa de aquecimento de 200°C a 300°C mantendo isoterma final de 11,33 minutos. Foi utilizado Hélio como gás de arraste à velocidade linear média de 25 cm/s e razão de split de 1:100. Foi utilizado o método do padrão interno (1- butanol) segundo a metodologia descrita por CHANG *et al.*, (2011).

Tabela 3.4 – Parâmetros e condições para análise em GC-MS

Parâmetros	Condições
Temperatura do Injetor	310 °C
Temperatura da Interface	300 °C
Temperatura Inicial	80 °C
Rampa e Aquecimento	10°C/min
Temperatura Final	200 °C
Rampa de Aquecimento 2	10°C/min
Temperatura Final 2	300 °C
Tempo Final Isoterma	11,33 min

O cálculo do rendimento em éter foi determinado a partir da razão entre a quantidade de éteres produzidos e quantidade de produtos totais, pela seguinte equação:

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\sum \text{Áreas de éteres}}{\sum \text{Áreas de Produtos Totais}} \times 100$$

Após a separação das fases descrita no item 3.2, a fase contendo apenas glicerina não reagida foi colocada em estufa a 100 °C até atingir peso constante. Para o cálculo da conversão foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ Conversão da Glicerina} = \left(\frac{\text{Massa Inicial de Glicerina} - \text{Massa Final de Glicerina}}{\text{Massa Inicial de Glicerina}} \right) \times 100$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

4.1. Determinação de dados de equilíbrio do sistema Glicerina + 2-etilhexanol.

A tabela 4.1 apresenta os dados experimentais para o sistema binário glicerina + 2-etilhexanol.

Tabela 4.1 – Dados experimentais das frações mássicas de glicerina e 2-etilhexanol

T (°C)	Fase Rica em Glicerina (F ₁)	Fase Rica em 2-etilhexanol (F ₂)
	Fração de 2-etilhexanol (x ₁)	Fração de 2-etilhexanol (x ₁)
25	0,0133	0,9779
40	0,0210	0,9672
60	0,0248	0,9355
80	0,0270	0,9295
95	0,0783	0,9174
110	0,1361	0,7939
130	0,2023	0,6769
160	0,2861	0,5080

Sugere-se que, pelos dados experimentais, ao se comparar os valores de fração de álcool na glicerina (x₁) e da glicerina no álcool (x₂), pode-se observar que eles são bem próximos para todas as temperaturas, ou seja, a quantidade álcool que se consegue dissolver na glicerina é bem próxima da quantidade de glicerina que se consegue dissolver no álcool, embora que, para o segundo caso, essa quantidade seja ainda um pouco maior. Diante disso, pode-se concluir que a glicerina é um pouco mais solúvel no álcool do que o álcool na glicerina.

De modo geral, pode-se dizer que, em baixas temperaturas (até 95°C), tanto a quantidade de álcool dissolvido na glicerina quanto a quantidade de glicerina dissolvida no álcool foram bem pequenas. Em temperaturas mais elevadas este valor aumentou bruscamente, o que se justifica devido à alta viscosidade da glicerina em temperaturas mais amenas, ou seja, ao se aumentar a temperatura, a viscosidade da glicerina diminui e conseqüentemente aumenta a quantidade de material que se consegue dissolver.

Para as temperaturas de reação (80, 95 e 110°C), observa-se que se tem uma boa dissolução de material em ambas as fases, porém, em 110°C consegue-se ter uma maior quantidade de glicerina ou de álcool dissolvidos. Apesar de temperaturas mais elevadas

(160°C) demonstrarem uma região de maior miscibilidade, as temperaturas amenas (80°C a 110°C) foram escolhidas para a realização dos experimentos já existe uma boa miscibilidade entre os reagentes favorecendo a reação nessa faixa de temperatura. Somado ainda, ao fato de que existe um limite de temperatura (120°C) da resina utilizada como catalisador.

Com a finalidade de se avaliar os dados experimentais, foi realizada uma estimativa dos dados utilizando o modelo UNIQUAC, que são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados estimados pelo modelo UNIQUAC

T(°C)	Fase Rica em Glicerina (F ₁)	Fase Rica em 2-etilhexanol (F ₂)
	x ₁	x ₁
25	0,0009	0,9703
40	0,0032	0,9720
60	0,0134	0,9606
80	0,0410	0,9287
95	0,0781	0,8836
110	0,1280	0,8141
130	0,2074	0,6772
160	0,3970	0,3970

Onde: Fase 1 – Fase rica em glicerina; Fase 2 - Fase rica em 2-etilhexanol; x₁ - Fração de 2-etilhexanol.

Os parâmetros estimados pelo modelo UNIQUAC são mostrados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3. – Parâmetro estimados pelo modelo UNIQUAC.

I	j	A(0)ij	A(0)ji	A(1)ij	A(1)ji	A(2)ij	A(2)ji
1	2	-3461,8	5789,5	19,776	-30,017	-2,73E-02	3,93E-02

Os parâmetros volumétrico (R) e superficial (Q) das moléculas foram calculados, sendo:

$$r_{2\text{-etilhexanol}} = 6,6211$$

$$q_{2\text{-etilhexanol}} = 5,824$$

$$r_{\text{Glicerina}} = 4,7957$$

$$q_{\text{Glicerina}} = 4,908$$

De modo geral, comparando as tabelas 4.2 e 4.3, pode-se verificar que os dados estimados pelo modelo estão próximos aos dados experimentais. No entanto, para fins de comparação foi calculado o coeficiente de determinação R^2 , usado como medida de qualidade do ajuste a partir das seguintes equações:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (4.1)$$

$$SQ_R = \sum_{i=1}^n \left(Y_{ri} - \bar{Y} \right)^2 \quad (4.2)$$

$$SQ_T = \sum_{i=1}^n \left(Y_i - \bar{Y} \right)^2 \quad (4.3)$$

Onde: Y_{ri} = Valores obtidos pelo modelo

Y_i = Valores Experimentais

\bar{Y} = Média dos valores experimentais

O valor de R^2 obtido foi de 0,66 demonstrando uma boa qualidade no ajuste.

A Figura 4.1 mostra o diagrama de fases para o sistema binário glicerina+2-etilhexanol, comparando os dados experimentais com os dados estimados pelo modelo.

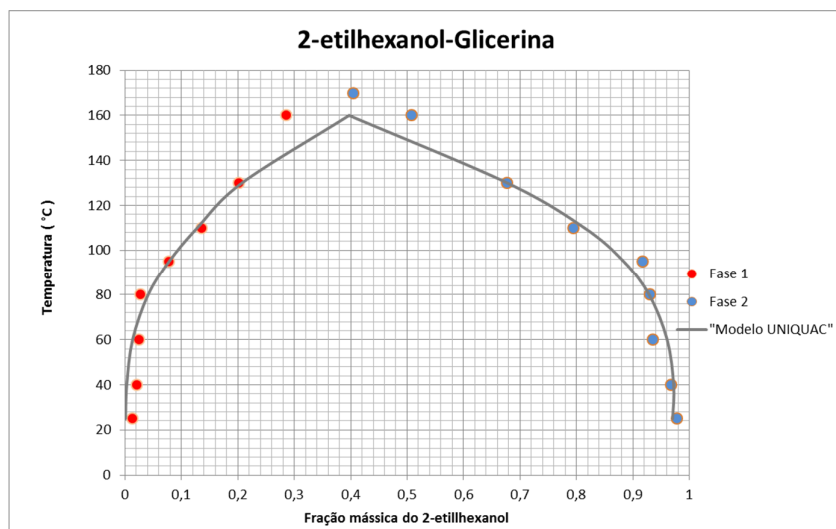


Figura 4.1 – Diagrama T - Composição para o sistema binário glicerina+2-etilhexanol
Onde: Fase 1 – Fase rica em glicerina; Fase 2 - Fase rica em 2-etilhexanol

O diagrama de fases, Figura 4.1, para o sistema em estudo, demonstrou duas regiões, uma monofásica e outra bifásica, limitadas pela curva de solubilidade (binodal). A região heterogênea, abaixo da curva binodal, é caracterizada por duas fases (glicerol e 2-etil-hexanol) em equilíbrio para cada isotérmica e pode ser observado que o glicerol é levemente mais solúvel em 2-etilhexanol. Percebe-se também que, com o aumento da temperatura, o sistema passa de parcialmente miscível para miscível.

É possível que uma pequena quantidade de material (glicerina e álcool, para os pontos onde a fração do 2-etilhexanol é menor possa ter ficado retido na pipeta na hora de fazer a medida do índice de refração. No entanto, como a fração de álcool que fica retida na pipeta é muito pequena, o ajuste gráfico torna-se satisfatório (Figura 4.1), já que os pontos do modelo teórico se ajustaram bem aos dados experimentais.

4.2. Determinação de dados de Equilíbrio de Fases em Altas Pressões

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de pressão e o tipo de transição de fases verificado em cada ponto de temperatura e composição mássica constantes para o sistema CO₂ + 2 etilhexanol.

Tabela 4.4 – Dados de Equilíbrio de Fases para o sistema {CO₂(1) + 2-
etilhexanol(2)} onde: Fração molar do sistema binário CO₂+2-etilhexanol (x_1); Pressão
(p); Desvio Padrão (σ); Equilíbrio Líquido Vapor (VLE); Ponto de Bolha (BP); Ponto
de Orvalho (DP).

x_1	p/MPa	σ/MPa	Tipo de transição
$T = 70^\circ\text{C}$			
0,497	9,14	0,03	VLE (BP)
0,599	11,58	0,02	VLE (BP)
0,700	13,36	0,03	VLE (BP)
0,800	13,93	0,03	VLE (BP)
0,901	13,98	0,02	VLE (DP)
$T = 80^\circ\text{C}$			
0,497	9,88	0,01	VLE (BP)
0,599	12,60	0,01	VLE (BP)
0,700	14,00	0,01	VLE (BP)
0,800	15,07	0,03	VLE (BP)
0,901	15,62	0,01	VLE (DP)
$T = 95^\circ\text{C}$			
0,497	10,63	0,01	VLE (BP)
0,599	13,68	0,01	VLE (BP)
0,700	15,16	0,01	VLE (BP)
0,800	16,47	0,03	VLE (BP)
0,901	17,08	0,02	VLE (DP)
$T = 110^\circ\text{C}$			
0,497	11,34	0,02	VLE (BP)
0,599	14,50	0,01	VLE (BP)
0,700	16,63	0,02	VLE (BP)
0,800	18,15	0,02	VLE (BP)
0,901	18,51	0,01	VLE (DP)
$T = 120^\circ\text{C}$			
0,497	11,71	0,01	VLE (BP)
0,599	14,97	0,01	VLE (BP)
0,700	17,25	0,01	VLE (BP)
0,800	18,85	0,0	VLE (BP)
0,901	19,40	0,01	VLE (DP)

A Figura 4.2 mostra os diagramas de fase P-x obtidos para os sistemas {CO₂ (1) + 2-etilhexanol (2), respectivamente}. Para cada isoterma, a região acima dos pontos experimentais representa uma região de uma fase única de fluido, enquanto que a região abaixo dos pontos apresenta a coexistência de duas fases fluidas.

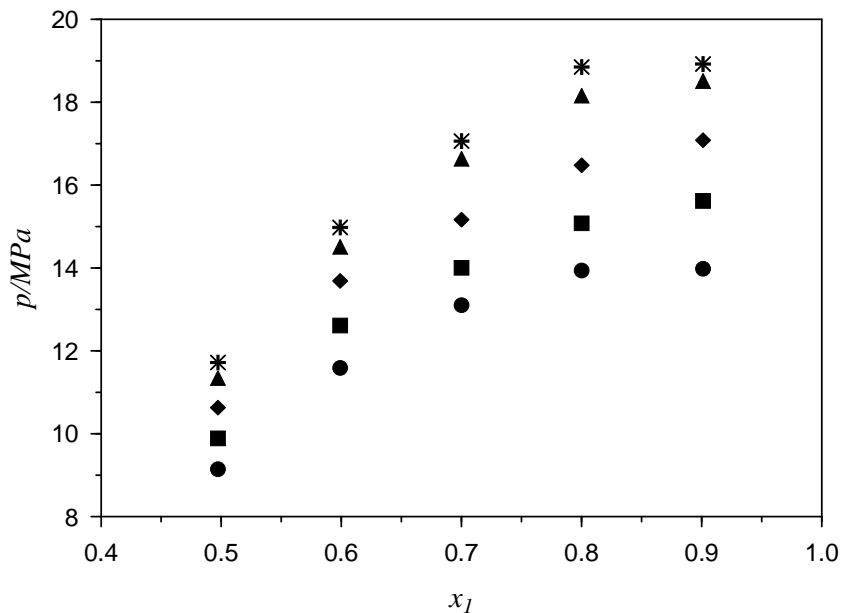


Figura 4.2 – Diagrama da pressão-composição para o sistema $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2)\}$ no VLE a $T = 343 \text{ K}$ (●); 353 K (■); 368 K (◆); 383 K (▲); 393 K (*).

A figura 4.2 mostra que a pressão aumenta com a temperatura, este fato está relacionado com a energia cinética das moléculas do sistema resultando em uma maior pressão de vapor.

A Tabela 4.5 mostra os resultados de pressão e o tipo de transição de fases verificado em cada ponto de temperatura e composição mássica constantes para o sistema 2-etilhexanol (2) + Glicerol (3).

A fim de avaliar o efeito do glicerol na pressão de transição de fase, é feita uma comparação entre os sistemas $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2)\}$ e $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2) + \text{glicerol}(3)\}$ mostrada na Figura 4.3.

Tabela 4.5 – Dados de Equilíbrio de Fases para o sistema {CO₂(1) + 2-etilhexanol(2) + Glicerol(3)} em razão molar de glicerol:2-etilhexanol de (1:113.8). Onde: Fração molar do sistema ternário CO₂+2-etilhexanol+Glicerol (X); Pressão (p); Desvio Padrão (σ); Equilíbrio Líquido Vapor (VLE); Ponto de Bolha (BP); Ponto de Orvalho (DP)

x_1	x_2	p/MPa	σ/MPa	Tipo de Transição
$T = 70\text{ }^\circ\text{C}$				
0,501	0,494	9,10	0,01	VLE (BP)
0,602	0,394	11,48	0,01	VLE (BP)
0,700	0,297	13,36	0,03	VLE (BP)
0,801	0,196	14,9	0,02	VLE (BP)
0,899	0,099	15,23	0,02	VLE (DP)
$T = 80\text{ }^\circ\text{C}$				
0,501	0,494	9,82	0,01	VLE (BP)
0,602	0,394	12,58	0,01	VLE (BP)
0,700	0,297	14,26	0,02	VLE (BP)
0,801	0,196	16,17	0,01	VLE (BP)
0,899	0,099	16,57	0,01	VLE (DP)
$T = 95\text{ }^\circ\text{C}$				
0,501	0,494	10,55	0,02	VLE (BP)
0,602	0,394	13,68	0,02	VLE (BP)
0,700	0,297	15,50	0,02	VLE (BP)
0,801	0,196	17,50	0,03	VLE (BP)
0,899	0,099	17,913	0,01	VLE (DP)
$T = 110\text{ }^\circ\text{C}$				
0,501	0,494	11,26	0,03	VLE (BP)
0,602	0,394	14,42	0,02	VLE (BP)
0,700	0,297	16,74	0,01	VLE (BP)
0,801	0,196	18,50	0,01	VLE (BP)
0,899	0,099	19,07	0,01	VLE (DP)
$T = 120\text{ }^\circ\text{C}$				
0,501	0,494	11,92	0,03	VLE (BP)
0,602	0,394	14,96	0,03	VLE (BP)
0,700	0,297	17,69	0,03	VLE (BP)
0,801	0,196	19,00	0,02	VLE (BP)
0,899	0,099	20,00	0,01	VLE (DP)

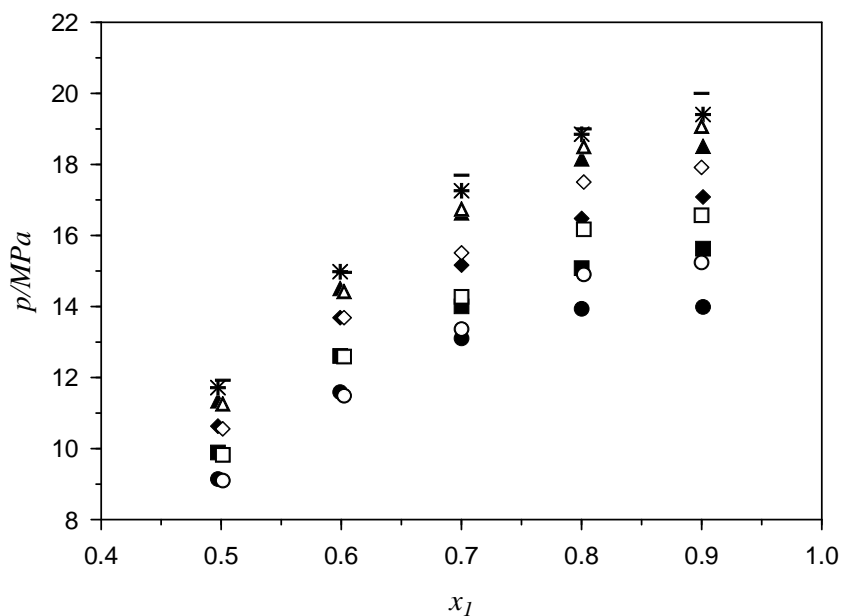


Figura 4.3 – Comparação do diagrama pressão-composição no VLE entre sistemas $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-ethylhexanol}(2) + \text{glicerol}(3)\}$ a $T = 343 \text{ K}$ (●); 353 K (■); 368 K (◆); 383 K (▲); 393 K (✱) e $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2)\}$ a $T = 343 \text{ K}$ (○, VLE); 353 K (□); 368 K (◇); 383 K (△); 393 K (—).

Na Figura 4.3, observa-se uma mudança moderada na pressão de transição para o sistema $\{\text{CO}_2 + 2\text{-etilhexanol} + \text{glicerol}\}$ em valores mais elevados de frações molares de CO_2 .

A adição de glicerol para o sistema aumenta levemente a pressão de transição de fases no sistema ternário (em comparação com o sistema binário, Figura 4.2), quando elas se aproximam do ponto crítico do sistema. Essa diferença entre os sistemas é mais acentuada a partir da fração molar $x_1=0,7$. Isto se deve ao fato de que o glicerol é pouco solúvel em CO_2 . Quando a transição de fase está próximo do ponto crítico do sistema, o ponto de orvalho é obtido. Nestas transições, a primeira gota de líquido é formada praticamente apenas por glicerol, devido à alta imiscibilidade de glicerol no sistema. Carrera *et al.* (2011) observaram um comportamento semelhante ao estudar as transições de fase de glicerol e álcoois em dióxido de carbono supercrítico. A discussão está ilustrada na Figura 4.4, por meio da comparação das isotermas (343 K) de sistemas binários e ternários.

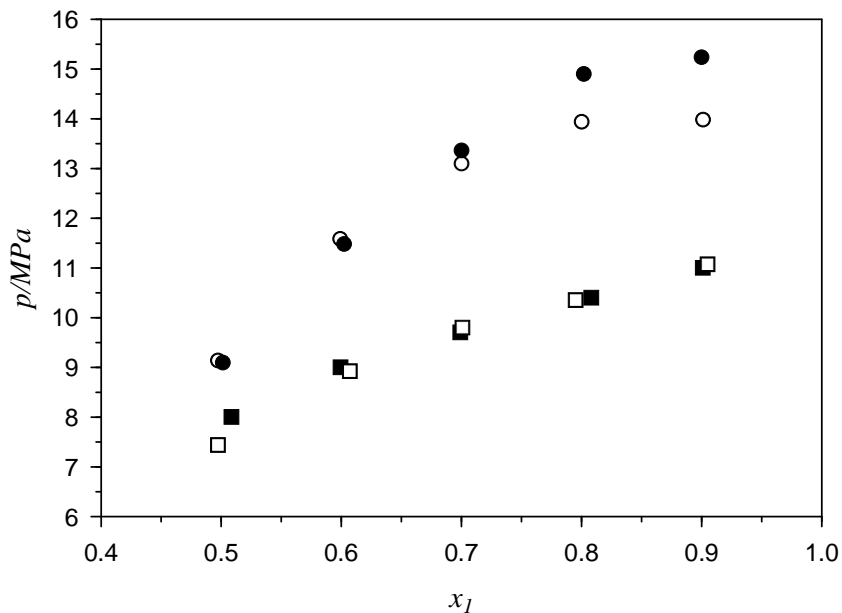


Figura 4.4 – Comparação dos diagramas pressão-composição entre sistemas binários e ternários de isoterma a $T = 343\text{ K}$: \circ , $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2)\}$; \bullet , $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-etilhexanol}(2) + \text{glicerol}(3)\}$; \square , $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-metil-2-propanol}(2)\}$; \blacksquare , $\{\text{CO}_2(1) + 2\text{-metil-2-propanol}(2) + \text{glicerol}(3)\}$.

A Figura 4.4 mostra os efeitos de imiscibilidade em glicerol a pressão de transição de fase dos sistemas e álcoois pode ser visto na literatura descrita por Pinto *et al* (2011). No entanto, para estes sistemas, as concentrações de glicerol: álcool (etanol ou metanol) são maiores do que o sistema neste trabalho.

4.3. Testes Preliminares, Montagem e Aferição do Equipamento.

4.3.1. Aferição da Atividade da Resina Amberlyst-15

Conforme a literatura que mostra o uso da resina Amberlyst-15 ativada ou sem nenhum tratamento prévio de ativação para as reações de esterificação da glicerina, achou-se adequado aferir a atividade da resina a ser utilizada nos experimentos em estudo.

A atividade da resina foi medida analisando a remoção de cobre com auxílio da Espectrometria de absorção atômica que é o método de análise usado para determinar

quantitativamente a presença de metais. O método consiste em determinar a quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons (MUSTRA, 2009). Caso a concentração de íons (neste caso, íons de cobre), seja reduzida após a passagem da solução pela resina, indica que os sítios catalíticos responsáveis pela troca de íons estão devidamente ativos.

A Tabela 4.6 mostra os resultados em função da absorbância para as amostras analisadas por espectroscopia de absorção atômica.

Tabela 4.6 – Concentração de íons de cobre em solução antes e depois da solução ser passada pela resina Amberlyst- 15

Resina	Concentração de íons de cobre (ppm)	
	Antes da passagem da solução pela resina	Após a passagem da solução pela resina
Comercial sem nenhum tratamento prévio de ativação	42,80	11,17
Ativada conforme metodologia descrita no item 3.3)	53,40	24,33

Com a relação $\text{Massa}_{\text{Resina}}/\text{Volume}_{\text{solução}}$ é possível calcular a capacidade de troca iônica da resina. Os resultados obtidos mostram que, após a passagem da solução de íons pelas resinas, houve uma queda significativa na concentração de íons presentes na amostra em ambos os casos, confirmando a capacidade de adsorção das duas resinas testadas. Dessa forma, pode-se confirmar que as duas resinas testadas estavam devidamente ativadas e prontas para serem utilizadas nas reações de esterificação, ou seja, os resultados indicam que as quantidades de sítios ativos, que são os responsáveis pela catálise da reação, presentes na resina comercial foram suficientes para que ocorresse a troca de íons. No entanto, observa-se uma menor quantidade de íons de cobre na solução final, após a passagem pela resina sem nenhum tratamento prévio de ativação.

Por esse motivo, bem como, por não haver a necessidade de reutilização da resina nas reações de esterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol, foi utilizada a resina comercial (4,7 meq H^+ /g) sem que fosse necessário fazer nenhum tratamento prévio de ativação da mesma.

4.3.2. Montagem e Validação do equipamento.

Os resultados experimentais obtidos na reação de eterificação da glicerina com o álcool benzílico, utilizando Amberlyst-15 como catalisador, reproduziram os resultados descritos por Mendonça 2010, onde, pelas análises em cromatografia gasosa, o principal éter formado foi o Dibenzil Éter. O percentual em éter obtido nos testes preliminares foi 17,46% enquanto que no trabalho utilizado como referência (acima citado) o percentual em éter obtido foi de 15,2%. Dessa forma, pode-se garantir que o equipamento estava em condições para dar continuidade ao estudo proposto neste trabalho de obtenção de éteres de glicerina com o álcool 2-etilhexanol.

4.4. Reações de Eterificação da Glicerina com 2-etilhexanol

Os dados experimentais foram avaliados por regressão linear usando o Statistica® 7.0, onde um planejamento 2^4 , com triplicata no ponto central, foi elaborado com o intuito de extrair o máximo de informações do processo de eterificação da glicerina bem como, avaliar a influência das variáveis e da pressão na conversão da glicerina e rendimento em éter, propondo um modelo matemático que representasse a produção de éteres utilizando Amberlyst-15 e H_2SO_4 como catalisadores. Foram ainda determinadas as melhores condições em que se deu a reação de eterificação para cada caso, ou seja, os pontos onde foram obtidos a maior conversão e maior rendimento simultaneamente.

Os dados de conversão e rendimento obtidos experimentalmente da reação de eterificação utilizando H_2SO_4 como catalisador, Pressão Autógena e Alta Pressão (190bar) são apresentados na Tabela 4.7, que consiste na matriz de variáveis independentes e de resposta para planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central (matriz padrão).

Tabela 4.7 – Matriz Padrão Planejamento experimental 2⁴ com triplicata no ponto central e Resultados de Conversão e Rendimento utilizando H₂SO₄ com pressão autógena e alta pressão (190 bar)

Experimento	T(°C)	Tempo (h)	H ₂ SO ₄ (%)	Razão Molar (2-etilhexanol :Glicerol)	Pressão Autógena		190 bar	
					Rendimento (%)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Conversão (%)
1	80 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	2:1 (-1)	71,12	35,85	56,96	53,64
2	110 (+1)	1 (-1)	1 (-1)	2:1 (-1)	63,04	69,85	63,26	48,71
3	80 (-1)	5 (+1)	1 (-1)	2:1 (-1)	60,71	49,11	66,86	53,22
4	110 (+1)	5 (+1)	1 (-1)	2:1 (-1)	63,62	49,17	65,31	40,62
5	80 (-1)	1 (-1)	5 (+1)	2:1 (-1)	44,72	69,75	65,36	72,07
6	110 (+1)	1 (-1)	5 (+1)	2:1 (-1)	58,35	62,52	63,80	43,18
7	80 (-1)	5 (+1)	5 (+1)	2:1 (-1)	46,25	48,38	51,57	44,65
8	110 (+1)	5 (+1)	5 (+1)	2:1 (-1)	54,42	51,51	59,34	36,53
9	80 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	4:1 (+1)	63,06	59,91	67,19	61,87
10	110 (+1)	1 (-1)	1 (-1)	4:1 (+1)	66,50	64,00	67,92	59,73
11	80 (-1)	5 (+1)	1 (-1)	4:1 (+1)	57,33	71,96	61,18	62,88
12	110 (+1)	5 (+1)	1 (-1)	4:1 (+1)	60,33	50,00	67,05	62,02
13	80 (-1)	1 (-1)	5 (+1)	4:1 (+1)	39,20	53,76	61,94	59,91
14	110 (+1)	1 (-1)	5 (+1)	4:1 (+1)	51,14	52,59	62,96	61,13
15	80 (-1)	5 (+1)	5 (+1)	4:1 (+1)	59,04	67,91	64,68	61,47
16	110 (+1)	5 (+1)	5 (+1)	4:1 (+1)	35,00	43,01	62,57	53,32
17	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	56,63	56,78	64,13	54,84
18	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	50,84	50,66	63,71	56,22
19	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	53,74	58,75	64,72	49,23

Os resultados obtidos para o rendimento em éter e analisados por cromatografia gasosa mostram que o melhor rendimento ao utilizar H_2SO_4 como catalisador e pressão autógena no sistema se deu nas seguintes condições: temperatura $80^\circ C$, razão molar álcool: glicerina de 2:1, tempo de reação 1 hora e 1% de catalisador em relação a massa de glicerina, alcançando um rendimento em éter de 71,12% no experimento 1. Com o sistema isobárico (190 bar) o melhor rendimento foi alcançado no experimento 10, com temperatura de $110^\circ C$, razão molar álcool:glicerina de 4:1, tempo de reação 1 hora e 1% de catalisador, chegando a um rendimento em éter de 67,92%.

Ao se trabalhar sob pressão autógena a melhor conversão foi obtida nas seguintes condições: temperatura de $80^\circ C$, 5 horas, 1% de catalisador e Razão molar de 1:4, chegando a 71,96% no experimento 11. Sob alta pressão, a melhor conversão conseguida foi ao se trabalhar em temperatura de $80^\circ C$, tempo de 1 hora, 5% de catalisador e razão molar 2:1, conseguindo alcançar 72,07% de conversão no experimento 5. Entretanto, deve-se considerar que em relação ao processo, o melhor resultado para cada condição de pressão analisada deve contemplar tanto o rendimento como a conversão. Desta forma, se faz necessário realizar uma análise dos resultados dos experimentos visando-se obter as condições experimentais que favoreçam simultaneamente a obtenção de bons rendimentos e boas conversões.

Na Figura 4.5, estão representados os resultados relativos a conversão e ao rendimento dos experimentos realizados em pressão autógena, utilizando-se o H_2SO_4 como catalisador.

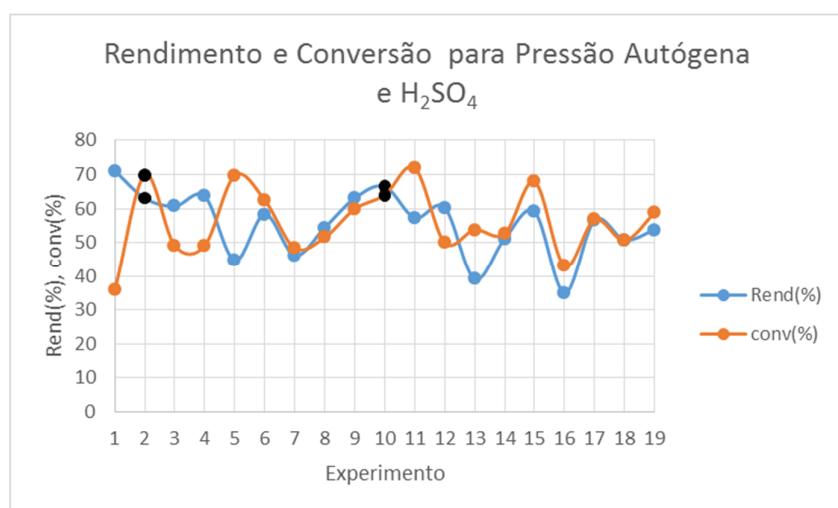


Figura 4.5 – Rendimento e Conversão da Reação ao utilizar o H_2SO_4 e Pressão Autógena.

Conforme se observa na Figura 4.5 os pontos em destaque que representam os experimentos 2 e 10 apresentam simultaneamente valores elevados para a conversão e rendimento. Na Figura 4.6 são apresentados os resultados para os experimentos realizados sob alta pressão, utilizando-se o H_2SO_4 como catalisador.

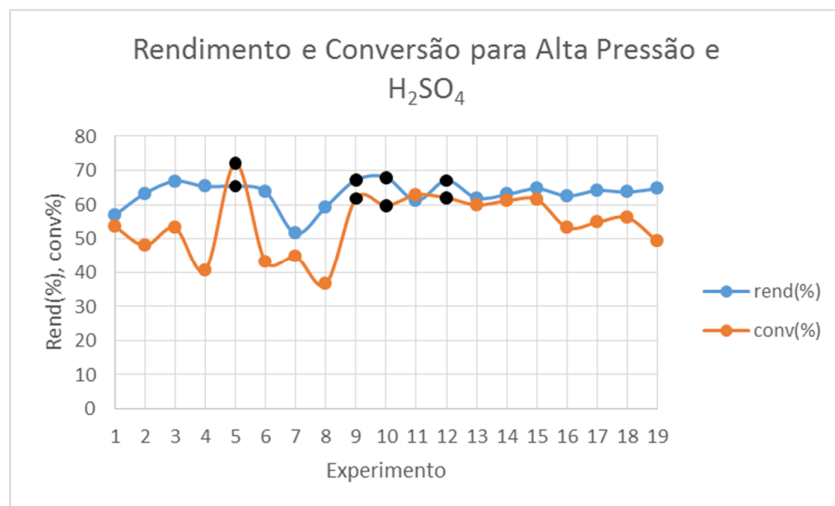


Figura 4.6 –Rendimento e Conversão ao utilizar H_2SO_4 e Alta Pressão

Conforme se observa na Figura 4.6, os experimentos em destaque 5, 9, 10 e 12 apresentam valores elevados simultaneamente para o rendimento e conversão. Há de se destacar que para o processo em estudo o rendimento se torna mais importante que a conversão, visto que é expresso em percentual de éter produzido.

Os dados de rendimento e conversão obtidos experimentalmente utilizando Amberlyst-15 como catalisador na reação de eterificação da glicerina sob pressão autógena e alta pressão são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Matriz Padrão do Planejamento experimental 2⁴ com triplicata no ponto central e Resultados de Rendimento e Conversão utilizando Amberlyst-15 com Pressão autógena e Alta Pressão (190 bar)

Experimento	T(°C)	Tempo (h)	Amb-15 (%)	Razão Molar (2-etilhexanol :Glicerol)	Pressão Autógena		190 bar	
					Rendimento	Conversão	Rendimento	Conversão
1	80 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	2:1 (-1)	71,20	93,22	87,47	59,87
2	110 (+1)	1 (-1)	1 (-1)	2:1 (-1)	62,07	53,89	64,60	60,10
3	80 (-1)	5 (+1)	1 (-1)	2:1 (-1)	56,95	77,93	58,36	44,16
4	110 (+1)	5 (+1)	1 (-1)	2:1 (-1)	68,54	96,25	66,24	60,87
5	80 (-1)	1 (-1)	5 (+1)	2:1 (-1)	72,85	80,40	72,12	75,71
6	110 (+1)	1 (-1)	5 (+1)	2:1 (-1)	51,63	55,56	54,36	50,02
7	80 (-1)	5 (+1)	5 (+1)	2:1 (-1)	59,13	82,20	65,55	36,99
8	110 (+1)	5 (+1)	5 (+1)	2:1 (-1)	61,50	69,50	65,42	48,44
9	80 (-1)	1 (-1)	1 (-1)	4:1 (+1)	61,73	73,30	57,40	73,90
10	110 (+1)	1 (-1)	1 (-1)	4:1 (+1)	55,67	80,69	62,27	74,54
11	80 (-1)	5 (+1)	1 (-1)	4:1 (+1)	53,10	70,60	66,79	63,54
12	110 (+1)	5 (+1)	1 (-1)	4:1 (+1)	57,79	64,27	63,84	74,65
13	80 (-1)	1 (-1)	5 (+1)	4:1 (+1)	82,54	71,10	79,94	68,76
14	110 (+1)	1 (-1)	5 (+1)	4:1 (+1)	52,62	90,14	75,93	73,02
15	80 (-1)	5 (+1)	5 (+1)	4:1 (+1)	62,10	94,28	65,63	68,77
16	110 (+1)	5 (+1)	5 (+1)	4:1 (+1)	54,85	88,42	64,97	76,26
17	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	59,03	75,85	68,78	61,20
18	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	67,09	80,04	64,15	65,46
19	95 (0)	3 (0)	3 (0)	3:1(0)	64,02	73,32	67,63	64,34

Os resultados obtidos para o rendimento em éter mostram que o melhor rendimento ao utilizar Amberlyst-15 como catalisador e pressão autógena no sistema ocorreu no experimento 13, em temperatura 80°C, razão molar álcool:glicerina de 4:1, tempo de reação de 1 hora e 5% de catalisador em relação a massa de glicerina, alcançando um rendimento em éter de 82,54%. No entanto, a maior conversão foi atingida em temperatura de 110°C, razão molar 2:1, tempo de reação 5 horas e 1 % de catalisador, chegando a 96,25% no experimento 4.

Nos experimentos a 190 bar o maior rendimento foi obtido nas seguintes condições, temperatura 80°C, razão molar álcool:glicerina de 2:1, tempo de reação 1 hora e 1% de catalisador, chegando a um rendimento em éter de 87,47% no experimento 1. A melhor conversão, 76,26%, se deu em temperatura de 110°C, 5 horas de reação, 5% de catalisador e razão molar 4:1, experimento 16.

Para análise das condições experimentais que contemplam simultaneamente rendimento e conversão elevadas, são exibidos nas Figuras 4.7 e 4.8 os resultados dos experimentos realizados em pressão autógena e alta pressão, quando foi utilizado o Amberlyst como catalisador.

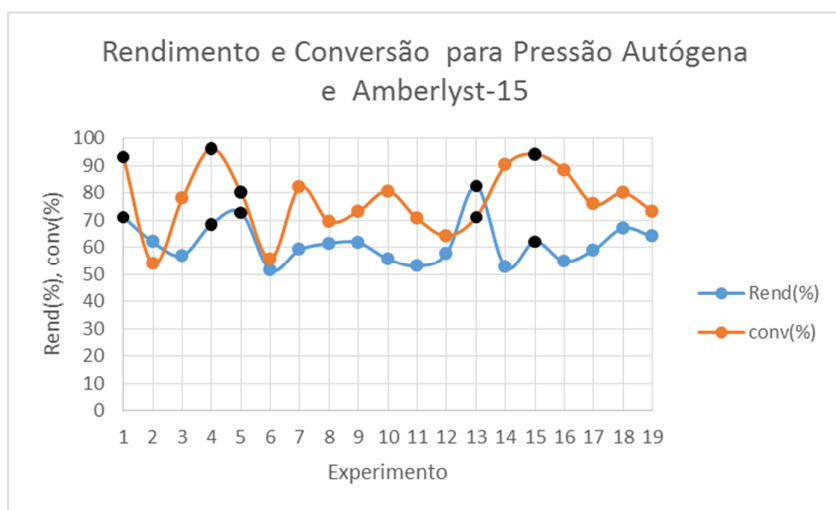


Figura 4.7 – Rendimento e Conversão ao utilizar Amberlyst-15 e Pressão Autógena

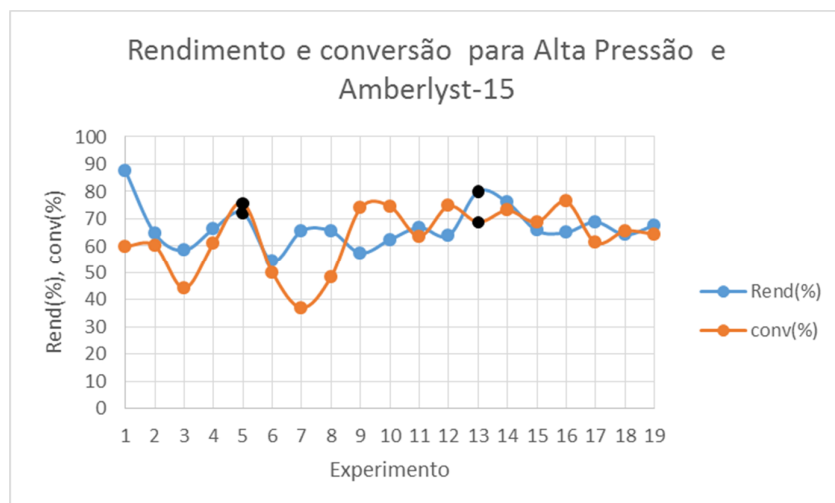


Figura 4.8 – Rendimento e Conversão ao utilizar Amberlyst-15 e Alta Pressão

Na Figura 4.7, verifica-se que os experimentos 1, 4, 5, 13 e 15 em destaque, apresentam rendimento e conversão simultaneamente elevados na condição de pressão autógena e utilizando o Amberlyst-15 como catalisador. Para o mesmo catalisador e na condição isobárica os experimentos 5 e 13, em destaque, apresentam resultados que contemplam simultaneamente, elevado rendimento e elevada conversão conforme se observa na Figura 4.8.

Os experimentos destacados para as condições de pressão autógena e alta pressão (190 bar) utilizando-se o H_2SO_4 e o Amberlyst-15 como catalisador, conforme a análise dos gráficos ilustrados nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 estão listados na Tabela 4.9, onde apresenta-se um resumo das condições experimentais e dos resultados destes experimentos.

Tabela 4.9 – Resultados referentes aos melhores rendimentos e conversões obtidos simultaneamente.

Catalisador	Pressão	Experimento	Temperatura	Tempo	%Cat	RM	Rendimento	Conversão
H₂SO₄	Autógena	02	110	1	1	2:1	63,04	69,85
		10	110	1	1	4:1	66,50	64,00
H₂SO₄	190 bar	05	80	1	5	2:1	65,36	72,07
		09	80	1	1	4:1	67,19	61,87
		10	110	1	1	4:1	67,92	59,73
		12	110	5	1	4:1	67,05	62,02
Amb - 15	Autógena	01	80	1	1	2:1	71,20	93,22
		04	110	5	1	2:1	68,54	96,25
		05	80	1	5	2:1	72,85	80,40
		13	80	1	5	4:1	82,54	71,10
		15	80	5	5	4:1	62,1	94,28
Amb - 15	190 bar	05	80	1	5	2:1	72,12	75,71
		13	80	1	5	4:1	79,94	68,76

Conforme se observa na Tabela 4.9, quando se utilizou o H_2SO_4 como catalisador e pressão autógena os experimentos 02 e 10 contemplaram valores elevados e compatíveis de rendimento e conversão. As condições dos dois experimentos diferem apenas na razão molar mais elevada no experimento 10. Pelos dados da Tabela 4.9 ao se aumentar a razão molar o rendimento aumenta 3,46% e a conversão diminui 5,85%. Considerando-se que o rendimento expresso em éter é mais importante para o processo, as condições do experimento 10 seriam mais indicadas, apesar de ser empregada maior razão molar de glicerol. Evidencia-se que, para ambos os experimentos, a maior temperatura, menor percentagem de catalisador e menor tempo de processamento favoreceram a obtenção de valores relativamente altos tanto para a conversão quanto para o rendimento.

Para o sistema a 190 bar foram selecionados os experimentos 5, 9, 10 e 12. Comparando-se os experimentos 9 e 10, realizados nas mesmas condições de tempo (1 hora) % de catalisador (1%) e razão molar (4:1), verifica-se que o aumento da temperatura para $110^\circ C$ (experimento 10), provocou um pequeno aumento no rendimento de 0,73% e discreta diminuição na conversão, 2,14%. Pode-se avaliar que os resultados destes experimentos estão muito próximos, todavia o pequeno aumento do rendimento poderia indicar o experimento 10 como mais satisfatório apesar da condição de temperatura ser mais elevada. Comparando-se os experimentos 10 e 12 realizados nas mesmas condições de temperatura ($110^\circ C$), % de catalisado (1%) e razão molar (4:1) com maior tempo de processamento no experimento 12 (5 horas), verifica-se uma diminuição no rendimento de 0,87% e aumento da conversão de 2,21%. Considerando-se o elevado tempo de processamento gasto no experimento 12 para alcançar resultados que contemplam apenas um discreto aumento na conversão, as condições do experimento 10 seriam mais favoráveis ao processo. Finalmente ao se comparar os experimentos 10 e 5, verifica-se que ao se diminuir a temperatura para $80^\circ C$, aumentando-se a concentração de catalisador para 5%, o rendimento diminui em 1,83% e a conversão aumenta em 12,34%. O substancial aumento da conversão em relação a discreta diminuição do rendimento pode sugerir as condições do experimento 5 mais favoráveis ao processo, apesar do importante aumento da concentração de catalisador a ser empregada.

Considerando-se os experimentos realizados com o Amberlyst-15 como catalisador, verifica-se na Tabela 4.9 que para pressão autógena os experimentos 1, 4, 5 e 13 apresentaram os melhores resultados. Comparando-se os experimentos 1 e 5

realizados nas mesmas condições de temperatura (80°C), tempo de processamento (1 hora) e razão molar (2:1), observa-se que o aumento do percentual de catalisador no experimento 5 aumentou discretamente o rendimento em 1,65%, diminuindo a conversão em 12,82%. Com este resultado infere-se que as condições do experimento 1, são mais favoráveis ao processo. Comparando-se os experimentos 1 e 4, percebe-se que o aumento da temperatura e do tempo de processamento no experimento 4 provocou uma diminuição discreta de 2,66% no rendimento e um aumento também discreto na conversão de 3,03%. Este resultado demonstra que as condições do experimento 4, com um tempo de 5 horas e maior temperatura não promove a obtenção de melhores resultados. Realizando-se nova análise, mediante comparação dos resultados obtidos nos experimentos 01 e 13 (maior concentração de catalisador (5%) e maior razão molar de glicerol (4:1), verifica-se que o aumento simultâneo destas duas variáveis promove um aumento de 11,34% no rendimento e diminuição da conversão de 22,22%.

Com relação aos experimentos realizados com alta pressão e Amberlyst-15 como catalisador, os experimentos 5 e 13 realizados nas mesmas condições de temperatura (80°C), menor tempo de processamento (1 hora) e maior concentração de catalisador (5%) apresentaram resultados compatíveis, observando-se entretanto que o aumento na concentração de catalisador no experimento 13, promoveu um aumento de 7,84 % no rendimento e uma diminuição de 6,95% na conversão. Considerando o que foi preliminarmente discutido sobre a maior importância dos resultados referentes ao rendimento, as condições do experimento 13, podem ser consideradas mais favoráveis ao processo.

A variação na taxa de reação do sistema em estudo ocorre, entre outras propriedades em função da difusividade já que, a difusividade de um soluto diluído em um fluido supercrítico é uma ordem de grandeza maior do que em solventes líquidos na mesma temperatura. Assim, radicais livres sob condições de fluido supercrítico são capazes de escapar mais facilmente para os poros do solvente, aumentando a taxa de reação. Alguns processos propagados por radicais livres, como por exemplo a polimerização e reações enzimáticas têm a taxa de reação aumentada por esta razão, isto inclui não apenas a difusão em grandes quantidades mas também a difusão dentro dos poros de partículas em comparação com a ação de solventes líquidos (KING, 1993).

Os resultados discutidos anteriormente com a definição das condições experimentais mais favoráveis ao processo são exibidos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Condições mais favoráveis ao processo.

Experimento	T (°C)	t (h)	%Cat	Razão Molar	Rendimento	Conversão	Condição Experimental
10	110	1	1	4:1	66,50	64,00	H ₂ SO ₄ /Pressão Autógena
05	80	1	5	2:1	65,36	72,07	H ₂ SO ₄ /190 bar
13	80	1	5	4:1	82,54	71,10	Amb-15/Pressão Autógena
13	80	1	5	4:1	79,94	68,76	Amb-15/190 bar

Com relação ao tipo de catalisador verifica-se para todas as condições escolhidas, os experimentos realizados com o Amberlyst-15, apresentaram melhores resultados. De acordo com Klepačova e colaboradores (2003 e 2005) que avaliaram diversos catalisadores sólidos ácidos na reação de eterificação com álcool terc-butílico e concluíram que as resinas Amberlyst utilizadas como catalisadores na reação de eterificação são mais ativas em função de sua acidez, estrutura altamente reticulada e porosidade, chegando a conversões de até 96% ao utilizar a resina Amberlyst-15.

Resultados satisfatórios também foram obtidos por Arredondo *et al.* (2007) ao utilizar a resina Amberlyst-15 como catalisador na reação de eterificação com álcoois primários e secundários obtendo cerca de 46% de monoéter, 7% de diéter, menos de 1% formou tri éter e 47% de glicerina que não reagiu.

Da mesma forma, nos estudos realizados por Pariente *et al.* (2009), da reação de eterificação do glicerol com etanol, visando a produção de monoéteres na presença de catalisadores sólidos ácidos, o melhor resultado foi encontrado com as resinas sulfônicas ácidas de poliestireno da família Amberlyst onde, com a Amberlyst-15 foram seletivamente produzidos monoetóxi de glicerol chegando a 40% de conversão.

4.5. Caracterização dos éteres produzidos por GCMS.

De modo geral, conforme as análises realizadas em GCMS pode-se confirmar que além de éteres, diversos outros produtos foram formados em todos os experimentos realizados, entre eles e, em maior proporção, ésteres, alcanos e alcenos, porém, também se pode observar, embora que em pequena quantidade, que houve ainda a formação de

ácidos, aldeídos, cetonas e acetatos, provavelmente todos decorrentes de reações paralelas à reação de eterificação da glicerina, algumas delas discutidas no item 2.5.

A Figura 4.9 apresenta os resultados, em termos de rendimento, para os principais produtos formados em cada situação estudada.

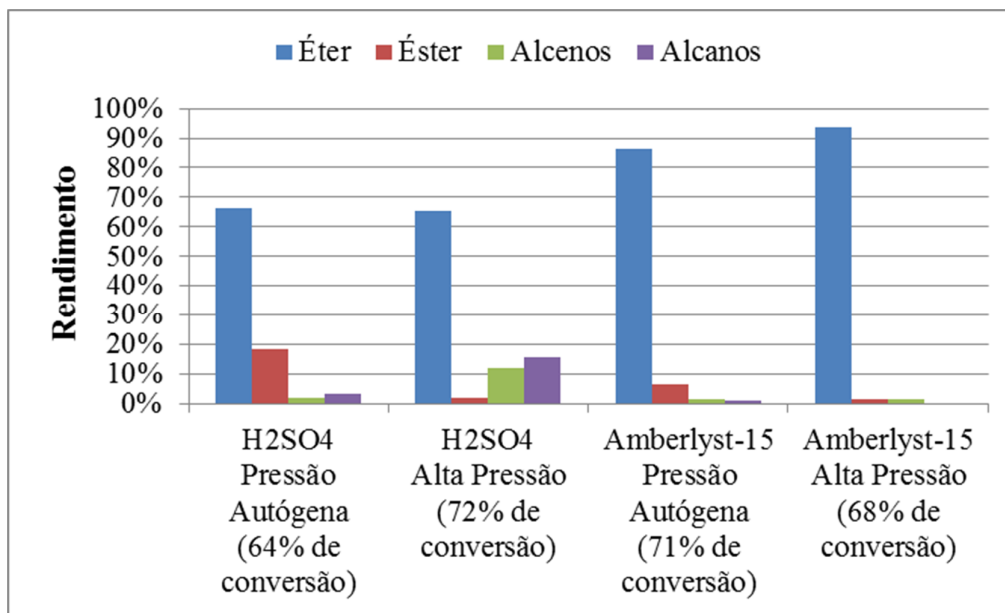


Figura 4.9 – Principais produtos formados na reação de eterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol.

Os resultados mostram que, quando foi utilizado H₂SO₄ sob pressão autógena, foram formados em média 66,5 % de éter, 18% de ésteres, 3% alcanos e 2% de alcenos. Já nos experimentos com o mesmo catalisador, porém, sob alta pressão (190bar) houve a formação de 65,3% de éter, 15% eram alcanos, 12% alcenos e um percentual bem pequeno de ésteres (1,6%).

Quando foi utilizada a resina Amberlyst-15, como catalisador, e pressão autógena, observa-se que dos produtos formados 86,3% foram éter, 6,2% foram ésteres, apenas 1,5% foram alcenos e menos de um por cento eram alcanos. Com o mesmo catalisador e trabalhando sob alta pressão, constatou-se que dos produtos totais formados, 93,6% foram ésteres, 1,3% ésteres, o mesmo percentual (1,3%) foram alcenos e neste caso, não houve formação de alcanos. Para todas as situações estudadas, houve a formação dos demais produtos (cetonas, aldeídos, ácidos e acetatos), no entanto, sempre em pequenas proporções (menos de 1%). Nas reações de eterificação com álcoois ocorre ainda, a formação de água o que pode prejudicar a seletividade dos produtos uma

vez que a água pode interagir com os sítios ácidos enfraquecendo a atividade da resina. No entanto, a quantidade de água formada é tolerante para que ocorra a reação.

Modificando o tipo de catalisador utilizado e com o aumento da pressão ocorreu uma alteração na distribuição de produtos por essas variáveis de forma que alterou a seletividade, ou seja, a relação entre produto desejado/produto indesejado. Observa-se, ao utilizar a Amberlyst-15 como catalisador e alta pressão, que poucas reações laterais foram observadas e mesmo ocorrendo essas reações paralelas o rendimento foi maior do que quando foi utilizado H_2SO_4 . A distribuição de produtos em reações múltiplas, sejam elas em série ou paralelas, como ocorre neste estudo, pode ser afetada por vários fatores, dentre eles a temp. onde se observa que uma alta temperatura favorece a reação de maior energia de ativação e uma baixa temperatura favorece a reação de menor energia de ativação.

Os éteres de maior ocorrência foram octano, 1,1-dietoxi-; nonano-1,1-dietoxi- e decano 1,1-dietoxi- e, nas reações sob alta pressão ocorreu ainda a formação do Octil éter. Também pode ser observada a formação de produtos intermediários da reação de eterificação como 1,3, Dioxolane 4 metanol, 2,2 dimetil.

Em todos os casos houve apenas a formação de mono e diéteres, onde foi observado em maior concentração os monoéteres. Não houve a formação de triéter em nenhum dos processos.

4.6. Planejamento Experimental e Análise Estatística

Na Tabela 4.11 são apresentados os efeitos principais e combinados das variáveis independentes Temperatura, tempo, % catalisador e Razão Molar bem como, das interações entre as mesmas, sobre as variáveis de resposta (Rendimento e Conversão), para os experimentos realizados utilizando H_2SO_4 como catalisador sob pressão autógena e alta pressão, calculados no Statistica 7.0 para o Planejamento Fatorial 2^4 . Onde, RM= Razão Molar; t = Tempo; Temp = Temperatura; %Cat = Percentual de catalisador. Os efeitos destacados em vermelho se referem aos efeitos que se mostraram estatisticamente significativos.

As variáveis codificadas, T^* , t^* , $\%Cat^*$ e RM^* são definidas nas equações 4.2 a 4.5:

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (4.1)$$

$$T^* = \frac{T - 95}{15} \quad (4.2)$$

$$t^* = \frac{T - 3}{2} \quad (4.3)$$

$$\%Cat^* = \frac{\%Cat - 3}{2} \quad (4.4)$$

$$RM^* = \frac{RM - 3}{1} \quad (4.5)$$

Tabela 4.11 – Efeitos calculados no Statistica 7.0 para o Planejamento Fatorial 2^4 , utilizando o H_2SO_4 como catalisador

Efeitos	Pressão Autógena		190 bar	
	Rendimento (%)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Conversão (%)
Média	55,52	56,07	63,18	54,48
Temperatura	1,37	-1,74	2,05	-8,05
Tempo	-2,55	-4,64	-1,35	-5,68
%Cat	-14,69	-0,05	-2,93	-1,30
Razão Molar	-3,82	3,37	2,87	11,21
T x t	-3,86	-9,17	0,43	0,63
T x %Cat	1,05	-5,79	-0,77	-2,93
T x RM	-2,78	-9,23	-0,68	5,58
t x %Cat	2,87	-2,30	-2,62	-4,39
t x RM	0,50	5,30	0,22	4,95
%Cat x RM	-1,01	-7,09	0,14	-1,36
T x t x %Cat	-6,49	5,82	1,11	2,21
T x t x RM	-5,24	-3,27	0,06	-2,64
T x %Cat x RM	-5,68	3,74	-1,14	1,93
t x %Cat x RM	1,02	3,93	4,92	1,99

Os efeitos indicam o percentual aumento ou diminuição do rendimento ou conversão em éter representado pelos sinais de positivo e negativo respectivamente. Na condição de pressão autógena apenas a percentagem de catalisador e a interação T x t x %Cat apresentaram efeitos significativos e negativos sobre o rendimento em éter. Este

resultado demonstra que maior percentual de catalisador diminui o rendimento. Com relação a conversão observa-se que apenas as interações T x t e T x RM apresentam efeitos significativos e negativos sobre esta variável resposta. Os efeitos são da mesma ordem de magnitude. O sinal negativo da interação indica que a combinação de variáveis de sinais contrários interfere positivamente sobre a variável resposta. Desta forma as combinações T (110°C) x t (1 h) ou T (80°C) x t (5 h), promovem maior conversão. Assim, o processo apresentará elevada conversão em produtos sob condições de curto tempo de processamento em elevada temperatura, ou em baixa temperatura e tempo de processamento longo. Da mesma forma, a interação T x RM deve provocar o aumento da conversão quando o processo é conduzido nas condições T (110°C) x RM (1:2) e T (80°C) x RM (1:4). Os experimentos que contemplaram alto rendimento e alta conversão (2 e 10), foram realizados a 110°C, tempo de processamento de 1 hora, 1% de catalisador, diferindo apenas na razão molar, 2:1 e 4:1, respectivamente. Confirma-se através da análise estatística a seleção prévia dos experimentos, discutida nos parágrafos anteriores.

Verifica-se valores negativos em relação aos efeitos da variável Tempo, na Tabela 4.11, é possível ainda que exista reversibilidade de reação já que a reação principal de eterificação da glicerina com o álcool 2-etilhexanol tem caráter reversível, aumentando-se a razão molar diminui a possibilidade de reversibilidade reação mas não quer dizer que é impossível ocorrer.

Observa-se, na Tabela 4.11, que na condição isobárica os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento são todos significativos. Sendo positivos os efeitos da razão molar e temperatura e negativos os efeitos da percentagem de catalisador e tempo. O efeito da interação t x %Cat x RM é positivo e de maior magnitude. Significativas também são as interações t x %Cat (-), T x t x %Cat (+) e T x %Cat x RM(-). Sobre a conversão apenas a razão molar e a temperatura exercem efeitos significativos, positivo e negativo, respectivamente. Analisando-se estes resultados espera-se que a razão molar mais alta (4:1), tempo mais curto de processamento (1 hora) e baixa concentração de catalisador contemplem elevados rendimento e conversão, visto que estas condições atendem tanto aos efeitos principais das variáveis isoladas como da interação t x %Cat x RM, de feito positivo e de maior magnitude sobre o rendimento. Com relação a temperatura, os efeitos opostos, positivo sobre o rendimento e negativo sobre a conversão levam a uma definição das condições que contemple maior

rendimento em éter. As condições do experimento 10, selecionado na discussão preliminar dos resultados coincide com as indicadas a partir da análise estatística.

As equações 4.6 a 4.9 correspondem aos modelos estatísticos para as variáveis respostas (rendimento e conversão) em função das variáveis independentes ao se trabalhar sob pressão autógena e alta pressão, considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$\begin{aligned} R(\%) = & 55,5248 + 0,68 T^* - 1,27 t^* - 7,34 \% \text{Cat}^* - 1,91 \text{RM}^* - 1,93 \\ & T^*.t^* + 0,52 T^*.\% \text{Cat}^* - 1,39 T^*.\text{RM}^* + 1,43 t^*.\% \text{Cat}^* + 0,25 \\ & t^*.\text{RM}^* - 0,50 \% \text{Cat}^*.\text{RM}^* - 3,24 T^*.t^*.\% \text{Cat}^* - 2,62 T^*.t^*.\text{RM}^* - \\ & 2,84 T^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* + 0,51 t^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} R(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{AltaPr}} = & 63,18 + 1,02 T^* - 0,67 t^* - 1,46 \% \text{Cat}^* + 1,43 \text{RM}^* \\ & - 1,31 t^*.\% \text{Cat}^* + 0,55 T^*.t^*.\% \text{Cat}^* - 0,57 T^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* + 2,46 \\ & t^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* \end{aligned} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} X(\%) = & 56,07 - 0,87 T^* - 2,32 t^* - 0,02 \% \text{Cat}^* + 1,68 \text{RM}^* - 4,58 \\ & T^*.t^* - 2,89 T^*.\% \text{Cat}^* - 4,61 T^*.\text{RM}^* - 1,15 t^*.\% \text{Cat}^* + 2,65 t^*.\text{RM}^* - \\ & 3,54 \% \text{Cat}^*.\text{RM}^* + 2,91 T^*.t^*.\% \text{Cat}^* - 1,63 T^*.t^*.\text{RM}^* + 1,87 \\ & T^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* + 1,96 t^*.\% \text{Cat}^*.\text{RM}^* \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} X(\%)_{\text{H}_2\text{SO}_4\text{AltaPr}} = & 54,78 - 4,02 T^* - 2,84 t^* - 0,65 \% \text{Cat}^* + 5,60 \text{RM}^* \\ & + 0,31 T^*.t^* - 1,46 T^*.\% \text{Cat}^* + 2,79 T^*.\text{RM}^* - 2,19 t^*.\% \text{Cat}^* + 2,47 \\ & t^*.\text{RM}^* - 0,68 \% \text{Cat}^*.\text{RM}^* \end{aligned} \quad (4.9)$$

Para cada modelo representado pelas equações 4.1 a 4.4, a significância estatística foi determinada pela análise de variância.

A Tabela 4.12 apresenta uma síntese dos resultados da análise de regressão para as variáveis respostas analisadas ao utilizar H_2SO_4 como catalisador sob pressão autógena e alta pressão respectivamente.

Tabela 4.12 – Resultados da Análise de Regressão utilizando H₂SO₄ como catalisador

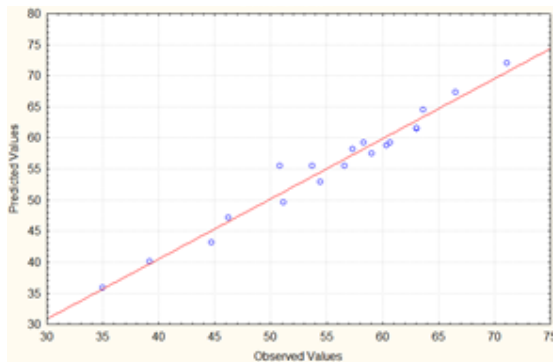
Variável Resposta (H ₂ SO ₄)	Qualidade do Ajuste (%)	Coef. de Correlação	Teste F (Regressão)			Teste F (Falta de Ajuste)		
			F _{calc} MQ _R /MQ _F	F _{Tab} (95 %)	F _{calc} /F _{Tab}	F _{calc} MQ _R /MQ _F	F _{Tab} (95%)	F _{calc} /F _{Tab}
Rendimento Pressão Autógena	85,23	0,967	8,42	5,86	1,44	2,04	19	0,11
Rendimento 190bar	67,53	0,819	5,68	3,07	1,86	23,98	19,37	1,24
Conversão Pressão Autógena	61,78	0,915	3,07	5,86	0,52	3,14	19	0,17
Conversão 190 bar	69,79	0,875	4,92	3,64	1,35	30,73	234	0,13

Para os experimentos realizados em pressão autógena o coeficiente de correlação entre as respostas observadas e os valores preditos pelo modelo estatístico de primeira ordem ajustado aos dados do rendimento é de 0,967 para uma qualidade do ajuste de 85,23 %. Com relação ao teste F, observa-se que a razão entre o F calculado (MQ_R/MQ_F) e o F tabelado é maior que 1 (valor encontrado = 1,44) o que significa que a regressão obtida é estatisticamente significativa. Porém de acordo com Barros Neto *et al.* (2010), não serve para fins preditivos já que para isso, seria necessário que o F_{calculado} fosse no mínimo 5 vezes superior ao F_{Tabelado}, o que não ocorreu. Apesar do modelo ser estatisticamente significativo, é necessário que seja feito o teste F devido a falta de ajuste para verificar se o modelo está ou não bem ajustado aos dados experimentais. Sendo assim, a razão entre o F calculado e o F tabelado deve ser menor que 1 (Valor encontrado = 0,11), que pode ser verificado na Tabela 4.12, o que significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento.

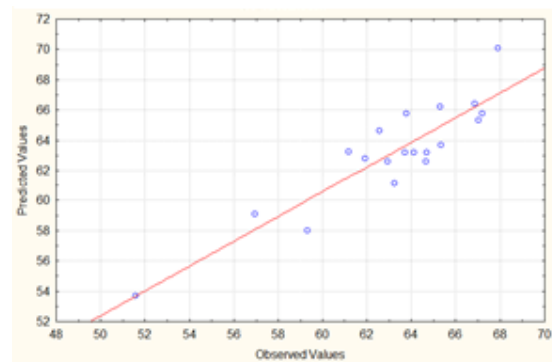
Para os experimentos realizados em condições de alta pressão (190bar), também para a variável resposta rendimento, o coeficiente de correlação entre os valores observados e preditos pela correlação é de 0,819 para uma qualidade de ajuste relativamente baixa, de 67,53%. O valor da razão entre o F calculado (MQ_R/MQ_F) e o F tabelado também é maior que 1 (valor encontrado = 1,86) o que significa que a regressão obtida é estatisticamente significativa sob o ponto de vista do teste F. Porém, pelo teste F para falta de ajuste, o valor encontrado é de 1,24 o que significa que o modelo não está bem ajustado às respostas do planejamento.

Para a variável resposta conversão, nos experimentos realizados sob pressão autógena, o coeficiente de correlação entre os valores observados e preditos pela correlação é de 0,915 para uma qualidade do ajuste baixa de 61,14%. O valor da razão entre o $F_{\text{calculado}}$ (MQ_R/MQ_F) e o F tabelado é menor que 1 (valor encontrado = 0,53), o que significa que a regressão obtida não é estatisticamente significativa sob o ponto de vista do teste F. Para a falta de ajuste foi feito o teste F, onde, a razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} é menor que 1 (Valor encontrado = 0,17), o que significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento. Para os experimentos realizados sob Alta Pressão, o coeficiente de correlação é de 0,875 para uma qualidade do ajuste de 69,79%. O valor da razão entre o $F_{\text{calculado}}$ (MQ_R/MQ_F) e o F tabelado é maior que 1 (valor encontrado = 1,35) o que significa que a regressão obtida é estatisticamente significativa e não preditiva sob o ponto de vista do teste F. Para o teste F para falta de ajuste, o valor encontrado é menor que 1 (0,13), o que significa que o modelo está bem ajustado às respostas do planejamento.

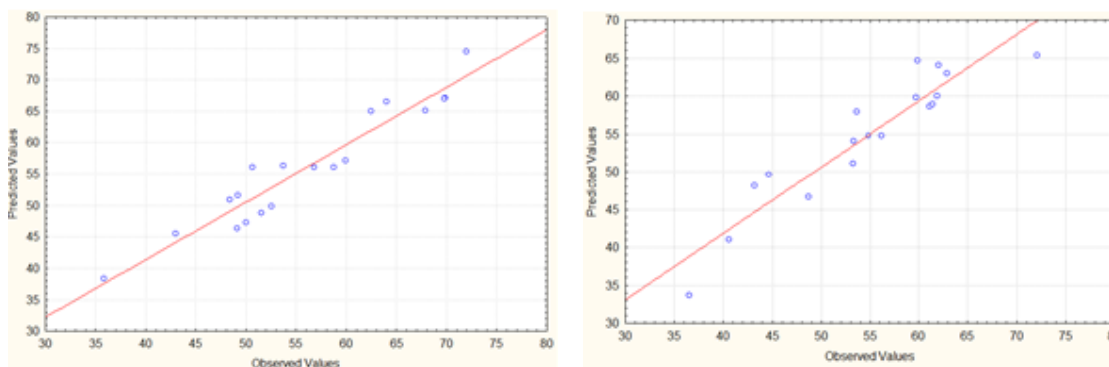
Os coeficientes de correlação R^2 ajustado para os modelos demonstram uma regressão consideravelmente satisfatória em todos os casos que estão ilustrados na Figuras 4.10 a, b, c e d, onde pode-se visualizar uma correlação satisfatória entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.



(a) Rendimento_Pressão autógena



(b) Rendimento_190bar



(c) Conversão_ Pressão Autógena

(d) Conversão_ 190bar

Figura 4.10 – Valores preditos pelo modelo versus valores observados utilizando H_2SO_4 como catalisador

A Tabela 4.13 apresenta uma síntese dos efeitos das variáveis independentes e de sua interações, sobre as variáveis de resposta (Rendimento e Conversão), para os experimentos realizados com Amberlyst-15 como catalisador em pressão autógena e condição isobárica para o planejamento fatorial 2^4 .

Tabela 4.13 – Tabela dos Efeitos utilizando Amberlyst-15 como catalisador

Efeitos	Pressão Autógena		190 bar	
	Rendimento	Conversão	Rendimento	Conversão
Média	61,81	77,41	66,91	63,18
Temperatura	-6,86	-5,53	-4,45	3,27
Tempo	-4,54	5,64	-4,66	-7,78
%Cat	1,27	2,68	2,11	-1,70
Razão Molar	-2,9	2,98	0,33	17,16
T x t	9,71	3,89	5,48	8,41
T x %Cat	-7,13	-0,55	-1,18	-3,89
T x RM	-2,76	9,09	3,76	2,60
t x %Cat	-0,97	3,65	-0,53	-1,48
t x RM	-1,63	-5,05	1,08	6,03
%Cat x RM	4,68	11,08	6,92	1,75
T x t x %Cat	1,84	-7,08	-0,24	1,67
T x t x RM	-1,36	-13,55	-6,60	-4,99
T x %Cat x RM	-1,81	3,58	-0,46	3,89
t x %Cat x RM	-1,95	6,48	-8,52	4,85

Sob pressão autógena, para os experimentos realizados com Amberlyst-15, nenhuma variável independente isolada exerceu efeito significativo sobre o rendimento e conversão. Sobre o rendimento apenas a interação T x t apresentou efeito significativo

e positivo. O sinal positivo indica que a combinação das variáveis de mesmo sinal contempla o aumento da variável resposta. Assim, a combinação das condições T (110°C) x t (5 h) ou T (80°C) x t (1 h) promove maior rendimento em éter. O processo em termos energéticos é mais eficiente em condições de curto tempo de processamento a uma temperatura mais baixa. Considerando os efeitos das interações entre as variáveis sobre a conversão, verifica-se que as interações T x RM e %Cat x RM também apresentam efeitos significativos e positivos. Considerando que a temperatura de 80°C está contemplada em relação a análise do rendimento, a menor razão molar (2:1) favorece a influência positiva da interação T x RM sobre a conversão. Consequentemente, a menor concentração de catalisador (1%) combinada com a menor razão molar (2:1) (%Cat x RM) também contribui para aumentar a conversão. Estas condições estão contempladas no experimento 1 (T= 110°C, t=1h, 1% de catalisador e razão molar de 2:1), também já selecionado anteriormente.

Na condição de alta pressão (190bar) observa-se na Tabela 4.13 que apenas a temperatura apresenta efeito significativo e negativo sobre o rendimento. As interações T x t e %Cat x RM são significativas e apresentam efeito positivo sobre o rendimento enquanto que as interações T x %Cat x RM e t x %Cat x RM também significativas exercem efeitos negativos sobre a mesma variável. Considerando o efeito negativo da temperatura, o tempo de processamento mais curto favorece o efeito positivo da interação T x t sobre o rendimento. Sobre a conversão o tempo e a razão molar exercem efeitos significativos, negativo e positivo, respectivamente. As interações T x t e t x RM e T x t x RM também são significativas com efeitos positivo e negativo, respectivamente. Como o tempo mais curto favorece a conversão, a interação de sinal positivo T x t, também indica que a temperatura mais baixa promove maior conversão. O efeito positivo da razão molar sobre a conversão sugere um tempo de processamento mais longo para contemplar o efeito positivo da interação t x RM, todavia como o efeito desta interação é de magnitude inferior ao da interação t x T, considera-se preferível que o processo ocorra em tempo mais curto, o que também privilegia o rendimento. A condição de maior razão molar para a conversão respalda uma maior concentração de catalisador, que favorece o rendimento através do efeito positivo da interação %Cat x RM sobre o rendimento. Pela análise dos efeitos as condições (T=80°C, t=1h, 4% de catalisador e razão molar de 4:1) são as mais favoráveis a obtenção de elevados rendimento e conversão. Estas foram as condições

do experimento 13, e os resultados da análise estatística corroboram com os apresentados e discutidos anteriormente.

As equações 4.10 a 4.13 correspondem aos modelos estatísticos para as variáveis respostas (rendimento e conversão) ao se trabalhar com a Amberlyst-15 sob pressão autógena e alta pressão, considerando o intervalo de probabilidade de 95% de confiança.

$$\begin{aligned} R\% = & 61,81 - 3,43T^* - 2,27t^* + 0,63\%Cat^* - 1,46 RM^* + 4,85T^*.t^* \\ & - 3,56 T^*.\%Cat^* - 1,38 T^*.RM^* - 0,48t^*.\%Cat^* - 0,81 t^*.RM^* \\ & + 2,34 \%Cat^*.RM^* + 0,92 T^*.t^*.\%Cat^* - 0,68T^*.t^*.RM^* - 0,90 \\ & T^*.\%Cat^*.RM^* - 0,97 t^*.\%Cat^*.RM^* \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} R \%_{\text{Amb-15 AltaPr}} = & 66,9184 - 2,22 T^* - 2,33 t^* + 1,05 \%Cat^* + 0,16 \\ & RM + 2,74 T^*.t^* - 0,59 T^*.\%Cat^* + 1,88T^*.RM^* - 0,26 t^*.\%Cat^* + \\ & 0,54 t^*.\%Cat^* + 3,46 \%Cat^*.RM^* - 0,12 T^*.t^*.\%Cat^* - 3,30 \\ & T^*.t^*.RM^* - 0,23 T^*.\%Cat^*.RM^* - 4,26 t^*.\%Cat^*.RM^* \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} X \% = & 77,4189 - 2,76 T^* + 2,82 t^* + 1,34 \%Cat^* + 1,49 RM^* + 1,94 \\ & T^*.t^* - 0,27 T^*.\%Cat^* + 4,54 T^*.RM^* + 1,82 t^*.\%Cat^* - 2,52 \\ & t^*.RM^* + 5,54\%Cat^*.RM^* - 3,54T^*.t^*.\%Cat^* - 6,77 T^*.t^*.RM^* + \\ & 1,79T^*.\%Cat^*.RM^* + 3,24 t^*.\%Cat^*.RM^* \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} X\%_{\text{Amb-15 AltaPr}} = & 63,81 + 1,63 T^* - 3,89 t^* - 0,85 \%Cat^* + 8,58 RM^* \\ & + 4,20 T^*.t^* - 1,94 T^*.\%Cat^* + 1,30 T^*.RM^* - 0,74 t^*.\%Cat^* + 3,01 \\ & t^*.RM^* + 0,87 \%Cat^*.RM^* + 0,83 T^*.t^*.\%Cat^* - 2,49 T^*.t^*.RM^* + \\ & 1,94 T^*.\%Cat^*.RM^* + 2,42 t^*.\%Cat^*.RM^* \end{aligned} \quad (4.13)$$

Novamente, para cada modelo representado pelas Eqs. 4.10 a 4.13, a significância estatística foi determinada pela análise de variância.

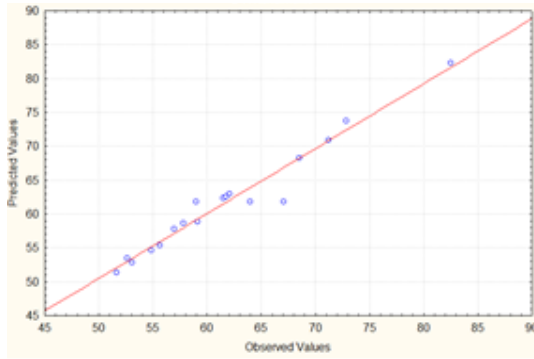
Na Tabela 4.14 apresenta-se um resumo dos resultados da análise de regressão para as variáveis respostas analisadas ao utilizar Amberlyst-15 como catalisador sob pressão autógena e alta pressão respectivamente.

Tabela 4.14 – Resultados da Análise de Regressão utilizando o Amberlyst-15 como catalisador

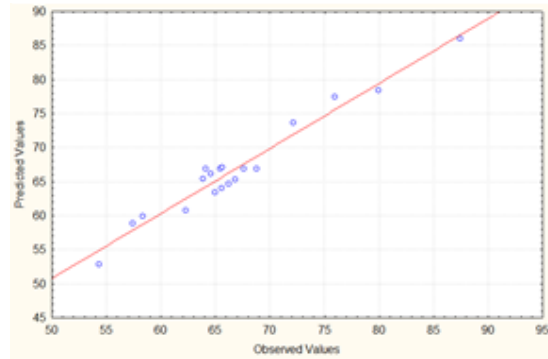
Variável Resposta (Amb-15)	Qualidade do Ajuste (%)	Coef. de Correlação	Teste F (Regressão)			Teste F (Falta de Ajuste)		
			$F_{\text{calc}} / \text{MQ}_R / \text{MQ}_F$	$F_{\text{Tab}} (95\%)$	$F_{\text{calc}} / F_{\text{Tab}}$	$F_{\text{calc}} / \text{MQ}_R / \text{MQ}_F$	$F_{\text{Tab}} (95\%)$	$F_{\text{calc}} / F_{\text{Tab}}$
Rend Pressão Autógena	81,17	0,958	6,54	5,86	1,11	0,41	19	0,02
Rend 190bar	79,78	0,955	6,07	5,86	1,03	3,17	19	0,16
Conv Pressão Autógena	82,69	0,961	7,14	5,86	1,21	3,35	19	0,17
Conv 190bar	88,59	0,974	10,99	5,86	1,87	5,07	19	0,26

Conforme se observa na Tabela 4.14 os coeficientes de correlação entre as respostas e os valores preditos pelas correlações tanto para o rendimento quanto para a conversão, nas duas condições de pressão, são superiores a 0,95, com qualidades dos ajustes superiores a 79%. Para o rendimento e conversão, também nas duas condições de pressão, os valores da razão entre o F calculado (MQ_R/MQ_F) e o F tabelado foram maiores do que 1 e para o teste F devido a falta de ajuste, menores que 1. Considera-se, portanto, que para todos os experimentos realizados com a Amberlyst-15 como catalisador, as correlações obtidas são estatisticamente significativas sob o ponto de vista do teste F e estão bem ajustadas aos dados experimentais.

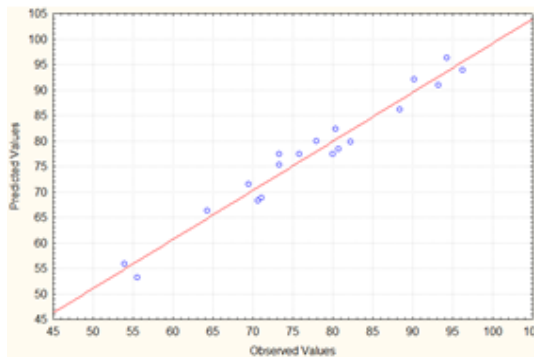
Os coeficientes de correlação R^2 ajustados para os modelo em termos de rendimento e conversão, sob pressão autógena e alta pressão, respectivamente demonstraram uma regressão consideravelmente satisfatória, onde há uma boa correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados em todos os casos ilustrados nas Figuras 4.11 a,b,c e d.



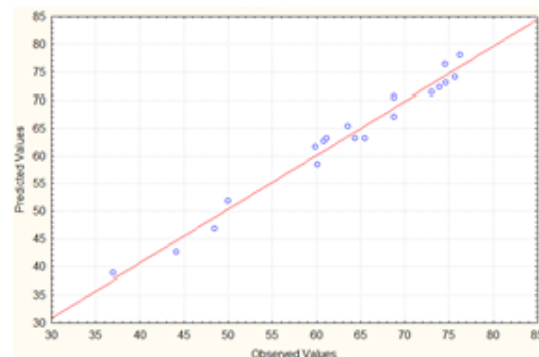
(a) Rendimento sob Pressão Autógena



(b) Rendimento_190 bar



(c) Conversão sob Pressão Autógena



(d) Conversão_190bar

Figura 4.11 – Valores preditos pelo modelo versus valores observados

4.7. Otimização dos Experimentos

Com o intuito de maximizar as variáveis repostas (rendimento e conversão) foi utilizado a ferramenta Solver para se avaliar quais as condições que forneceriam os melhores resultados para a conversão e rendimento simultaneamente visto que estes são os parâmetros escolhidos pela literatura consultada. A otimização foi realizada, maximizando-se uma função objetivo Z definida como a soma das variáveis repostas (Rendimento e Conversão), para cada caso estudado, restringindo-se os limites máximos e mínimos de cada variável independente às condições mantidas nos experimentos ($80 \leq \text{Temperatura} \leq 110$); ($1 \leq \text{tempo} \leq 5$); ($1 \leq \% \text{Cat} \leq 5$); ($2:1 \leq \text{RM} \leq 4:1$).

O modelo de otimização encontra-se representado pela equação 4.14:

$$\text{Maximizar } Z = R + X \text{ sujeito a:} \quad (4.14)$$

Onde: R – Rendimento; X- Conversão

$$(80) -1 \leq T^* \leq 1 \quad (110)$$

$$(1) - 1 \leq t^* \leq 1 \quad (5)$$

$$(1) -1 \leq \text{Cat}^* (\%) \leq 1 \quad (5)$$

$$(2) - 1 \leq \text{RM}^* \leq 1 \quad (4)$$

$$R \leq 100$$

$$X \leq 100$$

Onde R - Rendimento; X - Conversão

Foram encontrados os valores das variáveis independentes que forneceram o valor ótimo de Z ($Z_{\text{máx}}$) para cada condição estudada. Substituindo-se os valores das variáveis independentes otimizadas (codificadas) nas equações 4.6 a 4.13 calcularam-se o rendimento e a conversão para todas as condições

Um resumo dos resultados obtidos encontra-se apresentado na tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Melhores resultados para conversão e rendimento simultaneamente obtidos a partir da otimização utilizando o Solver.

Catalisador	Condição de Pressão	T*	t*	Cat (%)*	RM*	Z _{Máx}	R (%)	X (%)
H ₂ SO ₄	Pressão Autógena	110 (1)	1 (-1)	1 (-1)	4 (1)	133,85	67,35	66,49
Amb-15	Pressão Autógena	80 (-1)	5 (1)	5 (1)	4 (1)	159,19	62,95	96,23
H ₂ SO ₄	190bar	80 (-1)	1(-1)	5(1)	2 (-1)	140,88	71,46	69,42
Amb-15	190bar	80 (-1)	1 (-1)	5 (1)	4 (1)	149,00	78,40	70,59

Analisando-se os dados exibidos na Tabela 4.15 e comparando estes dados com os apresentados na Tabela 4.10, verifica-se que excetuando-se o experimento realizado utilizando-se a Amberlyst-15 como catalisador e pressão autógena, para os demais experimentos as variáveis de operação encontradas a partir da otimização

coincidem com as condições dos experimentos definidos como os que apresentaram os melhores resultados no item 4.4, corroborando assim com toda a discussão anterior. Com relação as condições ótimas do experimento com a Amberlyst-15 e pressão autógena, verifica-se que o valor de Z é maximizado devido a elevada conversão alcançada nestas condições, prevista pelo modelo como 96,23%, valor próximo ao experimental que corresponde a 94,295 (experimento 15). Todavia, a condição relativa ao maior tempo de processamento (5 horas) não justificaria a escolha destas condições como ótimas, por uma questão de custos de processo já que necessitaria de um tempo muito maior de reação, obtendo-se valores de rendimento relativamente baixo (62,95%).

A Tabela 4.16 apresenta a comparação entre os valores de rendimento e conversão experimentais e nas condições otimizadas preditos pelo modelo.

Tabela 4.16 – Comparação entre os valores do rendimento e conversão (nas condições otimizadas) preditos pelo modelo e os valores experimentais.

Catalisador	Condição de Pressão	Exp	R (%)exp	X (%)exp	R (%)	X (%)	E_R (%)	E_X (%)
H ₂ SO ₄	Pressão Autógena	10	66,5	64,0	67,35	66,49	1,28	3,89
Amb-15	Pressão Autógena	15	62,1	94,29	62,95	96,23	1,36	2,06
H ₂ SO ₄	Alta Pressão	5	65,36	72,07	71,46	69,42	9,33	3,67
Amb-15	Alta Pressão	13	79,94	68,78	78,40	70,59	1,94	2,63

De uma forma geral comparando-se os valores do rendimento e conversão estimados a partir dos modelos nas condições otimizadas com os valores experimentais exibidos na tabela 4.16, verifica-se que os desvios são baixos, na grande maioria inferiores a 4%, o que demonstra que para a faixa de condições em que foram realizados os experimentos, os modelos de primeira ordem ajustados com base na análise estatística dos resultados, representam bem os dados experimentais.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. Conclusões

Em relação aos estudos de equilíbrio de fases líquido-líquido para o sistema binário glicerina+ 2-etilhexanol concluiu-se que os dados do modelo teórico (UNIQUAC) se ajustaram bem aos pontos experimentais.

Nos estudos de equilíbrio de fases em altas pressões dos sistemas CO₂ (1) + 2-etilhexanol (2) e CO₂ (1) + 2-etilhexanol (2) + glicerol (3) concluiu-se que a adição de glicerol para o sistema aumenta a pressão de transição de fases significativamente no sistema ternário como também, que o glicerol é pouco solúvel em CO₂.

Em relação a reações de eterificação da glicerina com 2-etilhexanol, considerando os melhores resultados para cada condição de pressão analisada que contempla tanto o rendimento como a conversão, temos que:

- ✓ Com o H₂SO₄ utilizado como catalisador e pressão autógena, foi obtido em maior temperatura (110 °C), menor tempo (1 hora), menor concentração em massa de catalisador (1%) e maior razão molar álcool:glicerina (4:1). Para o sistema em condição de alta pressão (190 bar) concluiu-se que menores temperatura (80°C), tempo (1h) e razão molar (2:1) são mais favoráveis ao processo, apesar do custo devido ao aumento da percentagem em massa de catalisador a ser empregada (5%).
- ✓ Com a Amberlyst-15 como catalisador, concluiu-se que, tanto sob pressão autógena quanto sob alta pressão, as condições mais favoráveis ao processo ocorreram em menores temperaturas (80°C) menor tempo de reação (1 h) e maiores porcentagem de catalisador (5%) bem como, maior razão molar (4:1).

Pode-se concluir ainda, que o efeito da pressão ocorre, interage fortemente com as outras variáveis de forma que o ponto ótimo foi modificado exatamente devido a adição do efeito da pressão.

Analisando os produtos formados na reação de eterificação do glicerol + 2-etilhexanol pode-se concluir que em todos os casos estudados houve apenas a formação de mono e diéteres, sendo em maior concentração os monoéteres e, não houve a formação de triéter. Em relação a conversão, não houve grande significância ao analisar

os dois catalisadores utilizados. Entretanto, houve uma alteração na distribuição de produtos formados quando foi utilizada a Amberlyst-15.

Quanto ao tipo de catalisador utilizado concluiu-se que de forma geral, os experimentos realizados com a Amberlyst-15, apresentaram melhores resultados.

Com relação a otimização pode-se concluir que, para as condições em que foram realizados os experimentos, os modelos de primeira ordem ajustados, com base na análise estatística dos resultados, representam bem os dados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referências

Adilson, B.; Yara J.K.; Lima, D.P. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. *Revista Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.

Agarwal, G.P. *Perspectives in Mycological Research*. Edited by S.K. Hasija & K.S. Bilgrami. 2 vols., p. 307, 345, 1990

Altin, R.; Çetinkaya S.; Yucesu H.S. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, v.42, pp. 529-538, 2001.

Ancillotti, F. e Fattore, V. Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Proc. Technol.*, 57: p. 163, 1998.

Agência Nacional de Petróleo. Disponível em:
<http://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/biocombustivel/124811-producao-acumulada-de-biodiesel-em-2013-e-recorde-nos-primeiros-cinco-meses-do-no.html#.UwvqGIV3Ayw>. Acesso em: Janeiro, 2014.

Araújo, A.A.L., Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas aquosos com tensoativos polietoxilados: dados experimentais e modelagem. Tese de Dutorado, Natal - RN, 2013.

Arredondo, V.M. Processes for converting glycerol to glycerol ethers. Patent WO 113776, 2007.

Balaraju, M., Nikhitha, P., Jagadeeswaraiiah K., Srilatha K., Sai Prasad P.S., Lingajah N., Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Processing Technology*. Volume 91, Issue 2, February 2010, Pages 249–253.

Barros Neto, B.; Scarmino, I.S.; Bruns, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos, 4ª ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, 2010, 60-131.

Banerjee, A.; Mukherjee, S.; Verma, R. K. ; Jana B. et. al. Fiber optic sensing of liquid refractive index. *Sens. Actuators B* 123, 594 (2007).

Behr, A. e L. Obendorf. Process development for acid-catalysed etherification of glycerol with isobutene to form glycerol tertiary butyl ethers. *Chemie Ingenieur Technik*, 73(11): p. 1463-1467, 2001.

Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. Improved Utilization Of Renewable Resources: New Important Derivatives of Glycerol. *Green Chem.*, 2008, 10, 13-30.

Bertuco, A.; Vetter, G. High Pressure Process Technology: Fundamentals And Applications. *Industrial Chemistry Library*, 9, Amsterdam. Elsevier, 2001.

Bonnardeaux, Y., Brundrett, M.C., Batty, A.L., Dixon, K.W. and Sivasithamparam, k. Mycorrhizal endophytes associated with Disabracteata (Orchidaceae), 2006.

Boyd, Robert W.; Morrison, Robert. Organic chemistry. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, p. 241–242, 1992.

Brehm, H., L. Strijbos, and H. Eikmeier. Partially neutralised co-polymerisate(s) in aq. soln. or dispersion|and unsatd. monomer with acid gps., and use in treating tanned leather, giving less loaded waste water. Chem Fab Stockhausen GmbH, 1994.

Brisson, D.; Vohl, M.C., St-Pierre, J., Hudson, T.J., Gaudet, D. Glycerol: a neglected variable in metabolic process. In: BioEssays v. 23, pp. 534-542, 2001.

Bruno Bôscaro França, B. B. Equilíbrio Líquido-Líquido De Sistemas Contendo Biodiesel De Mamona + Glicerina + Álcool. Dissertação de Mestrado, Rio De Janeiro, RJ, 2008.

Carrera, G. V. S. M.; Visak, Z.; Bogel-Lukasik, R.; Ponte, M. N. VLE of CO₂ + glycerol + (ethanol or 1-propanol or 1-butanol). Fluid Phase Equilib. 2011, 303, 180–183.

Claude, S.H., M.; Hill, K., Lipid Tech Newsletter, p. 105, 2000.

Clifford T., Fundamentals of Supercritical Fluids, Oxford Science Publications, 1999.

Ceron, L. B. Síntese de éteres e ésteres da glicerina utilizados como aditivo ao biodiesel: uma proposta mitigadora com redução nas emissões gasosas. Dissertação de mestrado, Cuiabá-MT, 2010.

Charin, R.M. Equilíbrio de Fases do DMF e NMP em Propano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

Chang J., Chen D. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011.

Corazza, M.L. Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO₂-SC. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2002.

Dariva, C. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Prolipopilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT. Tese de Doutorado, Universidade Federal do rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

Dariva, C.; Kunita, M. H.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C.; Corazza, M. L.; Oliveira, J. V. Precipitation of β -carotene and PHBV and coprecipitation from SEDS technique using supercritical CO₂. J. Supercritical Fluids 2008, 47, 259–269.

Dasari, M.A.; Kiatsimkul, P.P.; Sutterlin, W.R. *et al.* Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. Applied Catalysis A: General, v.281, p.225-231, 2005.

Demirbas, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy: Conversion & Management*, v.43,pp.2349-2356, 2005.

Deutsch, J., Martim A; Lieske H. Investigations on Heterogeneously Catalysed Condensations of Glycerol to Cyclic Acetals. *Journal of Catalysis*, V.245, P. 428-435, 2007.

Dewattines and H. Hinnekens, BE Patent, 9301097, 1993.

Dohrn, R.; Brunner, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, n. 1-2, p. 213-282, 1995.

Dowaki K., Ohta T., Kasahara Y., Kameyama M., Sakawaki K., Mori S., (2007), "An economic and energy analysis on bio-hydrogen fuel using a gasification process", *Renewable Energy*, Vol. 32, pp. 80–94.

Ehrlich P., Mortimer G.A. Fundamentals of the Free-Radical Polymerization of Ethylene, *Adv.PolymerSci.*, Vol.7, p386-448,1970.

Esquível, M. M., Ribeiro M. A., Bernardo-Gil M.G., 1999. Supercritical extraction of savoury oil: study of antioxidant activity and extract characterisation. *Journal Supercritic Fluids*, 14: 129-138

Ferrari, A. R., Oliveira, V. S., Seabio, A., *Química Nova*, 28 (1): 19, 2005.

Felizardo, P.M.; Berkemeier R.; Bordado, J. C.; Correia M. J. N., *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Relatório de estágio. Lisboa:IST, 2003.*

Fernando, S.; Adhikari, S.; Kota, K.; Bandi, R. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, v. 86, p. 2806-2809, 2007.

Ferreira, P.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. Esterification Of Glycerol With Acetic Acid Over Dodecamolybdophosphoric Acid Encaged In Usy Zeolite. *Catalysis Communications*10, 2009, 481-484.

Filho, C.A. Estudo Experimental e Teórico de Coeficientes de Difusão Binários Envolvendo Componentes de Óleos Essenciais em Dióxido de Carbono Supercrítico. Tese de Doutorado, Florianópolis, 2003.

Fornari, R. E.; Alessi P.; Kikic, I. High Pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1983-1987). *Fluid phase Equilibria*, v.57,n.1-2,p.1-33, 1990.

Frusteri, F.; Arena, F.; Bonura, G.; Cannilla, C.; Spadaro, L. ;Blasi, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General* 367, 77–83, 2009.

Gelosa D, Ramaioli, M., Valente G., Morbidelli M. Chromatographic reactors, esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins. *Industrial e engineering chemistry research*, v.2, p.6536-6544, 2003.

Geris, R.; Santos, N.; Amaral, B. Biodiesel de Soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v.30 n.5, 2007.

Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Musgueira, L.C., Silva, J. C. Mota, C. J. A. Biogasolina: produção de éteres e ésteres de glicerina. In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília, 2008.

Gonzalez, J.R.A.; Macedo, E. A.; Soares, M.E.; Medina, A.G. Liquid-liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models. *Fluid Phase Equilibria*, v. 26, p. 289-302, 1986.

Graboski, M.S.; McCormick, R.L. *Prog Energy Combust Sci*, 24: p. 125.;6, 1988.

Gu, Y.; Azzouzi, A.; Pouilloux, Y.; Jérôme, F.; Barrault, J. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals. *Green Chemical* 10, 165-167, 2008.

Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos. Tradução Portuguesa na variantes Européia e Brasileira de "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds - Recommendations 1993", original em inglês preparado por R. Pânico, W. H. Powell e J.-C. Richer.

Gupta, V.P. US Patent 5 476 971, 1995.

Hackbart L.M. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

Harmer, M.A., Sun Q., Solid acid catalysis using ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*. Volume 221, Issues 1–2, 30 November 2001, Pages 45–62.

Hauthal, W. H. Advances with supercritical fluids [review].*Chemosphere* 2001, 43, 123–135.

He, B. B.; Singh, A. P.; Thompson, J. C. Experimental optimization of a continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel production. *Transactions of the ASAE, St Joseph*, v. 48, p. 2237-2243, 2005.

Heghel, P.; Mabe, G.; Pereda, S.; Brignole, E.A. Phase transitions in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Ind. Eng. Chem.Res.*,v.46, pp. 6360-6365, 2007.

Hester, A. Microbial glycerol. In: *Industrial Bioprocess* v.22 (4), pp. 3-5, 2000.

Hill, J.N., E.; Tilman, D.; Polasky, S.; Tiffany, D., *Proc. Nat. Acad. Sci.* 103: p. 11206.4, 2006.

- Hunt, B. A. *et al.* Production of ethers of glycerol from crude glycerol the by-product of biodiesel production. Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications. Papers in Biomaterials. University of Nebraska, Lincoln, 1998.
- Jackobson, G.; Kathagen, F.W.; Klatt, M. Glycerol. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: VCH, pp. 477-489, 1989.
- Jamróz, M. E. *et al.* Mono-, di-and tri-ter-butyl ethers of glycerol: A molecular spectroscopy study. Spectrochimica Acta, Poland, p. 980-988, 2006.
- Jungermann, E.; Sonntag, N. O. V. Glycerine: a key cosmetic ingredient. New York: Marcel Dekker, 460 p. (Cosmetic science and technology series, 11), 1991
- Karinen, R. S.; Krause A. O. I. New biocomponents from glycerol. Applied Catalysis A: General. v. 306, p.128-133, 2006.
- Karmee, S. K.; Chadha, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. Bioresource Technology, v. 96, p. 1425-1429, 2005.
- Kesling, J.R., Haven, S.; Karas, L. J.; Liotta, J.R., Frank J. Diesel fuel containing glycerol ether additive. U.S. Patent 1994/5308365.
- King, M.B. and Bott, T.R. Extraction of Natural Products using near-Critical Solvents, 1993. Springer Science+Business Media Dordrecht. First edition 1993.
- Kiran, E.; Brennecke, J. F. Supercritical Fluid Engineering Science: Fundamentals and Applications, Oxford Science Publications, 2001.
- Kirk-Othmer E. T. Glycerol. In: American Society of Chemistry. Encyclopedia of chemical technology. 5.ed.. New York: John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 20 Dez 2007.
- Klepáčová, K.; Mravec D.; Hajekova E.; Bajus M. Etherification of Glycerol. Petroleum and Coal, v. 45, p. 1-2, 54, 2003.
- Klepáčová, K.; Mravec, D.; Hajekova, E.; Bajus, M. Tert-Butylation of glycerol catalysed by ionexchange resins, Applied Catalysis A, 294, 141-7, 2005.
- Klepáčová, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene, Applied Catalysis A: General, v. 328, p. 1-13, 2007.
- Kusdiana, D., Saka, S., 2001b. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. J. Chem. Eng. Japan. 34, 383-387.
- Lanza, M. Comportamento de fases dos óleos de oliva, soja e mamona em n-butanol e propano a alta pressão. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim-RS, 2004.
- Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S-G.; Li, Y. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: esterification and acetylation. Fuel Processing Technology, 90, 2009, 988-993.

Lide, David R.; (ed.) TAYLOR and FRANCIS. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 87.ed (Internet version 2007). Boca Raton, FL.

Lin, S.; Su, C.; Chen, L. Liquid-liquid equilibria for the binary systems of propylene glycol ether + water measured by the phase volume method. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45 (2014) 63-67.

Lópes, F.D.R., J. L. G.; Munilla, M. H. Glicerol, In: Manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversificação, matérias-primas, derivados do bagaço do melaço, outros derivados, resíduos, energia. Brasília, ABIPTI, cap 5.4 p. 393-397. 1999.

Machida, H.; Takesue, M.; Smith, R. L., Jr. Green chemical processes with supercritical fluids: Properties, materials, separations and energy. J. Supercrit. Fluids 2011, 60, 2-15.

McHugh, M. A.; Krukonis, V. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K, 1994.

Manual de Produtos Orgânicos. ELEKEIROZ S.A., 2008. Disponível em: www.elekeiroz.com.br. Acesso em: Maio, 1999.

March, J.; Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure, 4th ed., Wiley: New York, 1992, p. 386.

Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 11, n. 6, 2007.

Marchionna, M.P.R.; Sanfilippo, D.; Paggini, A.; Giavazzi, F.; Pellegrini, L., Stud. Surf. Sci. Catal., 136: p. 489, 2001.

Mchardy, J.; Sawan, S. P. Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications, Materials Science and Process Technology Series, 1998.

McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice. Butterworth-Heinemann, second edition, 1994.

Meher, L.C.S.; Naik, D. V.; Sustain S. N. Energy Rev., 2006. 10: p. 248.

Melero, J.A.; Vicente, G., Morales, G. Acid-catalysed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructures sílicas. Applied Catalysis A, 2008.

Mendonça, S. J. R. Síntese e Caracterização de éteres como aditivos oxigenados para o diesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, MA, 2010.

Morrison, L. R.; Boyd, R. Química orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 284-286, 2005.

Mota C.J.A., Pinto B.P., Gonçalves V.L.C., Silva J.F.C. Biogasolina: produção de éteres e ésteres da glicerina. In: congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2006, Brasília. Anais P.13-19.

Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Br PI 0700063-4, 2007.

Mota, C. J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Rodrigues, R. C.; *Br PI 0706121-8*, 2007

Mota, C.J.A.; Silva, C.X.A.; Gonçalves, V.L.C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Rio de Janeiro. Química Nova, Vol. 32, No. 3, 639-648, 2009.

Mota, C. J. A.;* Pestana, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. Revista Virtual de Química., 2011, 3 (5), 416-425.

Musgueira, L. C. Obtenção de Derivados Oxigenados do Glicerol de Potencial Uso como Aditivos para Combustíveis. UNIVERSIDADE FEDERAL DO Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza. Instituto De Química. Monografia, Rio de Janeiro, 2006.

Nascimento, J. A.C.; Mota, C. J. A.; Pinto B. P. Eterificação do glicerol com etanol catalisada por sólidos ácidos. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Búzios, RJ, 2012.

Negi *et al.*, 2006

Ndiaye, P. M. Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais e de Biodiesel em CO₂, Propano e N-Butano, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

Noureddini; Hossein. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees Fahrenheit. *USPTO Patent Full*. Patent nº 6,174,501, p. 4-14, 2001.

Okutsu, M., Kitsuki, T. Process for the Preparation of Glycerol Carbonate. Us Patent 6495703, 2002.

Pagliaro, M. the future of glycerol: news uses of a versatile raw material. Rio de Janeiro, v. 32, n.3, p. 639-648, 2008.

Paniri G., Ghaziaskar H. S., Rezayat M. Ternary solubility of mono- and di-tert-butyl ethers of glycerol in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 55, 43-48, 2010.

Paraízo, A.; Junior, E.; Paraízo, J. **Produção de Biodiesel**, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - SC, 2005.

Parente, E.J.S. Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num país engraçado. Ceará, 2003. 2003.

Parente Júnior E. J. de S. Resíduos bem-vindos. Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério Revista Fapesp, 2012. Disponível em:

http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf. Acesso em: Março, 2013.

Pariente, J.P., Alvarez C.M., Sastre E. Solid Catalysis For The Synthesis Of Fatty Esteres Of Glycerol, Polyglycerols And Sorbitol From Renewable Resources. Topics In Catalysis, V.27, P. 1-4, 2004.

Pariente, S.; Tanchoux, N.; Fajula, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. Green Chemistry. N.11, p.1256-1261, 2009.

Perrut, M. Supercritical fluid applications: industrial developments and economic issues. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4531.

Pinto, B. P.; Mota, C.J.A.; de Lyra, J. T. Eterificação do glicerol com diferentes alcoóis catalisada por zeólitas. 6º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e Gás. Florianópolis, SC, 2011.

Pinto, L. F.; Ndiaye, P. M.; Ramos, L. P.; Corazza M. L. Phase Equilibrium data of the system CO₂ + glycerol + methanol at high pressures. The Journal of Supercritical Fluids, 59, 1– 7, 2011.

Pinto, L. F.; Silva, D. I. S.; Silva, F. R.; Ramos, L. P.; Ndiaye, P. M.; Corazza, M. L. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂ + biodiesel + methanol) at high pressures. J. Chem. Thermodyn. 2012, 44, 57–65.

Prausnitz J.M., R. N. Lichtenthaler, E. G. Azevedo Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 1999.

Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009.

Rehm, H. Microbial production of glycerol and other polyols. In: Biotechnology vol. 6B. Special microbial process. Weinheim: VCH, pp. 52-64, 1988.

Rezayat, M.; Ghaziaskar, H. S. Continuous synthesis of glycerol acetates in supercritical carbon dioxide using Amberlyst-15. Green Chem. 2009, DOI: 10.1039/b815674c.

Ribeiro, N.M.; Pinto, A.C.; Quintella, C. M. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. Energy Fuels, 21: 2433–45, 2007.

Ribeiro, F. Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel. Dissertação. Universidade Federal de Mato-Grosso, Cuiabá/MT, Brasil, 2009.

Richter M, Krisnandi YK, Eckelt R, Martin A. Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO₃. Catal Commun. 9:2112–6, 2008.

Rostami, M. *et al.* **Experimental investigation and modeling of liquid–liquid equilibria intwo systems of concern in biodiesel production.** Fluid Phase Equilibria, v 353, p. 31-37, 2013.

Ruppert, A. M.; Meeldijk, J. D.; Kuipers, B. W. M.; Ern , B. H.; Weckhuysen, B. M. Glycerol etherification over highly active CaO based materials: new mechanistic aspects and related colloidal particle formation. Chem. Eur. J., 14, 2016-2024, 2008.

Silva, J. R. F. *et al.* **Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for Jatropha curcas biodiesel.** The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 58, p. 467–475, 2013.

Scapini L., Avalia o do Desempenho da Osmose Reversa e da Troca I nica para Tratamento de Efluente de Curtume (Aimor  Couros Ltda – Encantado) Visando a Reutiliza o da  gua. Disserta o de Mestrado, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, 2007.

Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; Saikia, L. A process for the preparation of primary alkyl glycerol ethers useful as biofuel additive from glycerol. US Patent Application WO 113079 A1, 2009.

Stradi, B. A.; Kohn, J. P.; Stadtherr, M. A.; Brennecke, J. F. Phase behavior of reactants, products and catalysts involved in the allylic epoxidation of trans-2-hexen-1-ol to (2R,3R)-(+)-3-propyloxiranemethanol in high-pressure carbon dioxide. J. Supercrit. Fluids 1998, 12, 109–122.

Taherzadeh, JM; Adler, L; Lid n, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol – a review. Enzyme and Microbial Technology, v. 31, 2002, p. 53-66.

Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Glycerol, 1992, Vol A 12, p. 477 – 489.

Umpierre, A. P.; Machado, F. Gliceroqu mica e Valoriza o do Glicerol. Revista Virtual de Qu mica, 5(1), 106-116, 2012.

Wang, Z.X.; Zhuge, J; Fang, H; Prior, B.A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. In: Biotechnology Advances v.19, pp. 201-223, 2001.

Wessendorf, R., Erdoel e Kohle, Erdgas, Petrochemie, 48 (3) p. 138, 1995.

Yarita T., Ihara T., Horimoto Y, Nomura A. Endcapping of Octadecylsilyl-Silica Gels Using Supercritical Fluids as Reaction Medium. Analytical Sciencs, Japan, 1999.

Zabaloy, M. S. Cubic Mixing Rules. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 5063–5079.

Zhao, W., Yang B., Yi, Chunhai, Zhao L., Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. Ind. Eng. Chem. Res. 2010.

Zheng Y.; Chen, X.; Shen, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. *Chemical reviews*, v.108, n.12, p. 5253-5277, 2008.

Zhou, C.H.C., et al., Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, 37(3): p. 527-549, 2008.