



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA**

**ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO E ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL  
RESIDUAL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL**

**FORTALEZA**

**2019**

SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA

ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO E ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL  
RESIDUAL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo  
Tavares de Luna – UFC

Coorientador: Dr. Ricardo José Pontes  
Lima

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S583 Silva, Sílvia Shelly Otaviano da.  
Estudo do Processo de Purificação e Eterificação do Glicerol Residual Proveniente da Indústria do Biodiesel / Sílvia Shelly Otaviano da Silva. – 2019.  
100 f. : il.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.  
Coorientação: Prof. Dr. Ricardo José Pontes de Lima.

1. biodiesel. 2. glicerol. 3. transesterificação. 4. purificação. 5. eterificação. I. Título.

CDD 660

---

SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA

ESTUDO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO E ETERIFICAÇÃO DO GLICEROL  
RESIDUAL PROVENIENTE DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 28/02/2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dra. Maria Rosiene Antunes Arcanjo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Dalvaci e Nicodemos.

Aos meus irmãos, Marcelo e Savia.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força para superar as dificuldades e fé para nunca desistir.

Aos meus pais, Francisca Dalvaci da Silva e José Nicodemos da Silva pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Aos meus irmãos, Marcelo Reny Otaviano da Silva e Sávvia Maria Otaviano da Silva que foram para mim um exemplo a seguir. Por sonharem e lutarem comigo por meus sonhos e sempre acreditarem que eu posso alçar voos cada vez mais altos.

Ao meu cunhado Jailton Pires, que sempre foi um grande exemplo e incentivador para mim.

Aos meus amigos do Romerito Morais, Alessandra Ramos, Ana Karoline e Láysa Rocha, por todo o apoio e incentivo.

Aos amigos que a pesquisa me proporcionou conhecer, Érica Daniela, Erika Patrícia, Fernando José, Igor Figueiredo, José Wilson, Matheus Rocha, Solange Quintela e Vanessa Fernandes.

À Amanda Gomes, Ana Karoline dos Santos, Andréa Prudente de Almeida e Janelene da Silva, pelo enorme apoio e suporte concedidos.

À Dra. Maria Rosiene Antunes Arcanjo e a Professora Dra. Maria Aleksandra de Sousa Rios que aceitaram fazer participar da banca examinadora.

Ao meu orientador Francisco Murilo Tavares Luna, pelo suporte, pelas suas correções e incentivos. Por toda a assistência ao longo desses dois anos em que pude trabalhar com o senhor.

Ao meu coorientador Ricardo José Pontes de Lima, por estar sempre disposto a ajudar e transmitir seus conhecimentos e por todo o suporte fornecido.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal do Ceará.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado

## RESUMO

A produção de biodiesel, por meio de rotas de transesterificação, gera uma alta quantidade de glicerol, aproximadamente 10 m<sup>3</sup> para cada 90 m<sup>3</sup> produzido. Como resultado desta enorme oferta, superando a capacidade de absorção do mercado, vem ocorrendo uma queda no valor comercial do glicerol. A partir desse cenário, a valorização do mesmo por meio de rotas químicas vem sendo estudada. Uma alternativa de produção de éteres de glicerol para aplicação como aditivos de combustíveis, surge com o objetivo de melhorar a eficiência de combustão, reduzir a emissão de fuligem e aumentar o índice de cetano. Neste estudo, avaliou-se uma rota de purificação para o glicerol residual, combinado à sua valorização por eterificação. O processo de purificação foi baseado em cinco etapas, que compõem a metodologia: acidificação, separação, neutralização, adsorção e troca iônica. O teor de glicerol foi analisado pelo método do periodato de sódio. Para a reação de eterificação foram realizados testes utilizando inicialmente a glicerina comercial, para que fosse possível a obtenção de parâmetros de comparação. Posteriormente, a glicerina previamente purificada foi utilizada nas sínteses. Foram executados ensaios para diferentes álcoois: etanol, isopropanol, 3-metil butanol (isoamílico) e 2-etil hexanol, de acordo com um planejamento experimental, fixando-se a temperatura em 180 °C e variando a razão molar álcool/glicerina (3/1-6/1), carga de catalisador (Amberlyst 15®) (0,5-1,0g) e tempo reacional (6-8h). Os produtos das reações foram purificados por extração líquido-líquido e destilação sob temperaturas que variaram de acordo com os pontos de ebulição dos álcoois correspondentes. A conversão do reagente e a seletividade dos produtos foram avaliadas por Cromatografia Gasosa (CG), e a modificação da molécula por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Usando o processo de purificação, foi possível obter uma pureza de glicerol superior a 98%. Observou-se que os resultados do planejamento reacional, tanto para a glicerina comercial quanto para a purificada, foram semelhantes, confirmando a eficiência do processo de purificação. Em termos de conversão, todas as reações processadas apresentaram valores superiores a 50%, com relação a seletividade notou-se que a formação dos éteres só apresentou valores relevantes quando utilizado os álcoois de cadeia mais curta (etanol e isopropanol).

**Palavras-chave:** biodiesel, glicerol, transesterificação, purificação, eterificação

## ABSTRACT

The production of biodiesel, through transesterification routes, generate a high amount of glycerol, approximately 10 m<sup>3</sup> for every 90 m<sup>3</sup> of the produced biodiesel. As a result of this oversupply, which exceeds the capacity of absorption of the markets, the commercial value of glycerol has been decreasing. From this scenario, the valorization of glycerol using chemical routes is being highlighted. An interesting option is glycerol ether productions, which can be used as fuel additives in diesel engines to improve the combustion efficiency, reducing soot emission and increasing cetane index. In this study, a purification route applied to residual glycerol and its valorization by etherification was evaluated. The purification process is based on five stages that compose the methodology: acidification, separation, neutralization, adsorption and ion exchange. The glycerol content was analyzed by the sodium periodate method. In order to obtain comparison parameters, the etherification reaction tests were performed using pure glycerin initially. Following the reaction parameters previously determinate, the purified glycerin was also used to produce glycerol ethers. Subsequently tests were carried out for different alcohols: ethanol, isopropanol, 3-methyl butanol (isoamylic) and 2-ethylhexanol. According to experimental design, the reaction temperature was set up to 180 °C varying the molar ratio of the alcohol/glycerol (3/1–6/1). The catalyst (Amberlyst 15®) content was adjusted to 0.5 or 1.0 g and the reaction time to 6–8 h. The reaction product was purified by liquid-liquid extraction and distillation, which occurred at varied temperatures according to the boiling points (bp) of the corresponding alcohols. The conversion and selectivity of the reactions were evaluated by Gas Chromatography (GC), and the modification of the glycerol molecular structure was investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The purification process conduces to glycerol content above 98% pure. The results of the reaction planning for both the commercial and purified glycerin were similar, corroborating to the efficiency of the purification process. In terms of conversion, all the processed reactions showed values higher than 50%, but with respect to selectivity, it was noticed that the formation of the ethers showed only relevant values when using shorter chain alcohols (ethanol and isopropanol).

**Keywords:** biodiesel, glycerol, transesterification, purification, etherification

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção de biodiesel no Brasil.....	18
Figura 2 -	Glicerina gerada no processo de transesterificação para obtenção do biodiesel.....	19
Figura 3 -	Crescimento da demanda de petróleo de 2015 a 2040.....	21
Figura 4 -	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil.....	22
Figura 5 -	Estrutura química do glicerol.....	24
Figura 6 -	Reação de transesterificação.....	26
Figura 7 -	Etapas do processo de transesterificação.....	26
Figura 8 -	Reação de saponificação.....	27
Figura 9 -	Reação de hidrólise.....	27
Figura 10 -	Produtos obtidos a partir da glicerina.....	32
Figura 11 -	Síntese de Williamson.....	35
Figura 12 -	Reação de eterificação do glicerol com isobutileno.....	36
Figura 13 -	Reação de eterificação do glicerol com etanol.....	38
Figura 14 -	Estrutura molecular da resina Amberlyst 15®.....	42
Figura 15 -	Síntese do biodiesel.....	45
Figura 16 -	Fluxograma geral.....	45
Figura 17 -	Etapas de acidificação do glicerol.....	46
Figura 18 -	Reator batelada (a) Controlador do reator (b).....	49
Figura 19 -	Esquema da Extração Líquido-Líquido (ELL) dos produtos da reação..	51
Figura 20 -	Esquema da destilação dos produtos extraídos na ELL.....	52
Figura 21 -	Cromatógrafo modelo VARIAN 450-GC.....	55
Figura 22 -	Comparação do glicerol bruto com as glicerinas purificadas (G1, G2, G3, G4) .....	61
Figura 23 -	Espectro de FTIR do glicerol bruto, glicerina comercial e glicerinas purificadas (G1, G2, G3, G4) .....	62
Figura 24 -	Espectro de RMN (1H e 13C) da glicerina comercial.....	64
Figura 25 -	Espectro de RMN (1H e 13C) do glicerol bruto.....	64
Figura 26 -	Espectro de RMN (1H e 13C) da glicerina purificada (G1) .....	65
Figura 27 -	Espectro de RMN (1H e 13C) da glicerina purificada (G2) .....	65
Figura 28 -	Espectro de RMN (1H e 13C) da glicerina purificada (G3) .....	66

Figura 29 -	Espectro de RMN ( $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ ) da glicerina purificada (G4) .....	66
Figura 30 -	Efeito da conversão da glicerina com relação a variação de temperatura, considerando a relação molar glicerina/etanol (1/3), tempo reacional 6 horas e 0,5g de carga de catalisador.....	67
Figura 31 -	Cromatogramas das reações entre a glicerina PA e os álcoois, etanol (a), isopropílico (b), isoamílico (c) e 2-etil hexanol (d), para uma razão molar glicerina/álcool (1/3), temperatura 180 °C e 6 horas de tempo reacional.....	68
Figura 32 -	Estudo da conversão da glicerina com relação a variação do álcool, considerando a relação molar glicerina/álcool (1/3), tempo reacional 6 horas, temperatura 180 °C e 0,5 g de carga de catalisador.....	69
Figura 33 -	Fluxograma do processo de destilação dos produtos purificados.....	71
Figura 34 -	Espectro de FTIR dos produtos da destilação Glicerina comercial (a) DFET (b), DFISOP (c), DFISOA (d) e DF2ETIL (e).....	74
Figura 35 -	Espectro de $^1\text{H}$ RMN da Glicerina comercial (a) e dos produtos destilados (DFET (b), DFISOP (c), DFISOA (d), DF2ETIL(e).....	76
Figura 36 -	Espectro de $^{13}\text{C}$ RMN da Glicerina comercial (a), e dos produtos destilados.....	76
Figura 37 -	Fluxograma do processo de destilação dos produtos purificados.....	81
Figura 38 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	96
Figura 39 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	96
Figura 40 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	97
Figura 41 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	97

Figura 42 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	97
Figura 43 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	98
Figura 44 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	98
Figura 45 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	98
Figura 46 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	99
Figura 47 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	99
Figura 48 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	99
Figura 49 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	100
Figura 50 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	100
Figura 51 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	100
Figura 52 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	101

Figura 53 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	101
Figura 54 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	102
Figura 55 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	102
Figura 56 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	102
Figura 57 -	C Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	103
Figura 58 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	103
Figura 59 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	103
Figura 60 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	104
Figura 61 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	104
Figura 62 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	104
Figura 63 -	Cromatograma da reação de esterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	105

Figura 64 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	105
Figura 65 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	105
Figura 66 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.....	106
Figura 67 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	106
Figura 68 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,6 g de Amberlyst 15®.....	106
Figura 69 -	Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.....	107

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 -	Propriedades físicas e químicas da glicerina comercia.....	25
Tabela 2 -	Métodos de purificação do glicerol.....	31
Tabela 3 -	Rotas de transformação do glicerol.....	32
Tabela 4 -	Variação das condições de purificação.....	49
Tabela 5 -	Temperaturas dos ensaios de destilação.....	52
Tabela 6 -	Planejamento reacional a 180 °C.....	53
Tabela 7 -	Condições das análises por cromatografia gasosa.....	55
Tabela 8 -	Condições da etapa de troca iônica.....	60
Tabela 9 -	Resultados das análises físico-químicas.....	61
Tabela 10 -	Balanço de massa de solventes.....	70
Tabela 11 -	Balanço de massa realizado no processo de destilação.....	71
Tabela 12 -	Tempos de retenção dos produtos gerados pela reação com o etanol.....	77
Tabela 13 -	Tempos de retenção dos produtos gerados pela reação com o isopropanol.....	77
Tabela 14 -	Resultado planejamento reacional .....	79
Tabela 15 -	Balanço de massa realizado no processo de destilação.....	81

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1	Objetivos específicos.....	20
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
2.1	Biodiesel.....	21
2.2	Glicerol .....	23
2.3	Propriedades Físicas e Químicas do Glicerol.....	24
2.4	Aplicações do Glicerol.....	25
2.5.1	<i>Transesterificação</i> .....	25
2.5.2	<i>Saponificação</i> .....	27
2.5.3	<i>Hidrólise</i> .....	27
2.6	Purificação do glicerol.....	28
2.6.1	<i>Acidificação</i> .....	28
2.6.2	<i>Precipitação de sais</i> .....	29
2.6.3	<i>Destilação</i> .....	29
2.6.4	<i>Troca Iônica</i> .....	30
2.6.5	<i>Adsorção</i> .....	30
2.7	Síntese dos Éteres de Glicerol.....	31
2.7.1	<i>Reações de Eterificação</i> .....	34
2.7.2	<i>Utilização de Éteres provenientes de glicerol como combustíveis e aditivos</i> .....	42
2.7.3	Processo de purificação de produtos.....	42
<b>3</b>	<b>METODOLOGIAS</b> .....	<b>44</b>
3.1	Materiais.....	44
3.2	Preparação do Biodiesel.....	44
3.3	Procedimento experimental (Processo de purificação) .....	45
3.3.1	<i>Acidificação</i> .....	46
3.3.2	<i>Neutralização</i> .....	47
3.3.3	<i>Precipitação de sais</i> .....	47
3.3.4	<i>Adsorção</i> .....	47
3.3.5	<i>Evaporação</i> .....	48
3.3.6	<i>Troca iônica</i> .....	48
3.4	Procedimento experimental (Reação de eterificação) .....	49

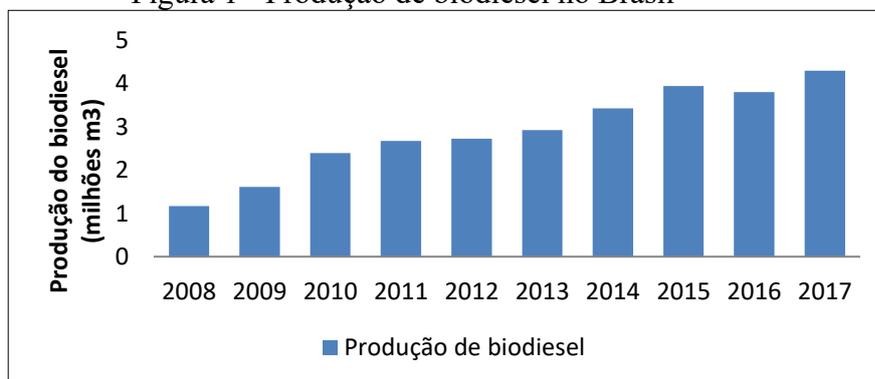
3.4.1 Testes preliminares .....	49
3.4.2 Planejamento experimental de reações.....	52
3.5 Métodos analíticos ( Purificação do glicerol e Produtos das reações).....	53
3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR .....	53
3.5.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	54
3.5.3 Cromatografia Gasosa (CG).....	54
3.5.4 Determinação do glicerol .....	56
3.5.5 Densidade .....	56
3.5.6 Alcalinidade .....	57
3.5.7 Potencial Hidrogeniônico (pH) .....	57
3.5.8 Condutividade e Índice de refração .....	58
3.5.9 Teor de cinzas .....	58
3.5.10 Umidade .....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	59
4.1 Purificação do glicerol bruto .....	59
4.1.2 Troca iônica .....	59
4.1.3 Análises físico-químicas das glicerinas purificadas.....	60
4.1.4 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.1.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	63
4.2 Caracterização dos produtos obtidos na reação de eterificação .....	67
4.2.1 Testes preliminares .....	67
4.2 Planejamento experimental .....	77
4.3 Processo de purificação dos produtos reacionais .....	81
5 CONCLUSÕES .....	85
6 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	86
REFERÊNCIAS .....	87
APÊNDICE .....	96

# 1 INTRODUÇÃO

Através da produção de biodiesel por meio das reações de transesterificação são obtidos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Teoricamente, para cada 3 mols de ésteres metílicos (ou etílico) é gerado 1 mol de glicerol, que é equivalente aproximadamente a 10% em peso do biodiesel total produzido. Essa rota de obtenção do biodiesel vem ganhando força em virtude da nova legislação energética implantada na Europa que promove o uso de biocombustíveis para fins de transporte (MALERO *et al.*, 2012). Os planos atuais focam em fontes avançadas de energia, como biocombustíveis de segunda geração, visando assim até 2050 uma redução de 85-90% dos gases do efeito estufa (EC, 2017).

No Brasil, em 2004, foi instituído pelo Governo Federal o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que visa à implantação de forma sustentável, tanto técnica quanto econômica, da produção de biodiesel, objetivando a inclusão social e o desenvolvimento regional. Inicialmente foram propostos apenas valores experimentais e, em 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% de biodiesel no diesel. Em março de 2018, adotou-se que o diesel para tráfego deve conter 10% de seu conteúdo energético produzido a partir de fontes renováveis, estima-se que essa progressão continuará a ocorrer até 2023, quando atingirá uma adição de 15% (Ministério de Minas e Energia, 2018). Essa medida vem gerando um crescimento ao longo dos anos na produção do biodiesel, como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Produção de biodiesel no Brasil

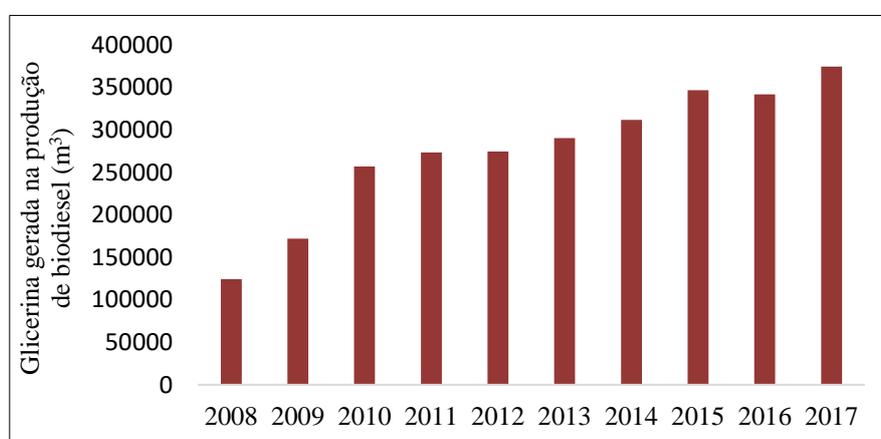


Fonte: Anuário da Agência Nacional do Petróleo (ANP), 2018.

Atrelado a esse aumento na produção de biocombustível ocorre também um crescimento na produção do glicerol, uma vez que é um subproduto da reação, como

apresentado na Figura 2. Segundo dados disponibilizados pelo anuário da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2018), observa-se um crescimento da produção de glicerol obtido como resíduo do biodiesel, elevando-se a partir de 2010 atingindo a quota de 374,5 mil m<sup>3</sup> em 2017, produção que representou crescimento de 9,5% relação à 2016. Com base nesse contexto surge a necessidade de políticas de comercialização ou valorização do mesmo. Porém, não há mercado para escoar todo o glicerol produzido, tendo em vista que a sua maior aplicabilidade é mais direcionada para a área de cosméticos, sabão e medicamentos (CLAUDE; HILL, 2000), que exige um elevado grau de pureza e qualidade.

Figura 2 - Glicerina gerada no processo de transesterificação para obtenção do biodiesel



Fonte: Anuário da Agência Nacional do Petróleo, 2018.

A conversão do glicerol em substâncias de maior valor agregado é indicada como uma alternativa para contrapor a escassez de mercado. O desenvolvimento de novas aplicações ou produtos derivados do glicerol é estratégico para o avanço desta tecnologia baseada em combustíveis renováveis (BEHR; OBENDORF, 2001; ZHOU *et al.*, 2008).

A partir desse cenário, uma das alternativas para agregar valor a esse subproduto do biodiesel está a reação de eterificação do glicerol com alcoóis (por exemplo, metanol, etanol ou t-butanol) ou alcenos (por exemplo, isobuteno). A eterificação do glicerol resulta na formação de compostos oxigenados ramificados de menor polaridade, reduz a viscosidade, e conseqüentemente aumenta sua volatilidade, propriedades estas adequadas ao uso como aditivos para combustíveis ou solventes (WESSENDORF; KOHLE, 1995). Diante da problemática exposta e da necessidade de aplicações para o glicerol bruto, a via de obtenção de aditivos a partir desse subproduto começa a adquirir uma maior relevância. Sendo assim esse estudo tem como busca

estudar a purificação do glicerol bruto e posteriormente, a aplicação desse em reações de esterificação. Para tanto, diferentes álcoois serão aplicados afim de obter compostos oxigenados.

### **1.1 Objetivos específicos**

Os principais objetivos específicos para esse trabalho foram:

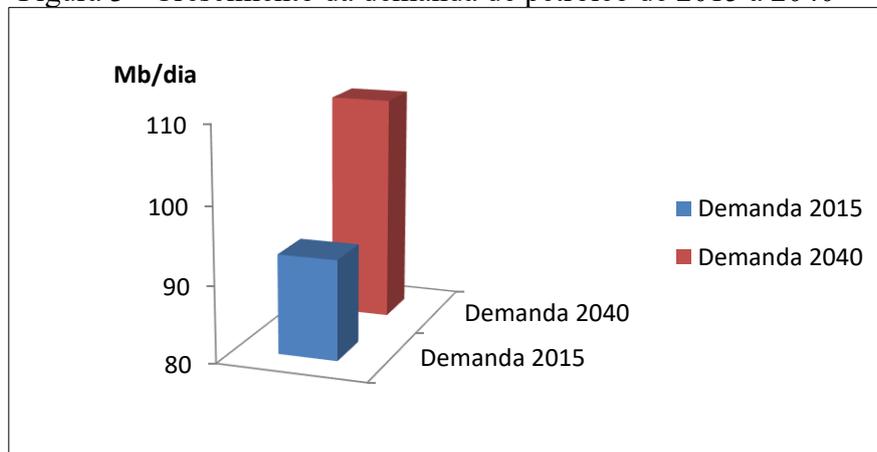
- ✓ Obter o glicerol bruto a partir da reação de transesterificação;
- ✓ Purificar o glicerol bruto proveniente do biodiesel de soja;
- ✓ Caracterizar o glicerol purificado por meio das técnicas de potencial Hidrogênionico (pH), condutividade, densidade relativa, teor de glicerol, teor de cinzas, teor umidade e alcalinidade;
- ✓ Realizar testes preliminares, utilizando a glicerina comercial e diferentes tipos de álcoois (i.e., etanol, isopropanol, isoamílico e 2-etil hexanol), para que assim seja possível obter parâmetros de comparação;
- ✓ Executar o planejamento experimental, após a definição das melhores condições, utilizando glicerinas comercial e purificadas.
- ✓ Identificar a partir da realização do planejamento experimental quais as condições de maior conversão e seletividade para a obtenção de éteres de glicerol

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Biodiesel

Os recursos mais dominantes para o fornecimento mundial de energia são: petróleo bruto, carvão e gás (IEA, 2015). Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo OPEP (OPEC, 2016), a demanda mundial de óleo combustível atingirá em 2040, 109,4 milhões de barris por dia, enquanto a demanda de diesel será em torno de 5,7 milhões de barris por dia. Esses dados estão ilustrados na Figura 3.

Figura 3 - Crescimento da demanda de petróleo de 2015 a 2040



Fonte: OPEC, 2016.

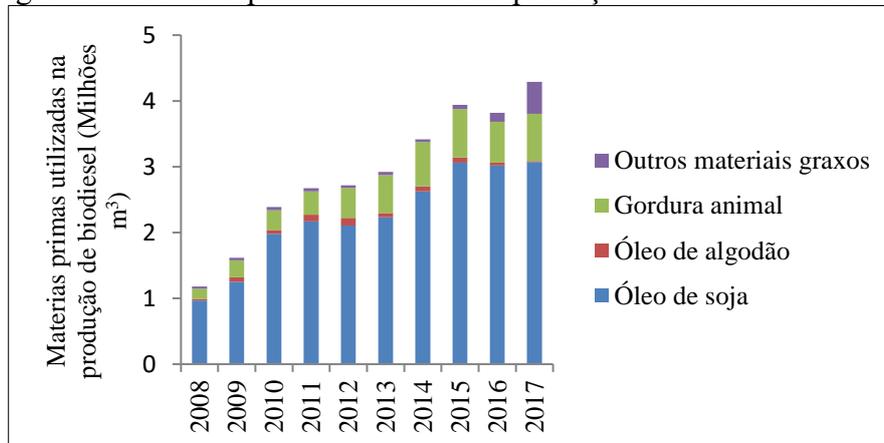
Na última década, observou-se uma significativa mudança do uso de derivados petroquímicos para recursos renováveis. O aumento da oferta desses produtos no mercado se intensificou devido ao seu custo de produção, que é inferior aos derivados de petróleo por possuir uma matéria-prima renovável, e pela necessidade de consumo de materiais menos nocivos à saúde humana e ao ambiente (LIPINSKY, 1981; WANG *et al.*, 2007; PINZI *et al.*, 2009). Outros fatores que impulsionam a utilização desses recursos estão ligados à sua contribuição para o ciclo do carbono, uma vez que o CO<sub>2</sub> emitido na sua queima é reabsorvido pelas plantas no processo da fotossíntese, e a inexistência do enxofre em sua composição, contribuindo para a redução de chuvas ácidas, que são ocasionadas por compostos SO<sub>x</sub> formados a partir da queima de combustíveis fósseis (MOTA *et al.*, 2011).

Essa mudança na rota de produção de combustíveis oriundos de recursos renováveis (biodiesel) obteve mais força no Brasil, quando o Governo Federal aprovou a Lei nº11097 de 13 de janeiro de 2005 determinando a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem mínima de biodiesel ao diesel comercializado no território nacional.

De acordo com as especificações da ASTM (American Society for Testing and Materials, Associação Internacional de Regulamentos de Qualidade nos EUA) o biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de substâncias renováveis, tais como óleos vegetais ou gorduras animais, atendendo a especificações adequadas ao uso como combustíveis em motores de ignição por compressão.

A soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil, com participação equivalente a 71,6% do total. A segunda matéria-prima no ranking de produção das usinas brasileiras é a gordura animal (16,8% do total) (ANP, 2018), embora que, em 2017, outros materiais graxos tenham apresentado crescimento significativo na produção do biodiesel, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Anuário da Agência Nacional do Petróleo, 2018.

O biodiesel se destaca por apresentar características físicas e químicas que tornam sua aplicação ideal em motores de combustão interna, tornando-se um excelente substituto para os combustíveis automotivos tradicionais. Ele não é inflamável, nem tóxico e oferece uma segurança de armazenamento muito superior aos tradicionais, devido ao seu alto ponto de combustão. Dentre os pontos favoráveis apresentados pelo biodiesel estão: o aumento da vida útil dos motores e a redução na necessidade de manutenção, tendo maior capacidade de lubrificação, e a baixa emissão de poluentes.

Além disso, embora seja verdade que o seu valor calorífico é um pouco inferior ao do diesel convencional, não há diminuição significativa na eficiência dos motores.

O biodiesel está evoluindo para ser um dos biocombustíveis mais empregados para a substituição parcial do combustível à base de petróleo, especialmente nos últimos anos, provocando um significativo aumento da quantidade de glicerol no mercado mundial. Apesar da possibilidade de purificação desse subproduto para reuso, se uma quantidade elevada dessa matéria prima for purificada e reinserida novamente no mercado, seu valor comercial sofrerá uma desvalorização e perderá boa parte de seu potencial para contribuir economicamente e viabilizar a produção do biodiesel. Dessa forma, esse cenário de reuso pode desestabilizar o mercado da glicerina. Portanto, uma rota mais viável seria a busca por aplicações agregando valor ao glicerol (QUINTELLA *et al.*, 2009).

## 2.2 Glicerol

O glicerol é uma valiosa substância química descoberta em 1779 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele. Durante o processo da saponificação do azeite de oliva, Scheele pode observar a presença de uma substância que foi identificada como “o doce princípio das gorduras” por estar presente em diferentes óleos e gorduras naturais (PAGLIARO *et al.*, 2008).

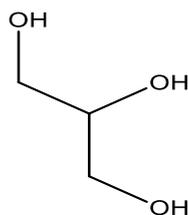
Todo o glicerol produzido no mundo, até 1949, era proveniente da indústria de sabão, podendo ser obtido tanto por via química quanto por via fermentativa. Usualmente, o glicerol era produzido a partir da saponificação de óleos, gorduras ou sebos, utilizando lixívias alcalinas, sendo obtido como subproduto na fabricação de sabão. Porém, esse processo foi sofrendo uma redução a nível industrial devido à substituição de sabões por detergentes (REHM, 1988; LOPES; MUNILLA, 1999; WANG *et al.*, 2001; AGARWAL, 1990). Outra forma de obter esse produto pode ser por meio de derivados de petróleo, porém devido à formação de produtos prejudiciais ao meio ambiente, essa rota entrou em desuso (REHM, 1988; HESTER, 2000). O glicerol também pode ser extraído de diferentes espécies, incluindo protistas, seres unicelulares heterótrofos, e mamíferos (BRISSON *et al.*, 2001), entretanto, é difícil ser encontrado em sua forma “livre” nesses organismos, porque geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado a ácidos graxos (oléico, palmítico e esteárico) (MORRISON, 1994).

### 2.3 Propriedades Físicas e Químicas do Glicerol

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a nomenclatura utilizada para o glicerol é 1,2,3 propanotriol, e também pode apresentar nomes comerciais tais como: 1,2,3-tri-hidroxipropano, gliceritol, e glicil álcool (RAHMAT *et al.*, 2009). O termo glicerol se aplica somente ao composto *in natura*, enquanto o termo glicerina se emprega aos produtos comerciais purificados que contém normalmente quantidades acima 95% do glicerol (FELIZARDO *et al.*, 2003).

Para Ayoub *et al.*, (2012) uma molécula de glicerol possui três grupos hidroxilas, como apresentado na Figura 5, que são responsáveis pela sua elevada solubilidade em água e sua natureza higroscópica. Logo, se apresenta como uma substância polivalente.

Figura 5 - Estrutura química do glicerol



Fonte: Autoria própria.

Entre as características físico-químicas do glicerol, é possível destacar as seguintes propriedades: líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, miscível em água, solúvel em alcoóis (de cadeia curta) e pouco solúvel em éter, acetato de etila, dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (LÓPES; MUNILLA, 1999). Em relação à periculosidade, 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). A substância em seu estado puro, em condições normais de temperatura e pressão, apresenta alta estabilidade de armazenamento adequado a produtos químicos. Possui baixa toxicidade e não apresenta impactos ambientais conhecidos (PAGLIARO, 2008). As propriedades físico-químicas da glicerina são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas da glicerina comercial

Propriedades	Valores
Fórmula Química	$C_3H_8O_3$
Peso Molecular	92,09 g/mol
Estado	Líquido
Cor	Incolor
Densidade (25 °C)	1,262 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	17,9 °C
Ponto de Ebulição	290 °C

Fonte: PERRY, 1997.

## 2.4 Aplicações do Glicerol

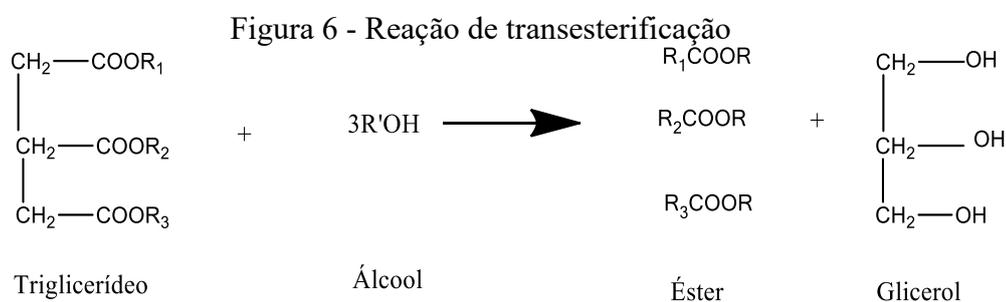
A aplicação do glicerol na indústria de alimentos é bastante versátil, podendo ser utilizado como agente umectante, espessante, adoçante, solvente, retardador de cristalização do açúcar e emulsificante (ésteres de glicerol). Na indústria farmacêutica, o glicerol é amplamente utilizado na composição de cremes dentais, cremes hidratantes e loções, conferindo ao produto final um aspecto viscoso e brilhoso (PINTO, 2009). O glicerol também pode ser utilizado na produção de explosivos, polímeros e tecidos. A presença dos grupos funcionais (três grupos hidroxila) apropria o composto como bastante atraente para a indústria química, sendo assim considerado um recurso valioso para obter outros produtos com alto valor agregado (AYOUB; ABDULLAH, 2012). Ainda de acordo com Pinto et al., (2016), os derivados do glicerol são aplicações promissoras na indústria automotiva. Éteres e acetais de glicerol foram identificados com um grande potencial na utilização aditivos para combustíveis.

## 2.5 Rota de obtenção do glicerol

### 2.5.1 Transesterificação

A reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol é o principal processo de produção do biodiesel, que é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos. Em decorrência dessa reação se forma o glicerol como subproduto. O aumento na produção de combustíveis renováveis resulta em um impacto negativo no mercado global

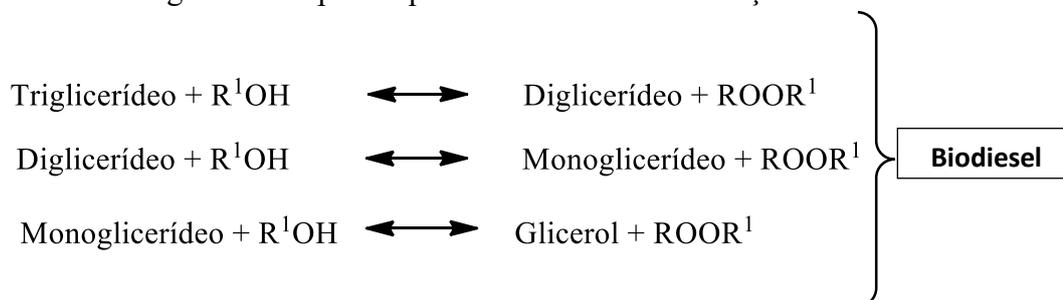
do glicerol, devido a quantidade elevada ofertada. Sendo assim, surge a necessidade de usos alternativos para esse, tornando o mercado mundial do biodiesel cada vez mais competitivo (QUISPE *et al.*, 2013). Essa reação ocorre conforme está apresentado na Figura 6, quando estequiometricamente balanceada necessita de uma razão molar álcool : triglicerídeo de 3:1 (MEHER; NAIK, 2006; KARMEE; CHADHA, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007). Como a reação apresenta um caráter reversível, o álcool é adicionado em excesso, contribuindo tanto para o aumento do rendimento do éster como também para facilitar a separação do glicerol formado (GERIS, 2007). A maioria das reações são realizadas via catálise básica utilizando com o catalisador os hidróxidos de sódio ou potássio (NaOH ou KOH) (FERRARI *et al.*, 2005).



Fonte: Adaptado de GERIS *et al.*, 2007.

A reação de transesterificação consiste de três reações consecutivas e reversíveis como descrita na Figura 7, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos constituem os produtos intermediários (KARMEE; CHADHA, 2005; MARCHETTI *et al.*, 2007; DEMIRBAS, 2005; VICENTE *et al.*, 2004; FUKUDA *et al.*, 2001).

Figura 7 - Etapas do processo de transesterificação



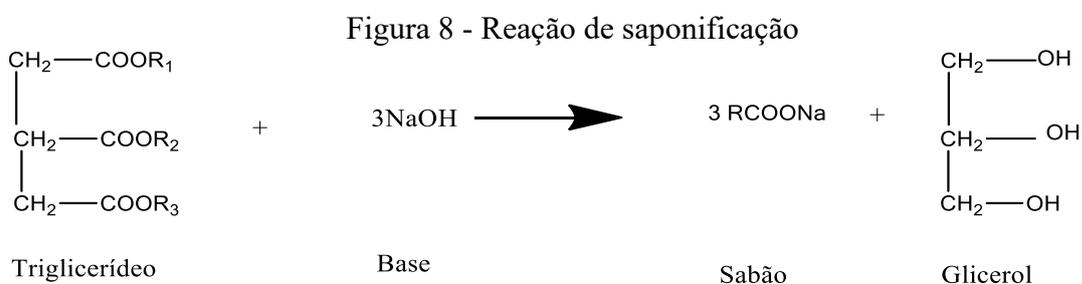
Fonte: adaptada FERREIRA, 2009.

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 glicerol, impregnada dos excessos utilizados de álcool, água e

impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é composta de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado (PARENTE, 2003).

### 2.5.2 Saponificação

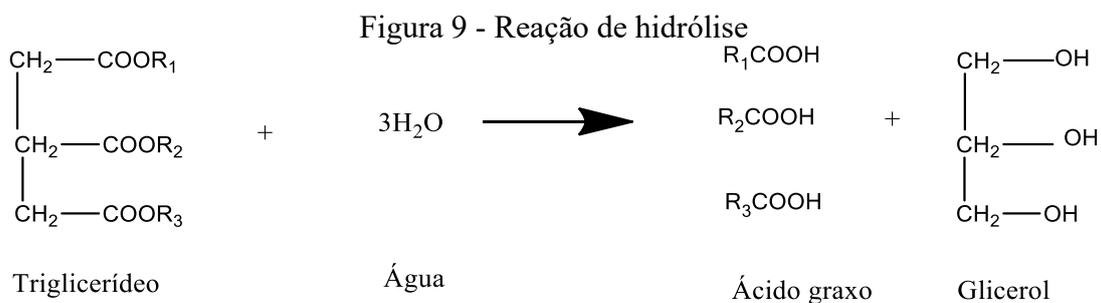
No processo de saponificação como demonstrado na Figura 8, em decorrência da quebra alcalina da ligação do éster são formados glicerol e sais de ácido graxo (sabão) do metal alcalino. Para essa reação, três moléculas de sal de ácido graxo são formadas e, como consequência da quebra da estrutura molecular do triglicerídeo, uma molécula de glicerol se forma. A reação ocorre espontaneamente (BONATO *et al.*, 1987).



Fonte: Adaptado de TAN *et al.*, 2013.

### 2.5.3 Hidrólise

A hidrólise é uma reação semelhante à de saponificação, entretanto para essa o óleo reage com a água para produzir um ácido graxo e glicerol. Após a reação, o meio reacional é constituído de uma fase leve, composta de ácidos graxos, e uma fase pesada, uma mistura de glicerol, água e impurezas (GREGG; GOODWIN, 2008), como mostra a Figura 9.



Fonte: Adaptado de TAN *et al.*, 2013.

A análise dessas reações mostra que na transesterificação, saponificação e na hidrólise, além do produto desejado para cada reação coexistirá uma mistura de glicerina e impurezas, tais como ácido graxo livre, água, álcool, catalisador, entre outros. O uso adequado de técnicas de purificação dos subprodutos pode conduzir a obtenção de glicerina de alta pureza.

## **2.6 Purificação do glicerol**

As impurezas que contaminam o glicerol podem ser: catalisador, álcool (etanol ou metanol), ácidos graxos, óleo residual, ésteres, água, sabões e sais, que conferem ao mesmo um baixo valor agregado (COSTA, 2010). No entanto, as impurezas provenientes de cada glicerol dependerão do tipo de matriz vegetal, do qual o óleo é proveniente. Logo, inicialmente se faz necessário uma análise dos compostos presentes no óleo utilizado como matéria prima (AVILA FILHO *et al.*, 2006).

Segundo Stamatelatos (2011), glicerol bruto pode ser purificado por diferentes métodos, tais como: destilação, filtração, tratamento químico (acidificação, neutralização e efeito “salting-out), adsorção (uso de carbono ativado), troca iônica (resina), extração, decantação e cristalização. A combinação de dois ou mais métodos durante o processo pode promover uma maior eficiência na remoção de impurezas. A rota mais utilizada para a purificação é a recuperação do álcool por destilação, seguida pela remoção de sal por resina de troca iônica e adsorção de colorantes usando carbono ativado.

### **2.6.1 Acidificação**

Na etapa de acidificação (hidrólise ácida), usa-se um ácido inorgânico forte para reagir com os sabões misturados na glicerina, transformando-os em ácidos graxos e sais. Por consequente, uma separação de fases é observada à temperatura ambiente, de modo que a glicerina se encontra na parte central do funil de separação, os ácidos graxos na parte superior e uma fase sólida no fundo (sais). Essa separação de fases auxilia a separar facilmente a glicerina dos demais constituintes (COSTENARO, 2009).

### 2.6.2 Precipitação de sais

O efeito “*salting-out*” é definido pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1997) como sendo a adição de eletrólitos particulares a uma fase aquosa a fim de aumentar o coeficiente de distribuição, também conhecido como coeficiente de partição de um soluto particular. A condição necessária é que o agente “*salting-out*” deve ser mais solúvel no solvente original que no soluto, fazendo com que o soluto precipite na solução (HASH; OKORAFOR, 2006). Devido à presença de sais inorgânicos que são levemente solúveis no glicerol, recorre-se a adição de um álcool de cadeia curta, e.g. álcool etílico, com o objetivo de que ocorram as ligações de pontes de hidrogênio entre os alcoóis e o glicerol, diluindo o glicerol no álcool, que consequentemente diminui a solubilidade dos sais levando a precipitação dos mesmos. Desta forma ocorre o efeito chamado “*salting-out*”.

### 2.6.3 Destilação

Dentre as técnicas de purificação, a destilação é o método mais comumente utilizado para purificação de glicerol bruto. Essa rota é geralmente realizada para remoção inicial de água (P.E = 100 °C) e alcoóis (P.E. (etanol) = 72 °C; P.E. (metanol) = 64 °C), seguida pela destilação do glicerol, tendo como base para a eficácia da separação seu ponto de ebulição mais levado (290 °C). É um método simples e eficiente para purificar o glicerol bruto com elevados teores de sais e matéria orgânica não-glicerol (MONG). No entanto, a destilação de glicerol bruto é um processo que necessita de um alto fornecimento de energia devido ao alto calor específico do glicerol (YONG *et al.*, 2001), tornando-se assim um processo de alto custo.

O produto final da destilação deve ser límpido e transparente, denominado “glicerina destilada”. O produto residual da destilação da glicerina loira pode ser denominado glicerina residual, que representa de 10 a 15% da glicerina loira inicial (CONSTENARO, 2009).

#### 2.6.4 Troca Iônica

A troca iônica vem sendo bastante utilizada por sua simplicidade nas operações e baixo consumo energético. Essa etapa é apropriada para o refino da glicerina obtida da hidrólise ou da transesterificação de triglicerídeos (GERVAJIO, 2005).

A utilização de resinas trocadoras de íons (poliácidos ou polibases) com alto peso molecular ocorre em virtude de serem insolúveis na maior parte de meios aquosos e não aquosos (NACHOD; SHUBERT, 1965). A purificação da glicerina utilizando resinas tem como objetivo principal a remoção de íons (sais), que em geral são realizadas por meio de combinações de resinas catiônicas (na forma de  $H^+$ ) e resinas aniônicas (na forma de  $OH^-$ ), para que os íons removidos sejam trocados por água ( $H^+OH^-$ ).

#### 2.6.5 Adsorção

Outro processo bastante utilizado na purificação de glicerina é a adsorção, que segundo Arroyo *et al.*, (2000), esse processo está relacionado a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nessa etapa é possível por meio dos adsorventes remover água residual, metanol, sal, e certos constituintes que causam o odor e a coloração da mesma.

Após a remoção das substâncias indesejáveis, a glicerina apresenta um alto teor de pureza e se torna uma matéria prima de alto valor agregado, em virtude da possibilidade de ser empregada em uma ampla variedade de produtos, como: cosméticos, fármacos, indústria têxtil, tintas, alimentos, entre outros. Contudo, seu uso depende do grau de pureza alcançado, que deve estar preferencialmente acima de 95%. (MOTA; PESTANA, 2011; FERREIRA, 2009).

Com base nos tipos de purificação do glicerol serão descritos alguns trabalhos da literatura, apresentados na Tabela 2:

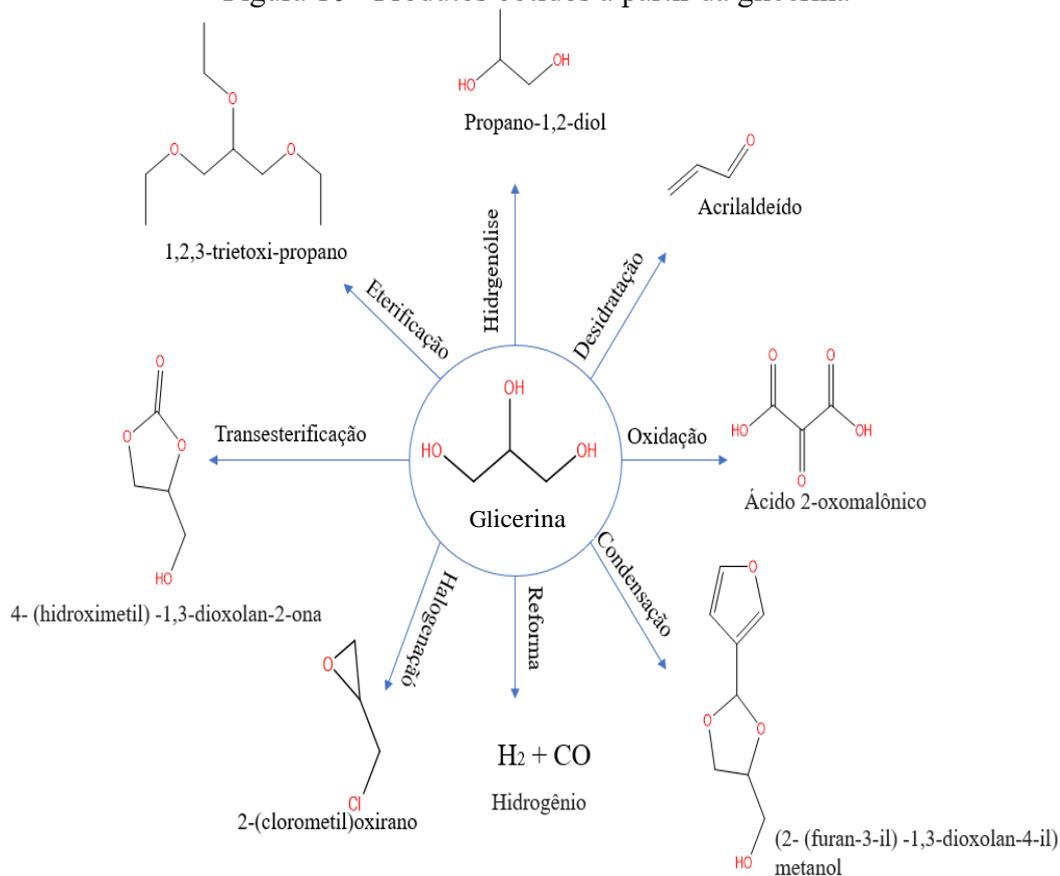
Tabela 2 - Métodos de purificação do glicerol

Método de Purificação	Grau de Pureza (%)	Trabalhos relevantes
Físico-químico e Filtração por membrana	93,7	CHOL <i>et al.</i> , 2018
	99,7	MAGHAMI <i>et al.</i> , 2018
	97,5	DHAHAI <i>et al.</i> , 2016
	< 94,0	XIAO <i>et al.</i> , 2013
Físico-químico, adsorção com carbono ativado, troca iônica	99,4	ISAHAK <i>et al.</i> , 2016
	97,5	FERREIRA, 2009
Adsorção (Carbono ativado)	93,0	HUNSOM.; AUTTHANIT, 2013
Extração, adsorção e destilação	99,2	CONTRERAS- ANDRADE <i>et al.</i> , 2015
Físico-químico	86,0	HÁJEK; FRANTIŠEK, 2010
	~93,3	KONGJAO <i>et al.</i> , 2010
Físico-químico e adsorção com carbono ativado	96,0	NANDA <i>et al.</i> , 2014

## 2.7 Síntese dos Éteres de Glicerol

Além das aplicações diretas da glicerina, também é possível por meio de reações químicas obter a formação de compostos com diversas aplicabilidades. A Figura 10 exemplifica algumas rotas de transformação dessa substância em produtos com valor agregado.

Figura 10 - Produtos obtidos a partir da glicerina



Fonte: adaptada KONG *et al.*, (2016).

Diante das buscas por rotas de transformação da glicerina, diversos trabalhos vêm ao longo dos anos sendo desenvolvidos, com o intuito de obter diferentes produtos a partir de diversas reações, como exposto abaixo na Tabela 3.

Tabela 3 – Rotas de transformação do glicerol

Reação	Aplicação do produto	Trabalhos relevantes
Hidrogenólise	Produção do polímero polipropileno	LI <i>et al.</i> , 2019 YANG <i>et al.</i> , 2018 CAI <i>et al.</i> , 2018

Continuação – Tabela 3

Reação	Aplicação do produto	Trabalhos relevantes
Condensação	Produção de acetais	SANDESH <i>et al.</i> , 2015
		TRIOFOI <i>et al.</i> , 2016
Desidratação	Síntese de metionina e indústria petrolífera	XIE <i>et al.</i> , 2019
		DING <i>et al.</i> , 2018
		TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN, 2017
Halogenação	Produção de cloridrinas	ESCRIBÀ <i>et al.</i> , 2009
		VITIELLO <i>et al.</i> , 2014
Esterificação	Produção de aditivos para combustíveis	LEMOS <i>et al.</i> , 2018
		PINTO <i>et al.</i> , 2016
		MALERO <i>et al.</i> , 2012
Oxidação	Produção de ácidos	KONG <i>et al.</i> , 2019
		SANTOS <i>et al.</i> , 2019
		CHAGAS <i>et al.</i> , 2019
Reforma	Produção de hidrogênio	PATCHARAVORACHOT <i>et al.</i> , 2019
		HUANG <i>et al.</i> , 2018
Transesterificação	Síntese de poliuretanos, produção de surfactantes e solvente polar	CALLISON <i>et al.</i> , 2018
		WANG <i>et al.</i> , 2019
		PARAMESWARAM <i>et al.</i> , 2018
		ROSCHAT <i>et al.</i> , 2018

Dentre as possíveis rotas, a via para produção de aditivos para combustíveis, por meio das reações de acetalização e eterificação, vem obtendo maior destaque. Os aditivos para combustíveis possuem grande potencial para a formulação das misturas do diesel com o biodiesel. De fato, busca-se diminuir as emissões de partículas, monóxido de carbono e aldeídos, reduzir a emissão de compostos de enxofre e NOx. Os aditivos podem atuar como melhoradores de fluxo a frio e redutor de viscosidade, para uso em biodiesel. Além disso, podem ser usados como impulsores de octanagem para a gasolina (RAHMAT *et al.*, 2010).

### 2.7.1 Reações de Eterificação

A eterificação é uma reação em que ocorre uma alquilação, ou seja, a substituição de um grupo por um grupo alquila (SOLOMONS, 2009). As rotas mais comuns de obtenção de éteres se dão por meio da síntese de Williamson e da eterificação com alcenos. Recentemente, vem sendo estudada a obtenção desses compostos oxigenados por meio de álcoois.

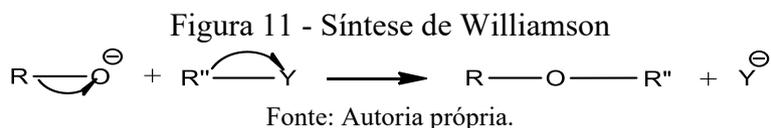
As reações de eterificação com o glicerol geram produtos aditivos típicos à base de glicerol. Basicamente, a reação ocorre quando um grupo hidroxila da molécula de glicerol é protonado na presença de calor ou catalisadores ácidos, o que faz com que a sua molécula esteja pronta para aceitar o elétron dos doadores. Os doadores podem ser isobutileno, ácido acético, acetona, anidrido acético, etanol e a própria glicerina (PINZI *et al.*, 2009).

Rahmat *et al.*, (2010) ressaltam a importância do estudo prévio das propriedades físicas dos aditivos de combustíveis obtidos a partir das reações de eterificação e acetilação, de forma que se possa determinar sua influência na solubilidade, bem como os efeitos provocados na pressão de vapor, no ponto de nuvem (CP), no ponto de fluidez e na viscosidade dos combustíveis.

#### 2.7.1.1 Síntese de Williamson

A síntese de Williamson é o método mais comum de obtenção de éteres (simétricos ou assimétricos). O método consiste na produção de um alcóxido seguido da reação com um agente alquilante.

A reação da síntese apresentada na Figura 11, se caracteriza pelo deslocamento de um íon haleto por íon alcóxido (obtendo um álcool ou um fenol), normalmente via substituição nucleofílica bimolecular (SN2). Em geral, os haletos de alquila primários e os tosilatos funcionam melhor que secundários e terciários, devido à possibilidade de competição com uma 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 (SN2) e ocorre preferencialmente a eliminação bimolecular (MUSGUEIRA, 2006).

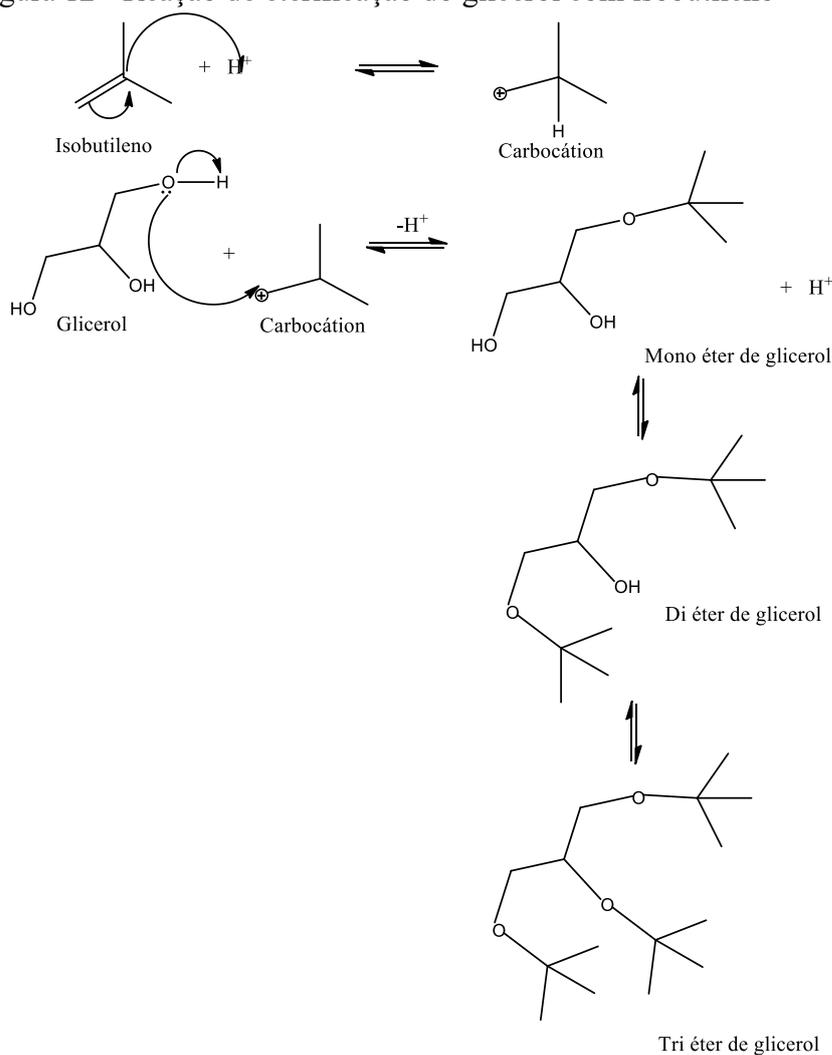


Em escala industrial essa reação é amplamente realizada para a obtenção de éteres alquil-arílicos e também pode ser utilizada para a preparação de éteres de glicerol (MARCH, 1992). A reação típica é conduzida a 50-100 °C e se completa em 1-8 horas. Muitas vezes, o desaparecimento completo das matérias-primas 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).

#### 2.7.1.2 Eterificação de Alcenos

O método mais estudado de eterificação do glicerol para obtenção de mono-, di- e tri alquil éteres de glicerina é a reação com alcenos catalisada por ácidos, como demonstrada na Figura 12. Os di- e tri alquil éteres são os mais adequados aditivos oxigenados para combustíveis de motores a diesel, pois provocam o aumento do número de cetano causando um efeito positivo sobre a qualidade final do combustível. (KLEPÁCOVA *et al.*, 2003).

Figura 12 - Reação de eterificação do glicerol com isobutileno



Fonte: adaptada MELERO *et al.*, (2008).

Para MELERO *et al.*, (2008) esses compostos podem ser preparados a partir da reação da glicerina com um alceno (isobutileno) em uma catálise ácida, utilizando sílicas sulfônicas mesoestruturadas, para qual se obtém éteres mono, di e tri substituídos (i.e., mono-terc-butilglicerina MTBG, di-terc-butilglicerina DTBG e tri-terc-butilglicerina TTBG). Os autores realizaram experimentos variando a temperatura entre 60 °C e 90 °C, em um reator de batelada, com controle de temperatura e pressão autógena por um período de 4 horas.

O estudo realizado por Frusteri e colaboradores, em 2012, avaliou a eterificação de glicerol com isobutileno utilizando os catalisadores Hyflon suportado em sílica (SSHC) e a resina Amberlyst 15®. Efeitos da temperatura variando entre 50 a 70 °C foram avaliados para os dois meios reacionais. O catalisador sintetizado SSHC apresentou uma conversão efetiva de glicerol em di e tri-éteres, com um rendimento

superior ao verificado quando a reação é catalisada pela Amberlyst 15®. Outro fator importante que se destaca é a estabilidade do catalisador SSHC que se mostrou mais estável e facilmente reutilizável. No ponto ótimo, uma reação conduzida à 70 °C usando razão molar de isobutileno : glicerol de 4 : 1, observou-se uma conversão do glicerol de 97,3%. Aplicou-se 7,5% em massa de catalisador para a reação realizada em 6 horas.

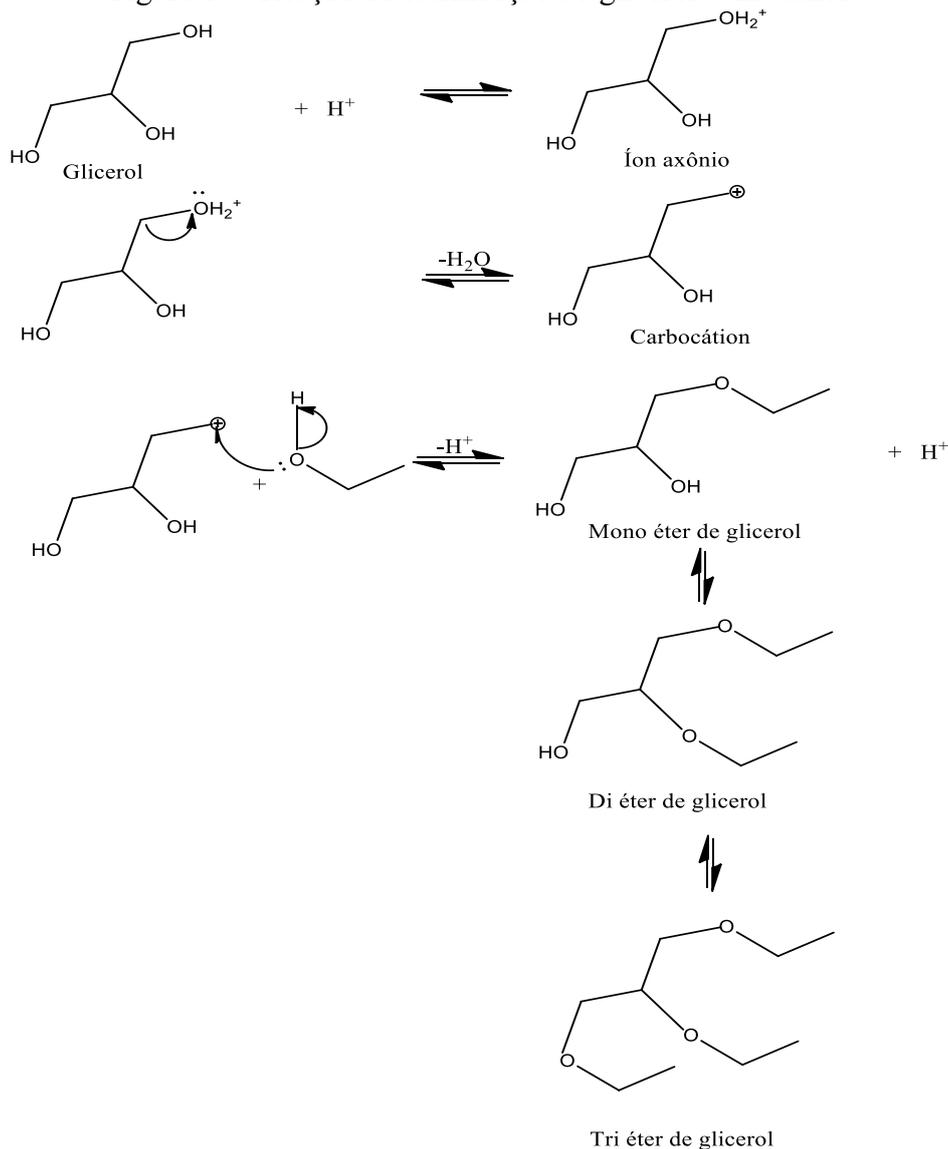
### 2.7.1.3 Eterificação de Alcoóis

A eterificação de glicerol com álcoois vem sendo recentemente mais estudada em virtude das suas condições reacionais serem mais favoráveis que as anteriores. A reação do glicerol com etanol é a mais estudada atualmente, pois o etanol é um álcool de cadeia menor possibilitando acoplar mais facilmente a molécula de glicerol. Mono-etilgliceróis (MEG), di-etilgliceróis (DEG) e tri-etilglicerol (TEG) são os produtos resultantes da eterificação do glicerol com etanol. Conforme a Figura 13, é possível observar o mecanismo reacional da produção dos éteres. O meio ácido reacional promovido pelo catalisador possibilita a formação do íon oxônio, seguido pela liberação de uma molécula de água. A formação do carbocátion, que sofrerá um ataque nucleofílico pelo par de elétrons livres do oxigênio presente no álcool, causa a liberação do íon H<sup>+</sup>, possibilitando a formação do éter e regenerando o catalisador.

As reações secundárias também devem ser consideradas. Destacam-se: (i) a auto-eterificação do etanol para produzir éter di-etílico (DEE) e a (ii) desidratação com glicerol para produzir acroleína, acetol, formaldeído, etc. As extensões das reações secundárias dependem fortemente das condições da reação, sendo especialmente favoráveis em altas temperaturas e com uso de catalisadores (MALERO *et al.*, 2012).

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

Figura 13 - Reação de eterificação do glicerol com etanol



Fonte: adaptada PARIENTE *et al.*, (2009).

Diversas pesquisas mostram que o controle das condições reacionais, tais como: razão molar, temperatura, eterificante / glicerol, quantidade de catalisador e tempo reacional, proporcionam a formação do monoéter, diéter ou triéter do glicerol (BEHR; OBENDORF, 2001; KARINEN; KRAUSE, 2006).

Segundo Klepáčová *et al.*, (2005), resinas comerciais (e.g., Amberlyst 15® e Amberlyst 35®) catalisam a reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. Os experimentos levaram a uma conversão de glicerol de 87,8% utilizando o catalisador Amberlyst 35® (mais ácido) e 68,4% quando foi utilizada a Amberlyst 15® (menos ácido). A maior conversão do glicerol foi obtida com excesso do reagente terc-butílico, para o qual se obteve uma formação em torno de 12,6% do éter di-terc-butilglicerina (DTGB), e o éter tri-terc-butilglicerina (TTGB) em média de 0,5%.

Já os experimentos realizados por Mendonça (2010) foram fundamentados na produção de éteres de glicerina usando os álcoois, ciclohexanol, isoamílico, benzílico, terc-butílico, metílico e isopropílico como eterificantes e catalisadores ácidos (e.g., Ácido p-tolueno sulfônico, resina de troca iônica Amberlyst 15® e catalisadores de nióbia e alumina modificados). Os ensaios foram realizados em reator a alta pressão e balão com sistema de refluxo. Os melhores resultados foram obtidos quando foi utilizada a resina Amberlyst 15® como catalisador com os álcoois benzílico e terc-butílico. Essa reação atingiu uma conversão da glicerina de 60,46%, na qual foram formados 65,68% de monoeterificado de glicerina. Com o álcool terc-butílico na presença do catalisador alumina modificada com cério se alcança uma conversão de 59,45% de glicerina em éteres de glicerina.

Em estudos realizados por Yuan *et al.*, (2011) foi proposto a eterificação de glicerol com etanol na presença de ácido tungstofosfórico (HPW) para a obtenção de éteres de glicerol. O catalisador HPW suportado por SiO<sub>2</sub> (Óxido de Silício) possui uma atividade inicial elevada (91% de conversão do glicerol com seletividade de 68% para o mono-etil-eter, 23% para o di-etil-éter e 9% de para o tri-etil-éteres, respectivamente). Essa conversão se processa a temperatura de 160 °C com duração de 20 horas. Entretanto, uma das desvantagens da reação foi a ocorrência de uma forte desativação por causa da lixiviação de sítios ativos.

Malero *et al.*, (2012) utilizaram a eterificação do glicerol derivado de biodiesel com etanol anidro para a produção de biocomponentes de combustível a gasolina ou diesel. O estudo se baseou no uso de sílicas mesoestruturadas funcionalizadas com ácido arensulfônico para produzir os éteres de etileno de glicerol. Para a faixa estudada, as condições para maximizar a conversão de glicerol e o rendimento em relação aos etil-gliceróis correspondem à temperatura de 200°C, razão molar etanol : glicerol = 15:1, e 19% (em peso) de catalisador. Sob estas condições de reação se obteve 74% de conversão de glicerol e 42% de rendimento em mono-etil-éteres em um tempo de 4 horas de reação, porém houve uma formação significativa de subprodutos.

Em 2014 Cannilla *et al.*, investigou-se a conversão de glicerol em éteres utilizando álcool terc-butílico em reator batelada acoplado à membrana de permeação seletiva. A utilização da membrana de permeação seletiva de água, de acordo com os autores, tinha como objetivo oferecer a possibilidade de deslocar o equilíbrio da reação para a formação de poli-éteres, pois a água formada durante a reação é removida de forma

contínua e seletiva do meio reacional pela recirculação da fase gasosa. Na reação de 27 horas conduzida à 80 °C, 7,5% de catalisador e razão molar álcool : glicerol de 8:1, utilizou-se o catalisador comercial Amberlyst 15®. A total conversão do glicerol pode ser alcançada, para a qual um rendimento em poli-éteres próximo de 70% foi atingido.

Ferreira, (2014) estudou a reação de eterificação utilizando o álcool 2-etil hexanol como agente eterificante. A temperatura do sistema reacional variou de 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. Estes parâmetros de reação foram ajustados para um reator PARR. Os experimentos realizados sob pressão autógena e a pressão de 190 bar avaliaram os catalisadores Amberlyst 15® e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os melhores resultados de conversão foram obtidos utilizando a Amberlyst 15® como catalisador, a uma pressão autógena.

Em 2016, Pinto e colaboradores avaliaram o desempenho dos catalisadores zeólitas beta, ZSM5, K-10 (argila Montmorillonita) e Amberlyst 15® para a reação de eterificação do glicerol com etanol em reator batelada. O tempo de reação foi de 4 e 8 horas, a relação molar de etanol/glicerol foi de 3/1 e 6/1, a temperatura e a quantidade de sítios ácidos foram mantidas fixas em todas as reações, temperatura de 180 °C e 1.5 mmol de sítios ácidos. Entre os catalisadores pesquisados a Amberlyst 15® apresentou uma conversão de 96% da glicerina e uma elevada formação dos produtos di e tri-substituídos em experimentos realizados por 4 horas e razão molar de etanol/glicerol de 3/1. O bom desempenho do catalisador foi atribuído a sua elevada acidez. A zeólita beta também apresentou alta conversão de glicerol alcançando 92% em uma mesma razão molar, porém para 8 horas de reação. Já a K-10 e a zeólita ZSM5 apresentaram baixas conversões, inferiores a 70 %.

Lemos *et al.*, (2018) examinaram a eterificação do glicerol com etanol utilizando como catalisador Amberlyst 15®, em reator pressurizado de leito fixo. O trabalho foi realizado a partir de um planejamento fatorial para avaliar a conversão e o rendimento de glicerol. O plano fatorial elaborado abrangeu faixas de temperatura entre 180–250 ° C, relação molar etanol / glicerol em um intervalo de 4–20:1 e quantidade de catalisador 0-0,80 g. Os níveis ótimos dos parâmetros no rendimento de éteres foram observados a temperatura de 238 °C, relação molar de etanol : glicerol (16:1) e quantidade de catalisador 0,61 g. A verificação experimental das condições ótimas previstas para a produção de éteres apresentou uma resposta de 56%.

#### 2.7.1.4 *Catálise*

A catálise é o processo que tem como foco aumentar a velocidade da reação e alterar o caminho dela fazendo com que seja necessária uma menor energia de ativação para que ocorra. Ela pode ser dividida em dois tipos: heterogênea e homogênea. A primeira corresponde ao tipo de reação na qual os reagentes e o catalisador formam um sistema monofásico ou homogêneo, já a segunda corresponde ao tipo de reação na qual os reagentes e o catalisador formam um sistema polifásico ou heterogêneo.

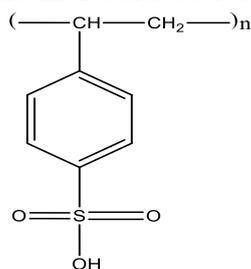
Os catalisadores são substâncias capazes de promover a melhoria no andamento das transformações químicas. Eles são substâncias que afetam a velocidade de uma reação, porém saem inalterados do processo. O catalisador geralmente muda a velocidade de reação por meio de uma diferente rota molecular (mecanismo) (FOGLER, 2009).

Dentre os tipos de catalisadores, o mais utilizado é constituído por duas fases: o suporte e o material ativo, que é obtido por impregnação, precipitação ou por deposição sobre o suporte. Em geral, o suporte não é uma fase ativa, mas que serve para aumentar a área superficial e dispersar a fase ativa. A fase ativa pode ser um metal ou óxido, que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química (SCHMAL, 2011). É necessário que os suportes apresentem propriedades constantes e estáveis, bem como sejam resistentes a ataques de ácidos e a modificações de temperatura. De modo geral, são utilizados os suportes comerciais, tanto naturais como fabricados, pois têm características bem definidas (SILVA, 2014).

Algumas reações necessitam da presença do catalisador tanto para diminuir sua energia de ativação, favorecendo sua velocidade, quanto para viabilizar a reação. No caso específico das reações de eterificação, a presença de um catalisador ácido é requerida para que possibilite o início da reação, como apresentado nas Figuras 12 e 13.

Dentre os catalisadores existentes, pode-se destacar a Amberlyst 15® que é uma resina de troca iônica fortemente ácida, macroreticular (HARMER; SUN, 2001). A propriedade catalítica dessas resinas é originada dos grupos sulfônicos ligados a matriz de estireno e copolímero de divinilbenzeno, como mostra a Figura 14 (BORTNICK, 1962).

Figura 14 - Estrutura molecular da resina Amberlyst 15®



### 2.7.2 Utilização de Éteres provenientes de glicerol como combustíveis e aditivos

O glicerol apresenta cerca de 52% de oxigênio em peso, sendo uma excelente matéria-prima para o desenvolvimento de moléculas oxigenadas para adição na gasolina. A molécula em si apresenta um forte caráter polar, não solúvel em hidrocarbonetos e com elevado ponto de ebulição (MOTA *et al* 2010), mas não é recomendável a adição direta de glicerol em combustíveis devido suas propriedades higroscópicas. Por essa razão, ele deve ser substituído por seus derivados com melhores afinidades aos combustíveis. Por conseguinte, os éteres de glicerol apresentam um elevado potencial de utilização como aditivos em gasolina, diesel e diesel misturado ao biodiesel (HUNT *et al.*, 1998). O estudo realizado por Nouredini, 2001, comprova a solubilidade desses aditivos é compatível com o diesel e biodiesel.

De acordo com Silva (2009), com relação à aplicação desses compostos oxigenados, a literatura relata que os éteres de glicerol podem ser usados como aditivos químicos. O estudo realizado por Gupta & Kumar, (2012) avaliou o uso de glicerol como fonte de energia, observando o comportamento dos éteres terciários de glicerol como aditivos, para diesel por meio de suas propriedades de mistura, alto número de cetano e alto teor de oxigênio que poderiam impedir a combustão incompleta do combustível, e diminuir a emissão de NOx.

### 2.7.3 Processo de purificação de produtos

Nas reações de esterificação não ocorrem apenas a formação dos produtos desejados, que são os éteres de glicerol, também ocorre em paralelo a formação de outros compostos, como: água, acroleína, aldeídos, poligliceróis, entre outros. A formação desses outros produtos pode interferir na performance do produto quando aplicado

diretamente ao combustível. Um alto grau de pureza pode ser atingido pela utilização de técnicas removam os resíduos secundários da reação dos produtos desejados. Uma adequada purificação pode ser obtida por meio de operações unitárias, utilizando a Extração Líquido-Líquido.

### 2.7.3.1 *Extração Líquido-Líquido*

No processo de Extração Líquido-Líquido (ELL) ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficácia da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases, do número de extrações, da elevada diferença de densidade em relação ao diluente, pois isso facilitará a separação das fases, da elevada constante de equilíbrio (K) do soluto entre as fases extrato e refinado e da diferença de volatilidade.

A presença de moléculas de água solvatante aumenta a similaridade entre o solvente iônico e o soluto. Contrariamente, muitos solventes orgânicos apresentam caráter covalente, tendo uma constante dielétrica baixa. Os dois pré-requisitos necessários para isso são: neutralização da carga e a troca das moléculas da água solvatante por ligantes do tipo covalente (SANTANA, 2008).

De acordo com Wei *et al.*, (2016), a ELL vem sendo utilizada amplamente porque possui aplicações bastante versáteis, tais como: remoção ou recuperação de metais pesados das indústrias de águas residuais, farmacêuticas e hidrometalúrgicas, e separações bioquímicas. Esta técnica é considerada a melhor dentre os outros processos convencionais de purificação devido à simplicidade de operação, alta eficiência e propriedade de carregamento.

Por outro lado, os produtos com alta afinidade pela água são parcialmente extraídos pelo solvente orgânico, resultando em perda do analito. Além disso, as impurezas do solvente são concentradas junto com a amostra, implicando na necessidade de uso de solventes ultrapuros. Esses fatores aliados à possibilidade de ocorrência de formação de emulsões, o que resulta em grande consumo de tempo, são as principais desvantagens do processo. (QUEIROZ *et al.*, 2001).

### 3 METODOLOGIAS

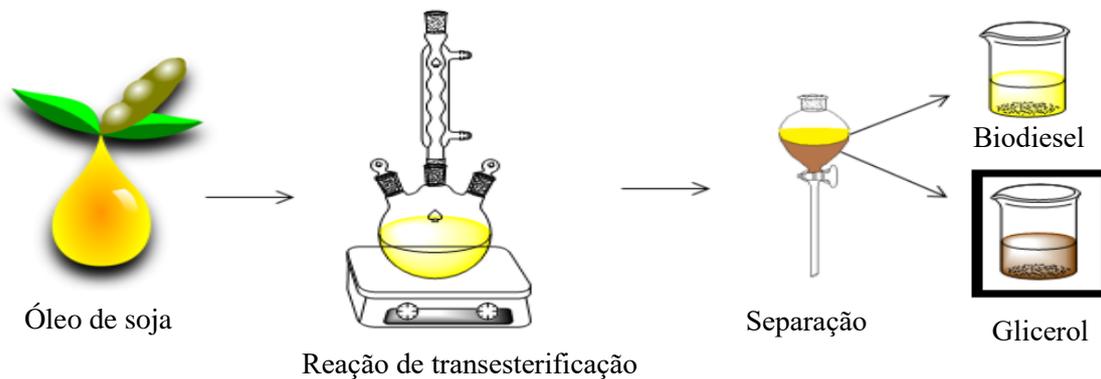
#### 3.1 Materiais

O glicerol bruto utilizado na purificação foi obtido a partir das reações de transesterificação de óleo de soja da marca Soya. Todos os reagentes utilizados nos procedimentos de caracterização e síntese foram de grau analítico. Álcool metílico (Synth, 99%); álcool etílico (Dinâmica, 96% e Química Moderna, 99%); ácido fosfórico (Vetec, 85%); ácido sulfúrico (Vetec, 95-99%); ácido clorídrico (Vetec, 37%); azul de bromotimol (Aldrich, 95%) amberlite IRA 410 (resina aniônica) (Vetec); amberlite IRA 120 (resina catiônica) (Vetec); carbono ativado (Dinâmica); etilenoglicol (Synth, 99%); hidróxido de potássio (Dinâmica, 85%); periodato de sódio anidro (Dinâmica, 99%); álcool isoamílico (Neon, 99%); álcool isopropílico (Synth, 99%); álcool 2-etil hexanol (Sigma- Aldrich, 99%); amberlyst 15® Hidrogen form (Sigma-aldich); 1,4-butanodiol (Sigma Aldrich); glicerina comercial (Vetec, 99%); Hexano (Neon, 100%). Todos os produtos químicos foram utilizados na forma recebida, sem nenhum processo de purificação ou alteração de suas características originais. Glicerina purificada (98,99%).

#### 3.2 Preparação do Biodiesel

Para a obtenção do glicerol, foram realizadas 15 bateladas de produção de biodiesel via transesterificação, utilizando cerca de 600g de óleo de soja (Soya), em cada batelada. A reação ocorreu através de uma catálise básica, utilizando como catalisador, o hidróxido de potássio (Dinâmica, 85%) e o álcool metílico (Synth, 99 %) como reagente. A reação foi sintetizada para uma razão molar de 6 : 1 (metanol : triglicerídeo) sob refluxo, com agitação constante e temperatura controlada em  $60 \pm 2$  °C durante 60 minutos (SANLI; CANACKI, 2008). Após a transesterificação, a mistura permaneceu em repouso por 24 horas em um funil de separação de 1000 mL, como descrito na Figura 15. A fase do glicerol foi separada da fase de ésteres e “lavada” com água destilada até a água da lavagem apresentar pH 7,0.

Figura 15: Síntese do biodiesel

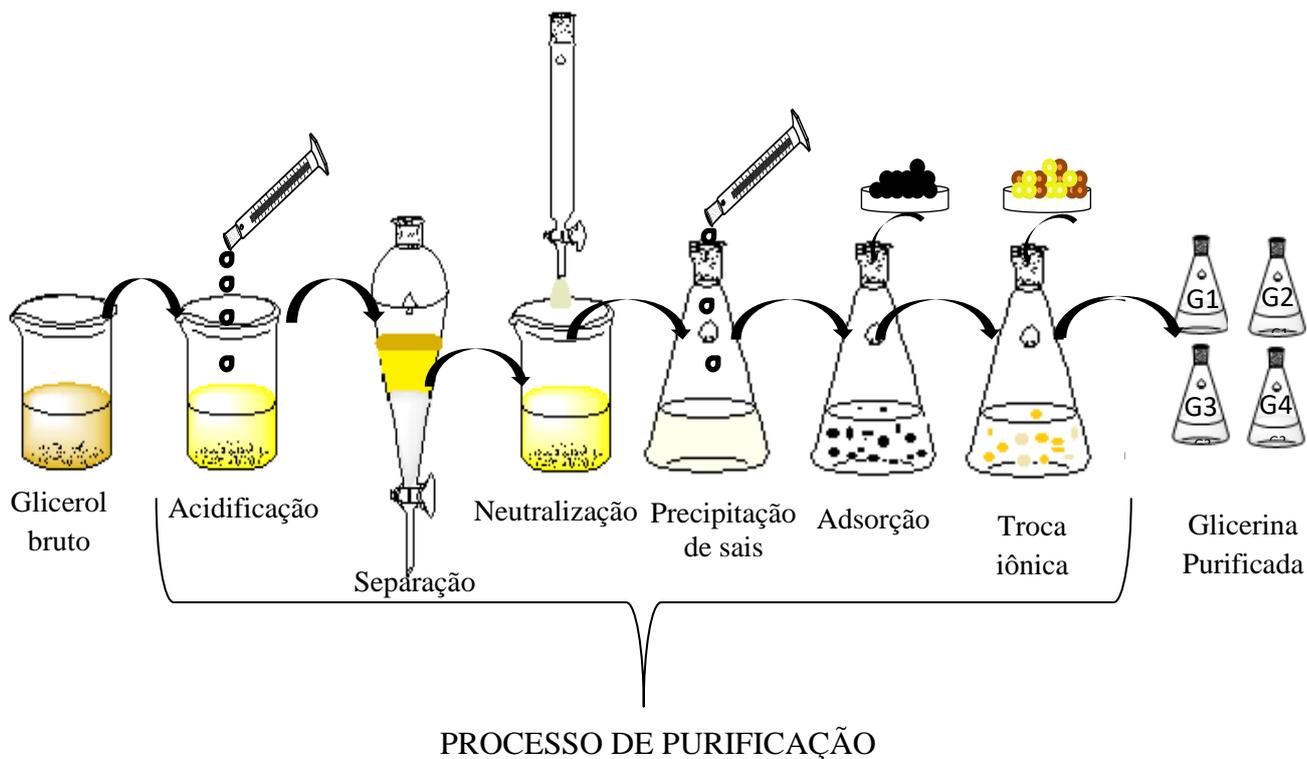


Fonte: Autoria própria

### 3.3 Procedimento experimental (Processo de purificação)

O processo de purificação foi realizado para diferentes condições, visando à escolha da melhor condição do processo de purificação. Os produtos finais purificados foram definidos como: G1, G2, G3 e G4. O processo foi realizado conforme está apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Fluxograma geral



Fonte: autoria própria

### 3.3.1 Acidificação

Essa etapa foi realizada utilizando duas soluções ácidas diferentes, a primeira uma solução de ácido sulfúrico, e a segunda uma solução de ácido fosfórico, ambas apresentando a mesma concentração, 4 molar. Inicialmente, quatro béckers foram identificados e rotulados. Verteu-se uma alíquota de 100 g de glicerol bruto em cada um dos béckers previamente identificados. Em seguida, sob agitação constante, a primeira solução ácida, ácido sulfúrico 4M, foi gotejada vagorosamente nos béckers G1 e G2, e a segunda solução vertida em G3 e G4. As soluções ácidas foram adicionadas em quantidade suficiente para obter uma solução de pH=1 na mistura resultante. Esse procedimento está de acordo com os estudos realizados por Nanda *et al.*, (2014), no qual relatam que sob condições fortemente ácidas, o ácido neutraliza quase todas as espécies de álcali presentes no glicerol bruto resultando num resíduo sólido (sal) precipitado no fundo do bécker, como desmostrado nas equações 01 e 02. Além disso, os ácidos reagem com o sabão para formar ácidos graxos livres na fase superior possibilitando assim uma melhor separação do glicerol, como ilustra a Figura 17. Posteriormente, as amostras foram transferidas para funis de separação, ficando em repouso por 24 horas para que as fases fossem separadas.

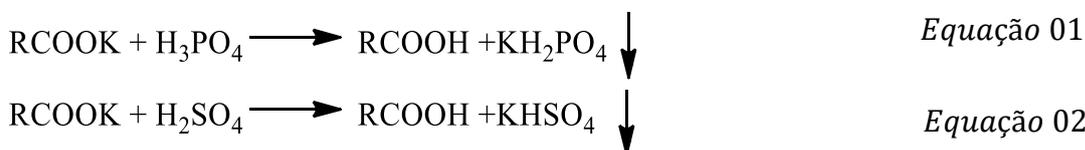
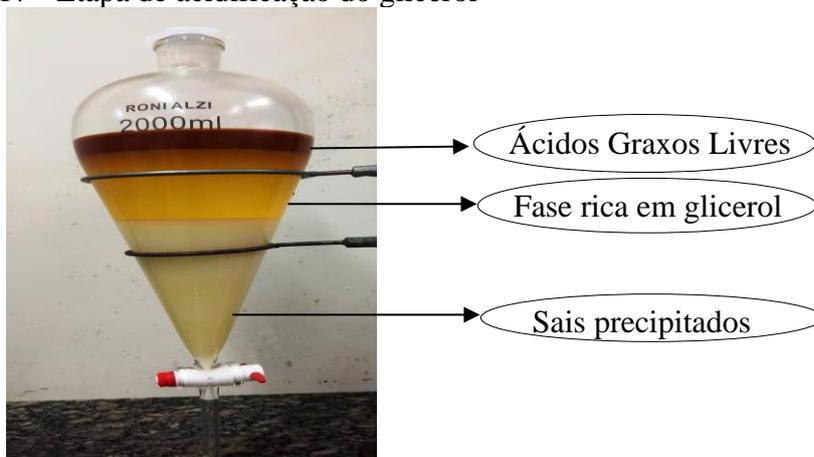


Figura 17 - Etapa de acidificação do glicerol



Fonte: Autoria própria.

A acidificação realizada pela solução de ácido fosfórico apresenta vantagens em relação a acidificada pela solução de ácido sulfúrico, dentre essas, ressalta-se a baixa solubilidade dos sais de fosfato na fase glicerol que facilita sua separação e posteriormente remoção. Outro fator importante é que os sais de fosfato são biodegradáveis, possibilitando assim o seu descarte, diferentemente dos sais dos sais de enxofre que não são biodegradáveis, gerando assim um resíduo.

### ***3.3.2 Neutralização***

Após a separação, a fase central rica em glicerol foi coletada e acondicionada em erlenmeyers previamente identificados. Posteriormente, por meio de adição de solução de hidróxido de sódio 6N, as amostras foram neutralizadas até a obtenção do pH entre 7,0-7,5.

### ***3.3.3 Precipitação de sais***

Após a etapa de neutralização, álcool etílico nas proporções mássicas 1:1 e 2:1 (álcool etílico/glicerol) foi adicionado às amostras alternando as concentrações a cada adição. Considerando a massa de glicerol pesada inicialmente, para G1e G3 foram adicionados 100g de álcool etílico e para G2 e G4 200g de álcool etílico. Em seguida, as soluções alcólicas foram submetidas a temperaturas próximas ao ponto de congelamento da água. O processo de resfriamento visa acelerar a precipitação dos sais formados. Após 24 horas, os sais precipitados foram removidos por filtração.

### ***3.3.4 Adsorção***

Uma alíquota de carbono ativado em pó foi adicionada às soluções alcólicas de glicerol, provenientes da etapa anterior, para remoção de cor e impurezas. Para as soluções G1e G3 se adicionou 2,0 g de carvão ativado e 3,0 g para G2 e G4. Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante, pelo período de 1,5 horas para G1 e G3 e, para os outros dois, pelo período de 3 horas, para que assim pode-se ser observada a capacidade de adsorção considerando um tempo maior. Em seguida, o carbono ativado foi removido por filtração.

### 3.3.5 *Evaporação*

A remoção do álcool etílico, que foi adicionado para precipitação dos sais, e de traços de água provenientes de etapas anteriores, foi processada por evaporação à pressão reduzida. Esse processo foi realizado por meio de um Rotavapor da BUCHI, modelo R-215. Considerando as temperaturas de ebulição da água (p.e.=100 °C) e etanol (p.e.=78°C) foram estabelecidas as seguintes condições de evaporação: temperatura de 100 °C, rotação 100 rpm, sob vácuo, por um período de 1 hora.

### 3.3.6 *Troca iônica*

Inicialmente foi definido que a resina de troca iônica utilizada seria mistura de resinas catiônica e aniônica, em virtude da presença tanto de cátions quanto de ânions no glicerol. Após essa definição, foi estabelecido que aos gliceróis G1 e G3 seria adicionada uma mistura na proporção de 50% catiônica: 50% aniônica e para G2 e G4 uma proporção de 40% catiônica: 60% aniônica, considerando a massa total de resina referente à 5% da massa inicial de glicerol.

Para a ativação das resinas foram utilizadas soluções de NaOH 4%, para a resina aniônica e de HCl 5%, na catiônica, para um volume de 100 mL por 1 hora (FERREIRA, 2009). Após a ativação as resinas foram filtradas e misturadas de acordo com as proporções pré-definidas. Uma solução aquosa foi preparada a partir do glicerol obtido na etapa anterior, adicionando água deionizada na proporção de 50% v/v. Em seguida as resinas misturadas foram colocadas em béckeres previamente identificados e adicionada a solução de glicerol preparada anteriormente. Logo após, foi estabelecido os tempos de contato dos ensaios, as amostras G1 e G3 ficariam sob agitação por 2 horas e para G2 e G4 sob agitação por 4 horas. A variação dos tempos de contato objetiva averiguar se a eficiência da troca iônica é afetada por um acréscimo no tempo.

A Tabela 4 apresenta de forma resumida as variações das condições de purificação do glicerol bruto.

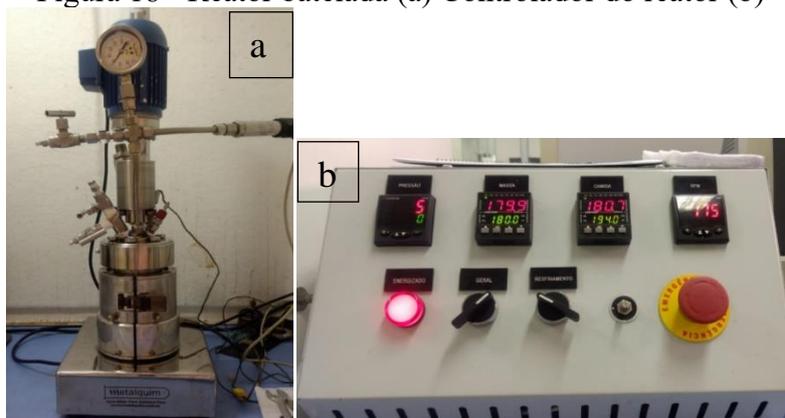
Tabela 4 - Variação das condições de purificação

	Acidificação solução ácida (4M)	Precipitação de sais Etanol:glicerol (massa)	Adsorção (g) carbone ativado	Troca iônica catiônica:aniônica (resinas)
G1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1	2,0 (1,5 h)	50:50 (2 h)
G2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2:1	3,0 (3 h)	40:60 (4 h)
G3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	2,0 (1,5 h)	50:50 (2 h)
G4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2:1	3,0 (3 h)	40:60 (4 h)

### 3.4 Procedimento experimental (Reação de eterificação)

As reações foram realizadas no aparato experimental, apresentado na Figura 18a, que consiste em um sistema composto de um reator (Metalquim), tipo batelada, em aço inoxidável, com agitação mecânica, e possui um volume útil total interno de 500 mL. Ao reator foi acoplado, um sistema de controle (Figura 18b) de temperatura interna e jaqueta e também um controle de pressão interna do sistema.

Figura 18 - Reator batelada (a) Controlador do reator (b)



#### 3.4.1 Testes preliminares

Ensaio realizado inicialmente, utilizando a glicerina (99%, Vetec), definiram os parâmetros de reação, que seriam posteriormente fixados, para que por meio desses testes preliminares pudesse ser realizado um estudo comparativo da eficiência na obtenção dos éteres produzidos com glicerina previamente purificada. Após a aquisição desses dados experimentais, as reações de eterificação da glicerina purificada no laboratório foram processadas. A massa inicial dos reagentes, foi estipulada em 50 g, considerando uma relação molar 1:3 (glicerina:álcool), adicionando sobre esta a carga de

catalisador 0,5g (1% da massa inicial dos reagentes). O catalisador foi previamente ativado por tratamento térmico em estufa (Quimis) aquecida a uma temperatura de 110° C por 60 minutos e utilizado imediatamente.

#### *3.4.1.1 Estudo da influência da temperatura*

Inicialmente foram realizados ensaios com o objetivo de definir a temperatura ideal para a realização das reações. Para tanto, apenas as temperaturas reacionais do sistema foram variadas 80°C até 180°C, com um incremento de 20 °C, fixando os demais parâmetros da seguinte forma: a carga de catalisador 0,5 g (1% em massa em relação à mistura álcool/glicerina), a razão molar 1/3 glicerina PA/álcool e o tempo reacional 6 horas. Dessa forma foi possível obter a temperatura ideal para uma maior conversão de glicerina. O álcool utilizado para esse estudo foi o etanol, pois ele apresenta uma menor cadeia, que viabiliza assim a ocorrência da reação mais facilmente e maior segurança quando comparado ao metanol, pois esse quando submetido a elevadas temperaturas é suscetível a riscos de explosão.

#### *3.4.1.2 Estudo da influência do agente eterificante (álcool)*

Com o objetivo de determinar a influência do agente eterificante na reação, o álcool, realizou-se um estudo específico utilizando quatro tipos de álcoois, como segue: etanol, isopropanol, 3-metil butanol e 2-etil hexanol. Os parâmetros reacionais, previamente definidos em ensaios descritos no item 3.4.1.1, foram mantidos neste experimento.

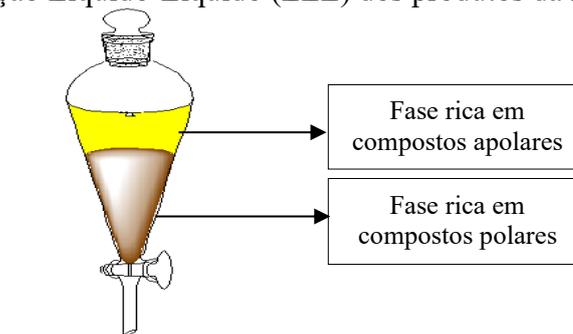
#### *3.4.1.3 Processo de purificação do produto de reação*

##### *3.4.1.3.1 Extração Líquido-Líquido (ELL)*

Com a finalidade de purificar o produto da reação foi realizada uma extração líquido-líquido. Inicialmente foram feitos testes em tubos de ensaio, com o objetivo de observar a capacidade de extração dos solventes, hexano, heptano e água, quando colocados em contato com o produto da reação, visando à obtenção da melhor extração dos compostos desejados (éteres de glicerol). Após a definição do melhor solvente para

extração, uma proporção volumétrica entre a massa reacional e o solvente de 1:1 (25mL : 25mL) foi estabelecida para todas as operações. Essas quantidades foram aplicadas e em seguida os volumes foram transferidos para o funil de separação e seguida agitados, para que assim o extratante pudesse entrar em contato com o produto reacional de maneira mais efetiva, e em posteriormente mantido em repouso por 24 horas. O esquema apresentado na Figura 19 ilustra a extração realizada com suas fases de separação.

Figura 19 - Esquema da Extração Líquido-Líquido (ELL) dos produtos da reação

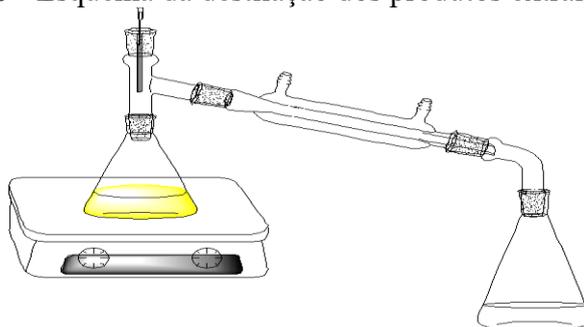


Fonte: Autoria própria.

#### 3.4.1.3.2 Destilação simples

Após a etapa de Extração Líquido-Líquido, coletou-se a fase orgânica, rica em compostos apolares, e, por meio de uma destilação simples, evaporou-se o solvente. O aparato experimental utilizado está demonstrado na Figura 20, para o qual o sistema era composto de uma chapa de aquecimento, condensador, conexões, erlenmeyrs e termômetro. Nesse processo se pode obter um balanço de massa do mesmo. As temperaturas de destilação foram determinadas, para cada tipo de reação, com base nos pontos de ebulição dos álcoois utilizados (i.e., etanol P.E.= 78 °C, isopropílico P.E.= 82 °C, isoamílico P.E.= 131 °C e 2-etil hexanol P.E. = 184 °C). Considerou-se também o pressuposto de que todo o solvente seria removido, uma vez que todas as temperaturas escolhidas estavam acima do ponto de ebulição do solvente utilizado, hexano (P.E. = 68 °C) e Água (P.E.= 100°C).

Figura 20 - Esquema da destilação dos produtos extraídos na ELL



Fonte: Autoria própria.

O balanço de massa, acima mencionado, foi processado para cada tipo de reação considerando o planejamento experimental de temperaturas apresentado na Tabela 5. Esse plano objetiva a definição da melhor temperatura de operação para a destilação, que posteriormente seria utilizada na purificação dos produtos obtidos no planejamento experimental de reações, apresentado na Tabela 6. Foram definidas inicialmente três diferentes temperaturas, permanecendo em cada uma por 30 minutos, totalizando um tempo de destilação de 90 minutos.

Tabela 5 - Temperaturas dos ensaios de destilação

Álcool	Temperatura 1 (°C)	Temperatura 2 (°C)	Temperatura 3 (°C)
Etanol	40	60	80
Isopropílico	40	60	80
Isoamílico	100	120	140
2-etil hexanol	150	170	200

### 3.4.2 Planejamento experimental de reações

Após a realização dos testes preliminares, foram definidas as condições de operação. Os ensaios foram realizados tanto para a glicerina (99%, Vetec) quanto para a glicerina previamente purificada. A temperatura de reação foi fixada em 180 °C porque de acordo com testes preliminares melhores conversões foram atingidas a essa temperatura. Os demais parâmetros foram variados conforme é apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Planejamento reacional a 180 °C

Corrida	Álcool	Massa de catalisador (g)	Relação molar Glicerina/álcool	Tempo (h)
1	Etanol	0,5	1:3	6
2	Etanol	1,0	1:3	8
3	Etanol	0,5	1:6	6
4	Etanol	1,0	1:6	8
5	Isopropílico	0,5	1:3	6
6	Isopropílico	1,0	1:3	8
7	Isopropílico	0,5	1:6	6
8	Isopropílico	1,0	1:6	8
9	Isoamílico	0,5	1:3	6
10	Isoamílico	1,0	1:3	8
11	Isoamílico	0,5	1:6	6
12	Isoamílico	1,0	1:6	8
13	2-etil hexanol	0,5	1:3	6
14	2-etil hexanol	1,0	1:3	8
15	2-etil hexanol	0,5	1:6	6
16	2-etil hexanol	1,0	1:6	8

### 3.5 Métodos analíticos (Purificação do glicerol e Produtos das reações)

#### 3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é considerada uma técnica de caracterização, em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais, principalmente no que se refere aos grupos funcionais e às ligações presentes na amostra. Além das informações qualitativas, a análise por FTIR permite a determinação semi-quantitativa de componentes de uma amostra ou mistura, esteja ela no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução.

O método de refletância total atenuada (ATR) foi aplicado para avaliação das amostras de glicerina purificada e de produtos purificados das reações de esterificação. Essa metodologia permite que as amostras sejam depositadas diretamente na porta material do aparelho, um cristal de Germânio, no qual se processa a varredura do espectro infravermelho. O aparelho de FTIR utilizado foi da marca *Thermo Scientific* – modelo Nicolet iS5, com leitura na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.2 *Resonância Magnética Nuclear (RMN)*

Espectroscopia por ressonância magnética nuclear – RMN, é uma técnica de pesquisa que explora as propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos. Baseia-se no fenômeno da ressonância magnética nuclear e podem prover informações detalhadas sobre a estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico das moléculas.

Os espectros de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e Carbono ( $^{13}\text{C}$ ) foram registrados qualitativamente usando um espectrômetro BrukerAvance DRX-500 na frequência de 500 Hz, para todas as amostras de glicerina purificada diluídas em água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$  99,9 % Sigma-Aldrich Chemical Company). Os produtos purificados das reações foram analisados na frequência de 300 Hz utilizando como solvente o cloroformio deuterado ( $\text{CDCl}_3$  99,9 % Sigma-Aldrich Chemical Company).

### 3.5.3 *Cromatografia Gasosa (CG)*

- Preparação das amostras dos produtos purificados das reações analisadas no CG

As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Chang *et al.*, (2011) utilizando o método do padrão interno (1,4-butanodiol). As amostras analisadas foram diluídas de seguinte maneira:

- 1g de amostra da reação;
- 2,0g do álcool correspondente a reação;
- 0,01g de padrão interno (1,4-butanodiol).

- Avaliação dos produtos obtidos

A conversão da glicerina e a seletividade para os éteres mono, di e tri substituídos foram quantificadas por meio da cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo (Figura 21) modelo VARIAN 450-GC. Este equipamento é composto por uma coluna capilar VARIAN CP-WAX (de 60 metros, 0,25 milímetros de diâmetro e 0,25 $\mu$ m de espessura de película) e detector de ionização de chama (FID).

Figura 21 - Cromatógrafo modelo VARIAN 450-GC



As condições de análises estão apresentadas de acordo na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições das análises por cromatografia gasosa	
Parâmetros	Condições
Temperatura de injeção	350°C
Temperatura da interface	250°C
Temperatura inicial	50°C
Rampa de aquecimento	80°C/min
Volume de injeção	1 $\mu$ L
Razão de split	1/100
Tempo final da isoterma	17 minutos

Após a leitura das amostras no CG pode ser calculado os valores de conversão da glicerina, seletividade e rendimento dos éteres com base nas equações 3 e 5.

### 3.5.4 Determinação do glicerol

O método do periodato de sódio determina o teor de glicerol em uma amostra de produto (COCKS;VAN REDE, 1966). Para tanto, pesa-se 0,100 g da amostra (glicerina bruta / glicerina purificada) diluindo para 10 ml com água destilada, adiciona-se de 5 à 7 gotas de azul de bromotimol. Posteriormente, realiza-se uma acidificação com ácido sulfúrico 0,2 N, até pH 4, seguido de neutralização com uma solução de hidróxido de sódio 0,05 N até o aparecimento da coloração azul. Uma alíquota de 10,0 mL da solução de periodato de sódio 60,0 g/L é adicionada à amostra, que deve ser mantida no escuro por 30 minutos, para evitar que o periodato, um forte oxidante que é “ativado” na presença de luz, degrade as moléculas do glicerol. Passado o tempo de repouso, adiciona-se 1,0 mL de etilenoglicol mantendo a solução no escuro por mais 20 minutos. Logo após, dilui-se a amostra para um volume de 50,0 mL com água destilada e titula com a solução de hidróxido de sódio 0,125 N, sob agitação magnética. Com auxílio de pHmetro, determinou-se o final da titulação quando a solução atingiu um pH igual à 6,5. Uma amostra em branco, sem glicerol, foi processada em paralelo, para a qual o pH final desejado foi 8,1. A percentagem de glicerol livre contida na amostra é determinada com a equação 06:

$$Glicerol\ livre\ (\%w) = \frac{\left[ \frac{9,209 \cdot N \cdot (V1 - V2)}{ma} \right]}{100} \quad \text{Equação 06}$$

Onde w, é a fração mássica de glicerol livre; N é a normalidade da solução de NaOH; V1 é o volume da solução de NaOH gasto na amostra (mL); V2 é o volume da solução de NaOH gasto no branco (mL); ma é a massa de glicerol residual ou da glicerina purificada utilizada (g).

### 3.5.5 Densidade

A densidade do glicerol bruto e das glicerinas purificadas foi determinada de acordo com a norma ASTM D 891-18 (2018). O picnômetro inicialmente foi lavado, seco e em seguida pesado. Coloca-se água destilada a 25 °C e em seguida pesa-se novamente, a partir desse valor se pode obter a densidade (tabelada) e então o valor real do volume picnômetro. Posteriormente, após limpo e seco, procede-se a pesagem da amostra no

picnômetro completamente cheio. O valor obtido em massa é anotado. A densidade relativa da glicerina é a razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro, de acordo com a equação 07:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{Equação 07}$$

em que  $\rho$  é a densidade do glicerol (g);  $m$  é a massa do glicerol bruto ou glicerina purificada (g) e  $v$  é o volume do picnômetro (cm<sup>3</sup>).

### 3.5.6 Alcalinidade

Para determinar a alcalinidade, inicialmente, pesa-se 0,5 g de amostra e se dilui para um volume de 50 ml com água destilada, adiciona-se 3 gotas do indicador verde de bromotimol. Posteriormente, titula-se com a solução de HCl até o aparecimento da coloração verde.

A alcalinidade do glicerol bruto e das gliceras purificadas é calculada de acordo com a IUPAC – ACD 1980 (6ª edição), utilizando a equação 08:

$$\text{Alcalinidade} = \frac{100 \cdot V \cdot N}{W} \quad \text{Equação 08}$$

onde  $V$  é o volume da solução de HCl (titulante) (mL);  $N$  é a normalidade da solução de HCl;  $W$  é a massa de amostra (g).

### 3.5.7 Potencial Hidrognônico (pH)

De acordo com a norma ASTM D1293-18 (2018), a medição do pH para a glicerol residual e para as gliceras purificadas foi realizada em um pHmetro da DIGIMED - pH DM22.

A medição se faz diretamente na mostra após a calibração do equipamento com soluções padrões de pH 4,0 e 7,0.

### **3.5.8 Condutividade e Índice de refração**

De maneira similar à medição do pH, a medição da condutividade para a glicerina bruta e para as glicerinas purificadas foi realizada seguindo norma ASTM, (i.e., ASTM D1125-14 (2018)) usando um condutivímetro DIGIMED - pH DM32.

O procedimento também é efetuado numa medição direta, introduzindo a sonda na amostra após a devida calibração do equipamento com o padrão de condutividade 1413 $\mu$ cm/s.

Com relação a determinação do índice de refração, este foi obtido em um refratômetro KRUSS, modelo D-2297.

### **3.5.9 Teor de cinzas**

A análise do teor de cinzas foi realizada de acordo com o método padrão ISO 2098-1972. O procedimento se realiza em um cadinho de porcelana, previamente tarado, no qual é colocado uma alíquota de glicerol pesando 1g. Em seguida, o cadinho é levado ao forno de mufla (EDG-3p-s) a 750°C por 3 horas. Após o seu resfriamento, o teor de cinzas é calculado fazendo a diferença entre o peso inicial e o final.

### **3.5.10 Umidade**

A umidade presente no glicerol bruto e nas glicerinas purificadas também foi obtida com base em método gravimétrico, que consiste em avaliar a diferença de massa da amostra após secagem. Inicialmente, deve-se secar o cadinho de porcelana e armazená-lo em um dessecador, para evitar assim que a água do ambiente seja absorvida. Após o resfriamento, pesa-se 1,0 g da amostra que será mantida por 1 hora a temperatura de 100 °C em estufa. Após o tempo determinado o cadinho é transferido novamente para o dessecador até esfriar. A quantidade de água presente na amostra é calculada obtendo a diferença entre a massa inicial e final, pesada após o resfriamento do cadinho (adaptada OHLWEILER, 1981).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Purificação do glicerol bruto

Os processos físico-químicos aplicados para a purificação do glicerol, visando obter um grau de pureza suficiente para utilização em sínteses, teve por base os resultados obtidos nas análises do glicerol bruto (Tabela 09) em comparação aos mesmo parâmetros anotados para a glicerina comercial PA.

Para o glicerol obtido a partir da produção do biodiesel de soja, as análises físico-químicas demonstram a necessidade de aplicação de processos para a remoção de álcalis e sais, eliminação da cor e de água residual. Além de, no mínimo, dobrar o teor de glicerol pela remoção de álcoois e outros diluentes, o que implica diretamente na correção do valor da densidade apresentada pela amostra, como mostra a Tabela 9:

#### 4.1.2 Troca iônica

Como o objetivo final desse processo é a purificação da glicerina própria para síntese, ensaiar a reação de eterificação partindo da glicerina purificada é uma condição prioritária para atestar sua pureza. Entretanto, a reação não ocorreu e uma das causas para esse fato pode está relacionada a elevada presença de íons na glicerina. Os íons ainda presentes podem ter desativado os sítios ativos do catalisador impossibilitando que a reação ocorresse. Uma alternativa para resolver essa problemática é aplicar uma técnica mais eficiente de remoção da carga iônica. O uso de resinas de trocas iônica atende satisfatoriamente essa necessidade. Estabeleceu-se, então, as seguintes condições para a etapa de troca iônica, como mostrado na Tabela 9.

Como previsto, após a troca iônica se observou uma elevada redução nas condutividades das amostras, bem como é destacada na Tabela 8 em relação a taxa do glicerol bruto que apresentava uma condutividade de 1894  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Com relação aos tempos de contato, é importante notar que para atingir o valor de condutividade anotado para a glicerina comercial, apresentado na Tabela 9, o menor tempo de contato foi suficiente, mostrando que seria desnecessário um tempo muito longo.

Tabela 8 - Condições da etapa de troca iônica

Amostra	Proporção da resina mista (catiônica/aniônica)	Tempo de contato (com as resinas de troca iônica)	Condutividade após etapa de adsorção ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Condutividade após etapa de troca iônica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
G1	50:50	2 h	870,20	0,14
G2	40:60	4 h	879,54	0,12
G3	50:50	2 h	875,24	0,11
G4	40:60	4 h	879,35	0,31

#### 4.1.3 Análises físico-químicas das glicerinas purificadas

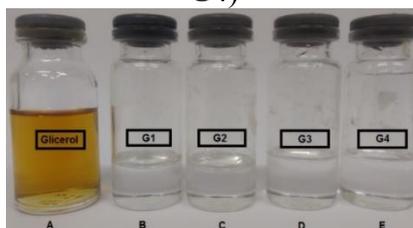
As análises físico-químicas, realizadas após as etapas de purificação do glicerol, forneceram dados para avaliar a eficiência de remoção das impurezas e conseqüentemente o grau de pureza das glicerinas purificadas. Com base nesses dados, expostos na Tabela 9, é possível observar que de modo geral a purificação foi bastante eficiente para todas as condições experimentais. Entre os parâmetros ensaiados, o teor de glicerol é o melhor indicador da pureza do glicerol. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram nos resultados índices superiores à 90%. Considerando as diferentes condições das amostras G1, G2, G3 e G4, de tipo de ácido entre os grupos G1/G2 e G3/G4 e variação da quantidade de diluente e de carbono ativado para as amostras do mesmo grupo, um aumento na pureza é notado para as amostras processadas com ácido fosfórico quando comparadas com as processadas com ácido sulfúrico, nas mesmas condições (quantidades de diluente e carbono ativo). O comparativo dentro da mesma aplicação ácida, G1 vs G2 e G3 vs G4, observa-se que o aumento de volume de diluente e de massa de carbono ativado promovem uma melhor purificação.

Tabela 9 - Resultados das análises físico-químicas

Parâmetros	Glicerina comercial					Glicerol bruto
	(PA)	G1	G2	G3	G4	
Alcalinidade	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	94,0
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	4,21	0,14	0,12	0,11	0,31	1894,0
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ , a 20°C)	1,26	1,25	1,26	1,25	1,25	1,00
Cor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor	Castanho
Índice de refração (a 20°C)	1,47	1,47	1,47	1,47	1,47	1,43
pH	5,5-8,0	7,02	6,24	7,09	7,21	10,11
Teor de água (g/g de amostra)	0,005	0,048	0,035	0,012	0,008	0,34
Teor de cinzas (g/g de amostra)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,037
Teor de glicerol (%w)	99,5	90,94	96,69	95,54	98,99	46,04

A comparação do glicerol bruto com as amostras de purificadas G1, G2, G3 e G4, como mostrado na Figura 22, possibilita a observação da eficiência do processo de purificação quando comparado a amostra do glicerol bruto.

Figura 22 - Comparação do glicerol bruto com as glicerinas purificadas (G1, G2, G3, G4)



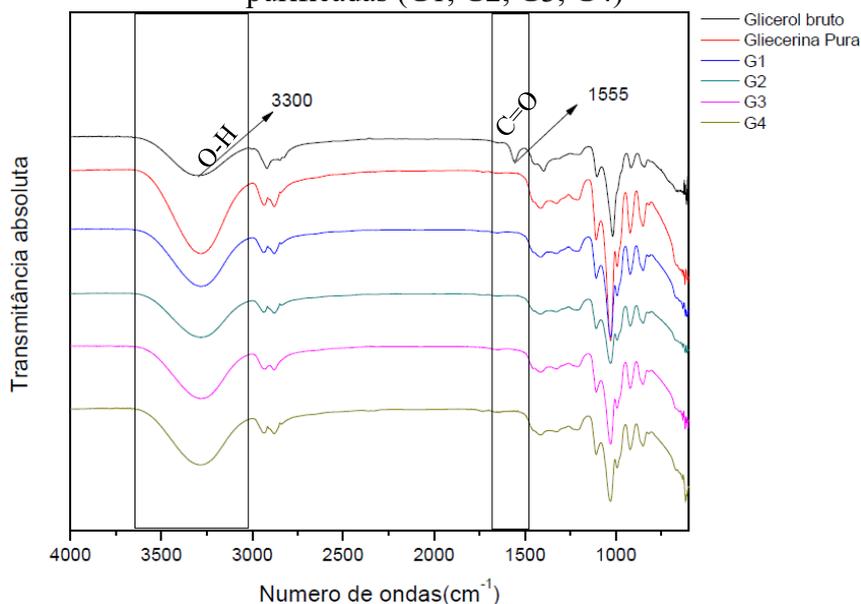
Fonte: Autoria própria.

#### 4.1.4 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os comparativos entre os espectros obtidos das amostras purificadas (G1, G2, G3 e G4), da glicerina comercial e do glicerol bruto, estão apresentados na Figura 23. Para o espectro do glicerol bruto se observou a presença de um pico em  $1555\text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença de impureza contendo o íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), possivelmente esse íon é proveniente da reação entre o triglicerídeo e o hidróxido potássio (reação de um ácido-base), formando um sal orgânico pela reação de saponificação, com característica básica, pois resulta de uma reação entre uma base forte e um ácido fraco (ácido graxo). Analisando os espectros das amostras purificadas (G1, G2, G3 e G4) em comparação com o bruto é possível notar que o pico da impureza foi suprimido, indicando a ausência da substância.

A região do espectro em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  mostra bandas largas e intensas pelo estiramento das ligações O – H. Uma vez que três grupos hidroxilas compõem a molécula do glicerol, a análise destas bandas também pode denotar a pureza e a concentração da substância na amostragem. De fato, os gráficos mostram uma banda bem mais intensa para a amostra de glicerina comercial (em vermelho) que para o glicerol bruto (linha preta). Todos os gráficos relativos às glicerinias purificadas (demais cores) também destacam uma banda O- H mais intensa que aquela atribuída ao glicerol bruto, corroborando com os resultados anteriormente apresentados.

Figura 23 - Espectro de FTIR do glicerol bruto, glicerina comercial e glicerinias purificadas (G1, G2, G3, G4)



#### 4.1.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A pureza das amostras purificadas, também foi analisada através dos espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ -RMN e os resultados obtidos foram comparados com os espectros da glicerina comercial e do glicerol bruto, para que assim fosse observado a eficiência do processo.

Ao analisar o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN apresentado na Figura 24 (a), que corresponde a glicerina comercial, observa-se a presença de quatro tipos de sinais diferentes, em 4,82, 3,80, 3,66 e 3,60 ppm que são correspondentes aos hidrogênios ligados respectivamente, ao oxigênio, ao átomo de carbono secundário e os dois últimos, aos átomos de carbono primário, quando comparado ao espectro obtido para a glicerol bruto (Figuras 25 (a)) se nota a presença de picos na mesma região, porém é perceptível a existência de mais um pico em 3,31 ppm, atribuído à presença de impurezas, que podem conferidas a presença dos íons carboxilatos. Ao analisar os espectros das amostras purificadas (Figuras 25-29 (a)) (G1, G2, G3 e G4), é possível observar que o pico que configura as impurezas no glicerol bruto foi suprimido, restando apenas os que configuram a glicerina comercial.

Assim como para  $^1\text{H}$ , também foi avaliado o espectro  $^{13}\text{C}$ -NMR da glicerina comercial apresentado na Figura 24 (b) onde se notou a presença de dois sinais, um em 62,47 e o outro em 72,03 ppm. Esses picos indicam a presença dos átomos dos carbonos primários e do secundário, respectivamente, presentes na molécula. Ao comparar com o espectro do glicerol bruto (Figura 25 (b)), além da presença dos picos na mesma região da comercial, percebeu-se um pico em 48,88 que configura a presença de impurezas, pois quando comparado com os espectros obtidos para as amostras purificadas (Figuras 26-27 (b)), nota-se a ausência do mesmo, estando presente apenas os picos correspondentes a glicerina comercial. Logo, com base nos resultados obtidos, é possível ratificar o elevado grau de pureza apresentado nas análises físico-químicas a partir dos espectros adquiridos.

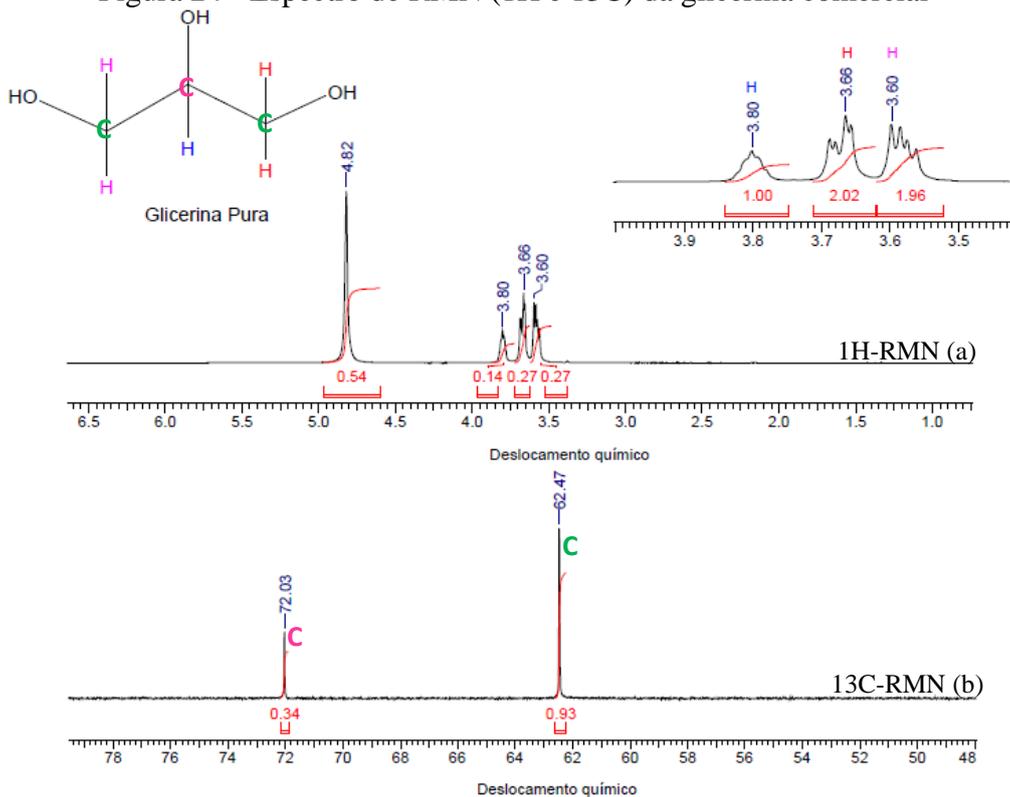
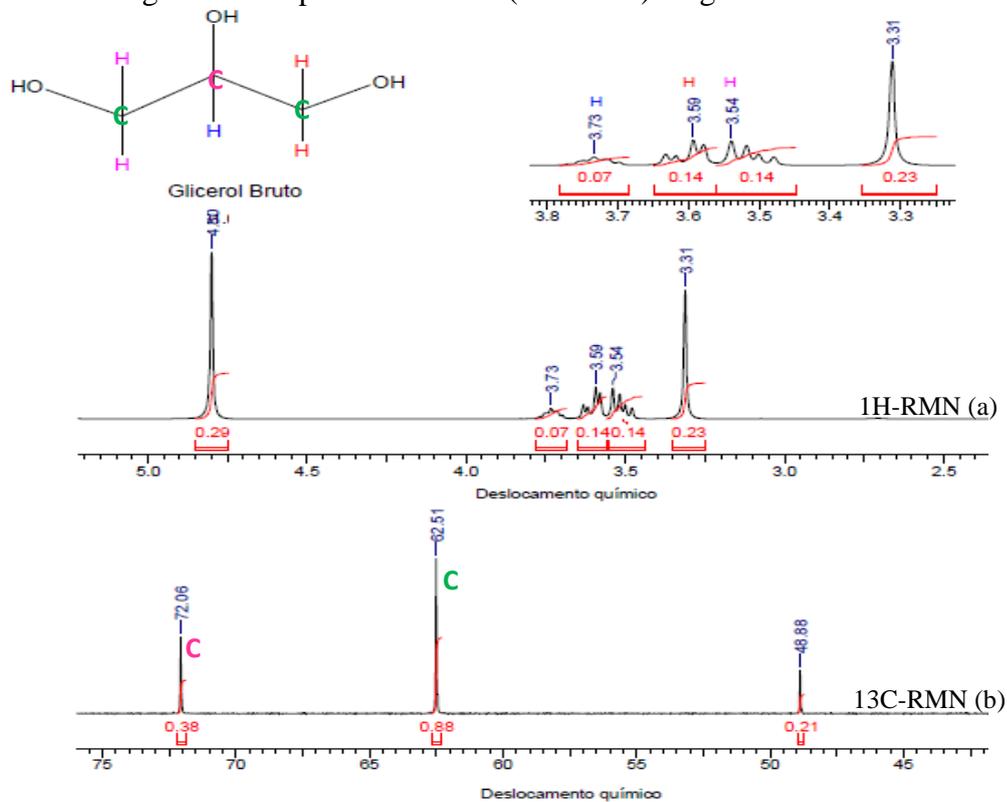
Figura 24 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da glicerina comercialFigura 25 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) do glicerol bruto

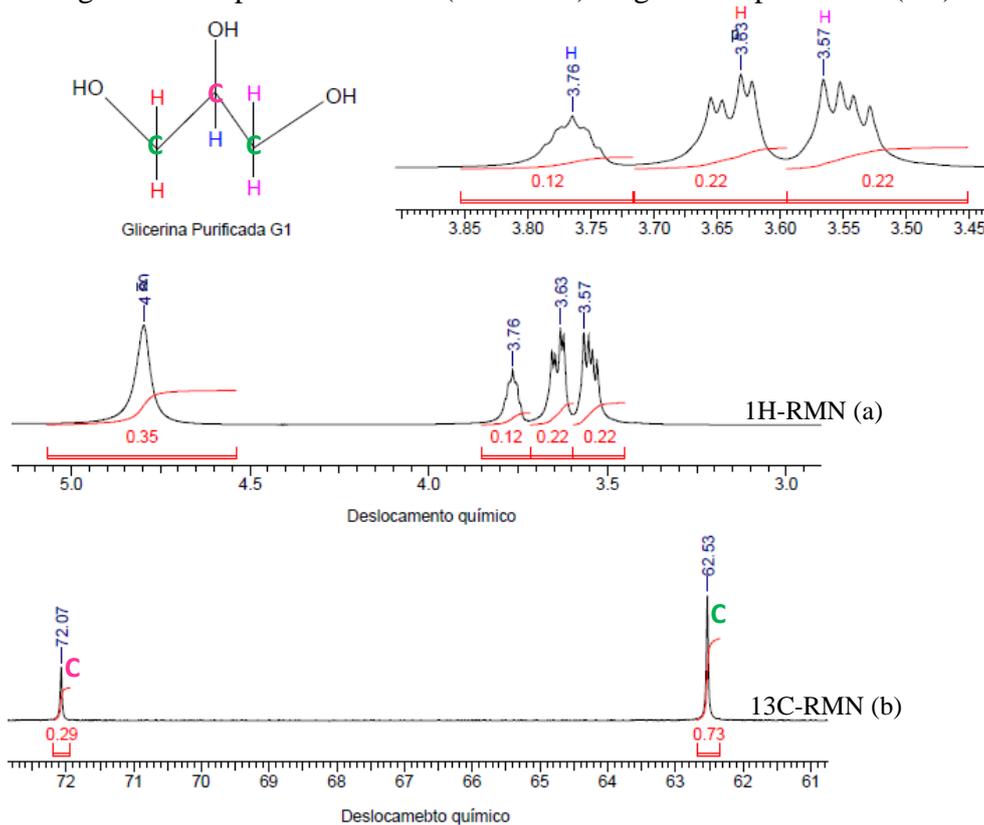
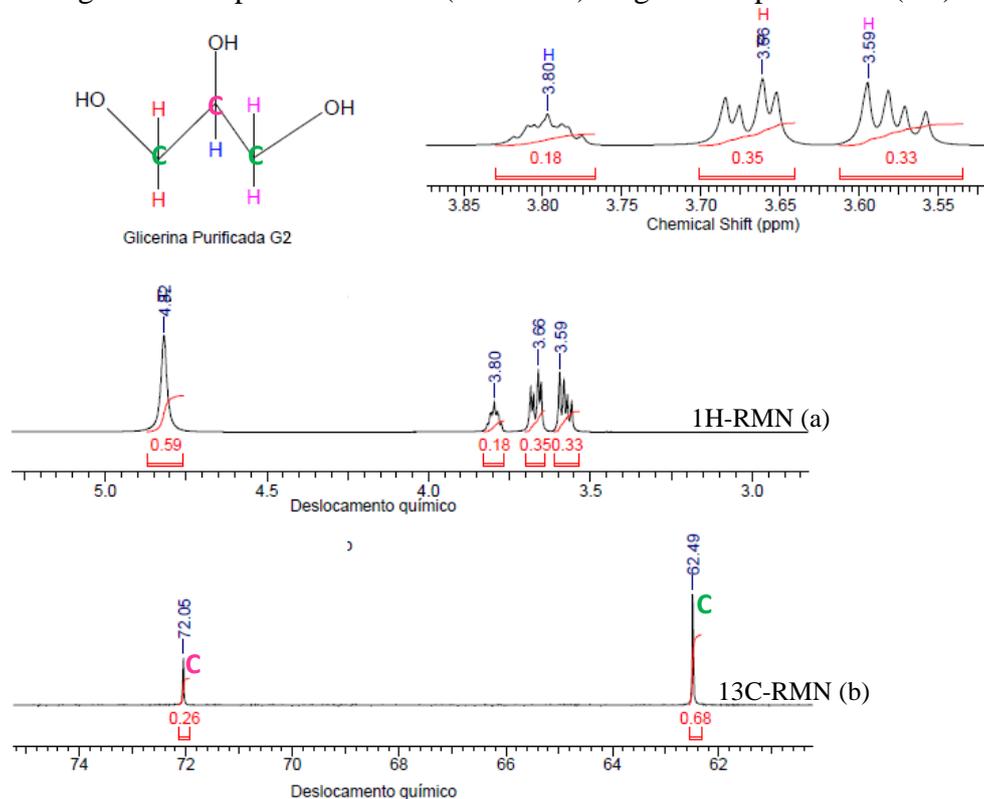
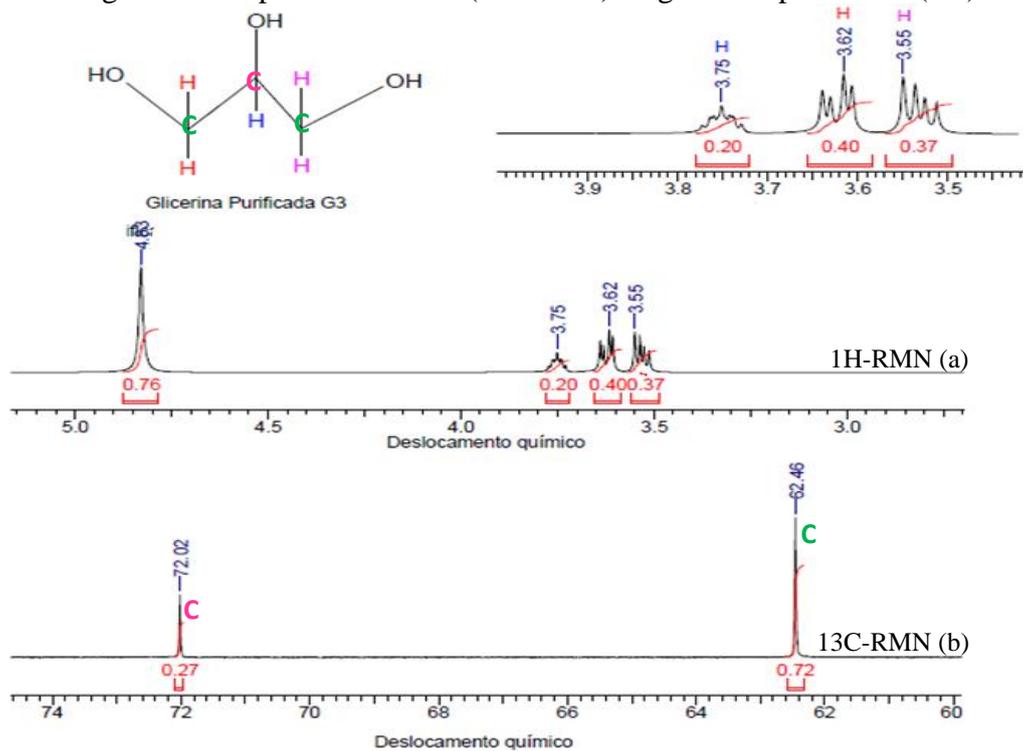
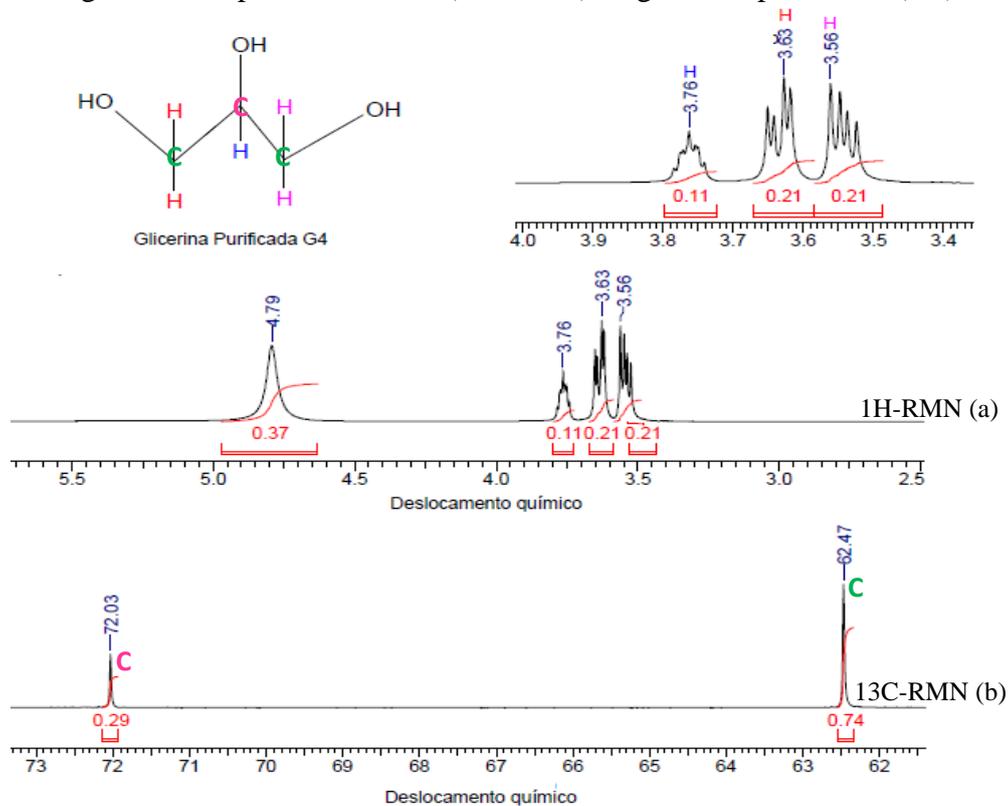
Figura 26 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da glicerina purificada (G1)Figura 27 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da glicerina purificada (G2)

Figura 28 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da glicerina purificada (G3)Figura 29 - Espectro de RMN ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) da glicerina purificada (G4)

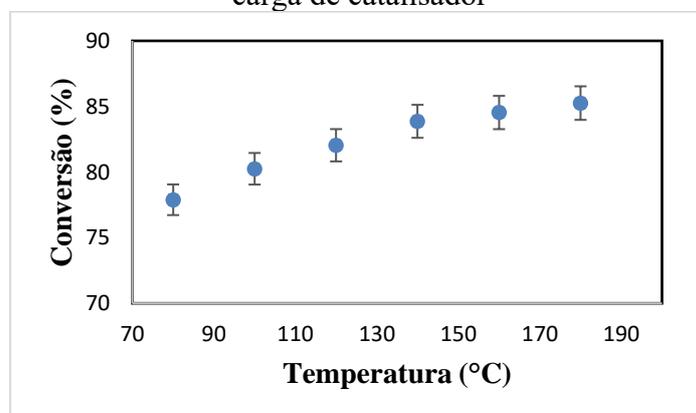
## 4.2 Caracterização dos produtos obtidos na reação de eterificação

### 4.2.1 Testes preliminares

#### 4.2.1.1 Estudo da influência da temperatura

A partir dos ensaios realizados, baseado no estudo realizado por Pariente *et al.*, 2008, para obter a temperatura ideal de operação, traçou-se o gráfico da conversão em função da temperatura, apresentado na Figura 30, onde é possível observar que com o aumento temperatura foram atingidas conversões mais elevadas do glicerol. Esse comportamento da curva era esperado, tendo em vista que à medida que se eleva a temperatura, ocorre uma maior agitação das moléculas, aumentando assim o número de choque efetivos e conseqüentemente favorecendo a reação entre as mesmas. Entretanto, também foi possível observar uma tendência de estabilização desse crescimento pela diminuição na variação da taxa de conversão em relação à variação de temperatura.

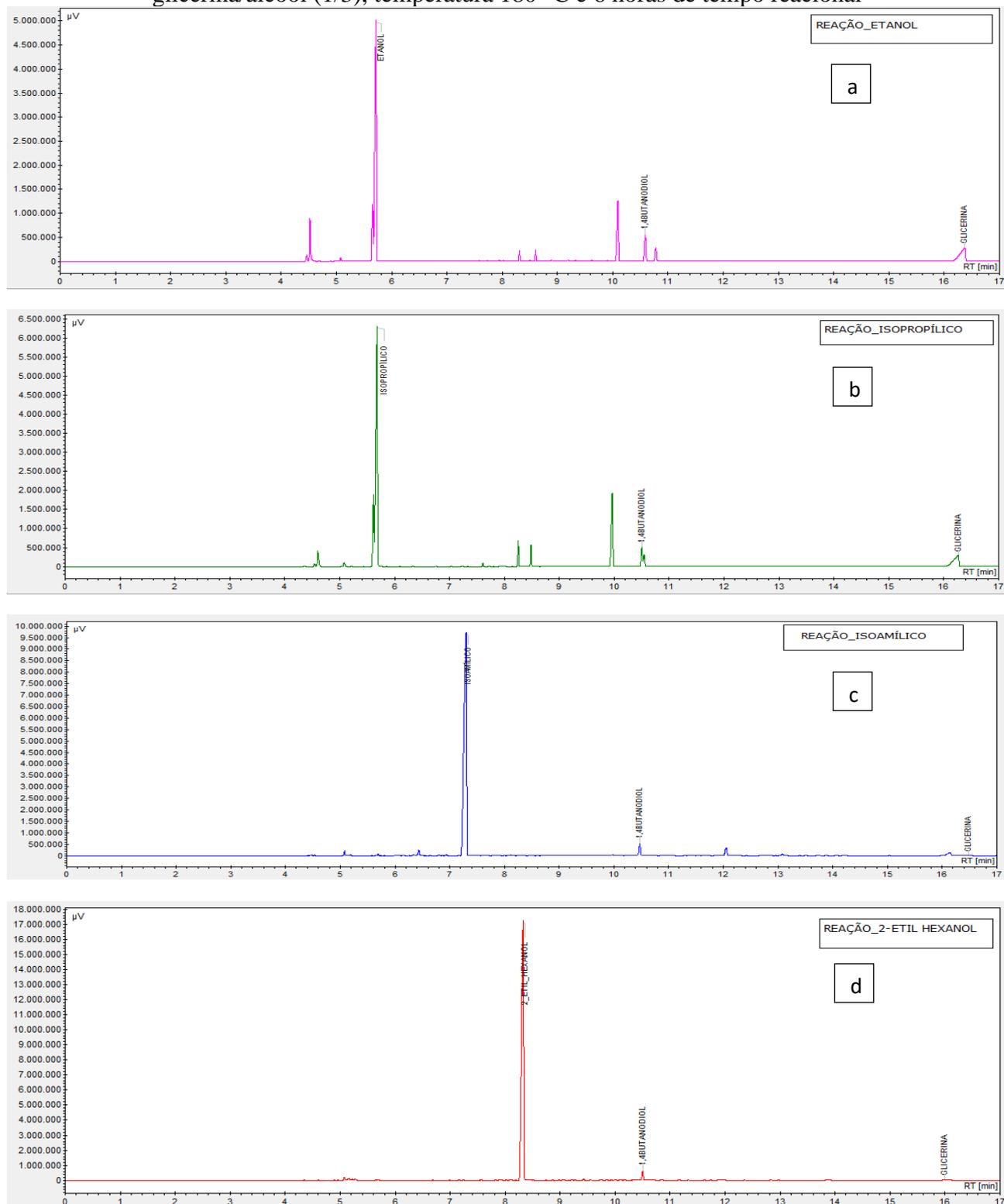
Figura 30 - Efeito da conversão da glicerina com relação a variação de temperatura, considerando a relação molar glicerina/etanol (1/3), tempo reacional 6 horas e 0,5g de carga de catalisador



#### 4.2.1.2 Estudo da influência do agente eterificante

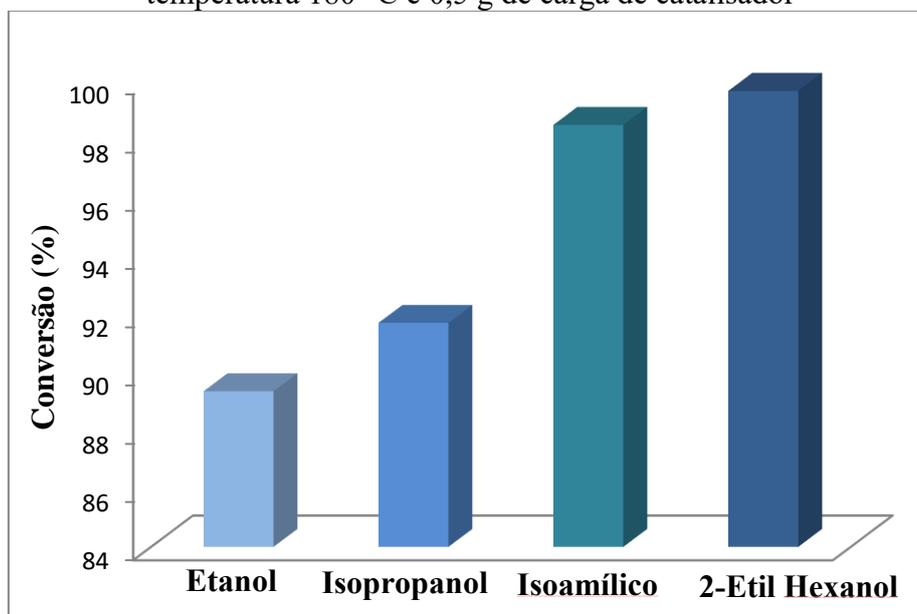
O estudo realizado com relação à conversão do glicerol para os diferentes tipos de álcoois (i.e., etanol, isopropílico, isoamílico e 2-etil hexanol) (agente eterificante), possibilitou observar os cromatogramas gerados para cada reação, expostos nas Figura 31 a,b, c e d). Através desses cromatogramas, tanto a conversão da glicerina como a formação de produtos foram identificadas, o que posteriormente será apresentado.

Figura 31 - Cromatogramas das reações entre a glicerina PA e os álcoois, etanol (a), isopropílico (b), isoamílico (c) e 2-etil hexanol (d), para uma razão molar glicerina/álcool (1/3), temperatura 180 °C e 6 horas de tempo reacional



Analisando a Figura 32, ainda referente ao estudo do agente eterificante, procedeu-se uma avaliação quantitativa de conversão de glicerol com relação aos tipos de álcoois utilizados como agentes eterificantes. Observou-se que todos os valores de conversão apresentados foram superiores a 90%. Porém, os valores mais elevados são verificados para o Isoamílico e 2-etil hexanol. Isso pode ser explicado através do comportamento mais ácido apresentado por essas moléculas em relação aos outros dois álcoois de cadeia mais curta, tendo em vista que quanto maior a cadeia do álcool maior poderá ser seu caráter ácido, tornando assim o meio mais ácido e aumentando a conversão do glicerol. Entretanto, não significa que haverá também uma elevada formação de compostos desejados.

Figura 32 - Estudo da conversão da glicerina com relação a variação do álcool, considerando a relação molar glicerina/álcool (1/3), tempo reacional 6 horas, temperatura 180 °C e 0,5 g de carga de catalisador



#### 4.2.1.3 Avaliação dos processos de purificação dos produtos

##### 4.2.1.3.1 Extração Líquido-Líquido (ELL)

Com base nos testes realizados previamente para observar a eficiência de extração dos solventes, verificou-se que somente para os produtos das reações onde os alcoóis etílico e isopropílico foram utilizados, houve extração com os solventes hexano e heptano. Já para os produtos das reações de isoamílico e 2-etil hexanol só foi possível

extraí-los quando se utilizou água como solvente. De fato, uma elevada presença de compostos apolares não permitiu a extração líquido-líquido com solventes orgânicos apolares, somente a água produziu uma separação de fases que possibilitasse a extração. Contudo, os produtos do isoamílico e 2-etil hexanol se mostram mais polares que os demais componentes e migraram para a fase aquosa.

Nos ensaios que apresentaram separação para mais de um solvente (reações com etanol e isopropílico) foi realizada a extração líquido-líquido, para que por meio do processo de separação fosse observado qual o solvente apresentava um maior “arraste” dos compostos oxigenados produzidos.

Com base no balanço de massa realizado, apresentado na Tabela 10, observou-se que o hexano foi o solvente que mais conseguiu extrair os compostos oxigenados, esse fator pode ser explicado devido os produtos desejados (éteres de glicerol) apresentarem certa polaridade dificultando assim o processo de solvatação do heptano que é uma molécula bastante apolar.

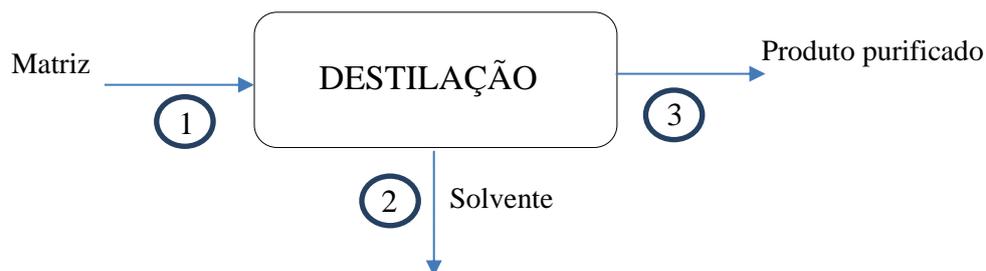
Tabela 10 - Balanço de massa de solventes

Reação	Solvente	Massa de solvente adicionada (g)	Massa de solvente após ELL (g)	Massa extraída (g)
Etanol	Hexano	16,47	19,76	3,29
	Heptano	16,25	18,51	2,26
Isopropílico	Hexano	16,31	20,19	3,88
	Heptano	16,26	18,16	1,90

#### 4.2.1.3.2 Destilação

A destilação foi realizada para cada fração extraída, apresentado na Figura 33, de caráter mais apolar, na etapa anterior. Esse estágio era composto por três correntes, onde a corrente 1, 2 e 3 representavam a alimentação (matriz), o solvente (ou álcool residual-isoamílico e 2-etil hexanol) e o produto purificado, respectivamente. Um balanço de massa no processo, conforme apresentado na Tabela 11, quantifica os produtos desejados. As massas coletadas foram analisadas por Cromatografia Gasosa. Posteriormente a massa contida em 2 “fundo”, foi analisada através do FTIR e do RMN.

Figura 33 - Fluxograma do processo de destilação dos produtos purificados



Em que: Matriz  $\equiv$  Solvente (hexano) + compostos apolares “extraídos”

Após a realização da destilação as amostras recolhidas na corrente 2 foram identificadas como DFET, para a reação com o etanol, DFISOP, para o isopropílico, DFISOA, para o isoamílico e DF2ETIL para o 2-etil hexanol.

Tabela 11 - Balanço de massa realizado no processo de destilação

Destilado	Corrente 1 (g) (matriz)	Corrente 2 (g) (solvente - hexano)	Corrente 3 (g) (produto purificado)
DFET	19,76	18,92	0,84
DFISOP	20,19	18,59	1,60
Destilado	Corrente 1 (g) (matriz)	Corrente 2 (g) (álcool residual)	Corrente 3 (g) (produto purificado)
DFISOA	17,70	15,85	1,85
DF2ETIL	19,03	17,40	1,6

Foi observado a partir da Tabela 11, que quando maior a cadeia do agente eterificante (álcool), maior foi a quantidade de massa obtida após a purificação, isso pode ser explicado pelo devido ao aumento da cadeia do álcool que quanto maior promove a formação de compostos mais apolares.

#### 4.2.1.5 Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A formação de éteres de glicerol nas reações, nas quais os produtos são identificados como DFTE, DFISOP, DFISOA e DF2ETIL, foi analisada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A comparação com os grupos químicos presentes na glicerina comercial (Figura 34) permite avaliar a

extensão das reações, bem como seus desdobramentos em produtos do glicerol. A priori, assume-se a formação de uma mistura de éteres mono, di e tri-substituídos do glicerol, uma vez que a completa substituição seria muito difícil de ocorrer. De mesmo modo, considera-se a possibilidade de reações paralelas que levam a formação de subprodutos, entre eles a acroleína e o éter etílico.

Nos espectros dos produtos descritos abaixo, mostrados na Figura 35 (b, c, d, e), registra-se o surgimento de novas bandas, como por exemplo em 720, 1120, 1736, 2870 e 2897  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração fora do plano de curvatura ou oscilação do grupo OH é anotada em torno de 720  $\text{cm}^{-1}$  (Coates, 2006), indicando a presença de álcoois. A banda presente em 1120 indica a presença de éteres alifáticos (C-O-C-), enquanto uma absorção em 1736  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de cetonas (-C=O) e os picos assinalados em 2870 e 2897  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a aldeídos (-C-HC=O).

Segundo Coates (2006), a formação de éter, quando o hidrogênio do grupo hidroxila é substituído por um fragmento molecular alifático (alquila) ou aromático (arila) produz uma drástica modificação no espectro do éter correspondente. Isso se deve ao efeito esmagador do desaparecimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila. No entanto, certas relações existentes para o componente C – O do álcool são transferidas para o éter. Portanto, uma modificação na região do espectro que corresponde ao estiramento da ligação O – H (aprox. 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) era esperada, além do deslocamento do pico relativo ao componente C – O, um pico relativamente centralizado em 1050  $\text{cm}^{-1}$  nos álcoois, para a região entre 1150 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ .

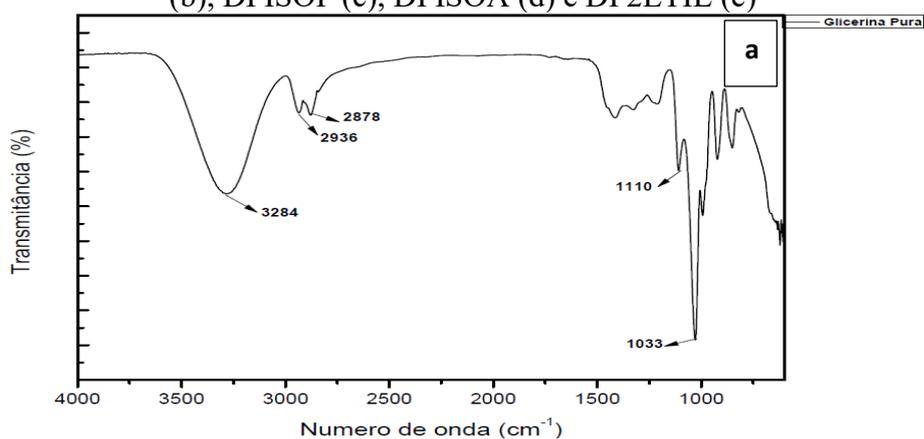
Para todos os produtos, observa-se atenuação da banda OH do espectro do glicerol, embora que mais espécies OH, oriundas dos álcoois, tenham sido inseridas na mistura reacional. Isso demonstra que a reação dos grupos hidroxila ocorreu de forma parcial, também ratificada pela modificação dos picos na região entre 1500 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . Dessa forma, reforça-se a hipótese da formação de misturas de éteres mono, di e tri-substituídos, onde a presença de sinais do estiramento O – H ainda seria esperada.

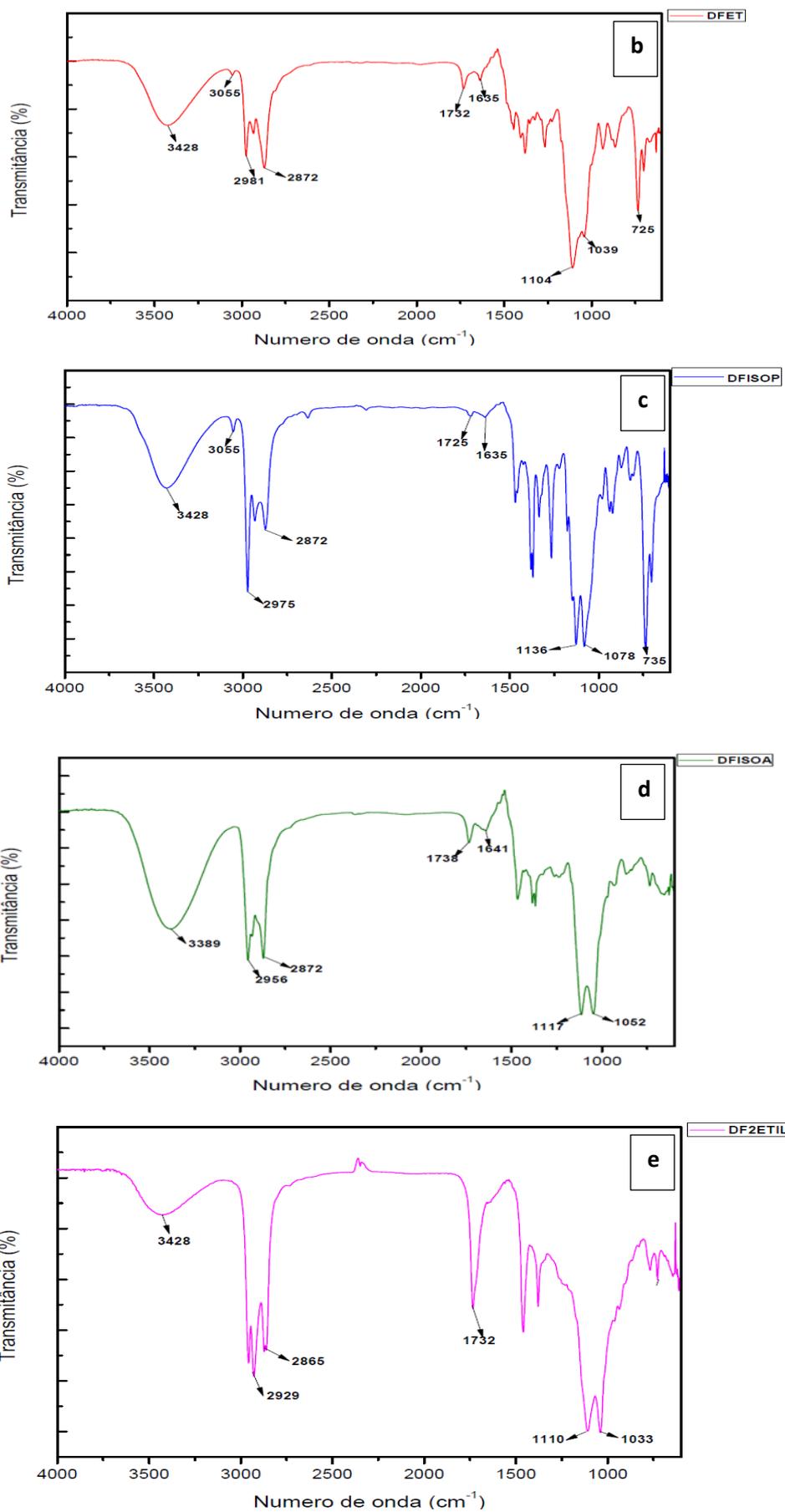
Os espectros registrados para os produtos DFET E DFISOP (Figura 35 b e c) assinalam a produção de éteres de glicerol pela atenuação da banda OH e pelos picos de vibração de ligações C – O, conforme já descrito acima. Os espectros consignam produções de misturas de éteres mono, di e tri-substituídos. Entretanto, ainda é possível notar pelos picos assinalados em 3055 e 1635  $\text{cm}^{-1}$ , que são atribuídos a ligação – C = C –, a formação de acroleína (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O). Importante notar que esse composto não foi identificado nos demais espectros.

Uma significativa redução no estiramento O – H aparece no espectro do produto originado do 2-etil-hexanol com relação aos picos dos grupos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> (2929, 2865 cm<sup>-1</sup>) notadamente pelo acréscimo de grupos CH<sub>2</sub> provenientes do reagente. Mesmo considerando a possibilidade de ainda haver traços de 2-etil hexanol não reagidos nos produtos, sinais das reações são visíveis pela aparição de novos picos. Destaca-se o estriamento das ligações C=O, em 1732 cm<sup>-1</sup>, característico das cetonas, C – O em 1110 cm<sup>-1</sup>, o que possibilita interpretar embora essa síntese consuma muito glicerol, as reações não favorecem a formação de éteres preferencialmente, prevalecendo o aparecimento de compostos secundários.

O espectro FTIR para o produto DFISOA denota aparentemente as mesmas absorções dos demais produtos. Entretanto, o estudo mais detalhado dessas estruturas consigna o maior residual relativo dos estiramentos da ligação O – H (3389 cm<sup>-1</sup>). Esse fato leva a inferir que o acoplamento do álcool isoamílico, quando se procede, ocorre preferencialmente para a formação de compostos mono substituídos. Além disso, essa expressiva banda O – H, pode ser oriunda do álcool não reagido. Notadamente, o caráter polar aferido por esses grupos ao composto, tinha sido observado quando da realização de teste de extração relatado no item 4.2.1.3.1.

Figura 34 - Espectro de FTIR dos produtos da destilação Glicerina comercial (a) DFET (b), DFISOP (c), DFISOA (d) e DF2ETIL (e)





#### 4.2.1.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise qualitativa da produção dos éteres de glicerina também foi realizada através dos espectros de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ -RMN e comparados com os espectros obtidos da glicerina comercial, para que assim pudesse observar as mudanças ocorridas na molécula inicial. A partir dos espectros  $^1\text{H}$ -RMN dos produtos destilados (DFET e DFISOP), apresentados na Figura 35, detecta-se um pico presente na região de 4,8 ppm da molécula inicial que apresenta uma menor intensidade nos produtos destilados. Essa modificação no espectro caracteriza a ocorrência de reação. O pico em 4,8 ppm corresponde ao hidrogênio do grupo hidroxila. Ressalta-se outra região, localizada entre 3,3-4,0 ppm, para a qual presenças de novos picos podem indicar a formação de éteres, como é observado nos espectros. Entretanto, os espectros registrados para DFISOA e DF2ETIL, curvas (d) e (e) respectivamente, se apresentam diferentes dos dois primeiros produtos. A completa desaparecimento do pico a 4,8 ppm pode indicar o consumo total do glicerol na reação, mas não evidenciam a formação de éteres porque picos em deslocamentos variados aparecem no espectrograma, o que demonstra formação de diversos produtos ou degradação dos éteres.

A confirmação da produção de éteres é evidenciada pelos espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN. De acordo com a literatura, presença de picos na faixa entre 40-80 ppm é característica de éteres, com mostrado em destaque na Figura 36, onde se observa a intensa presença de picos nessa faixa. Outro fator indicador da presença dos éteres de glicerina está ligado a presença dos picos dos carbonos em torno de 62 e outro em torno de 72 ppm, esses picos indicam a presença de átomos de carbono alifáticos primários e secundários (da glicerina comercial), respectivamente, onde é possível observar a presença dos mesmos nos produtos destilados, confirmando assim que houve a modificação da molécula de glicerol.

Figura 35 - Espectro de  $^1\text{H}$  RMN da Glicerina comercial (a) e dos produtos destilados (DFET (b), DFISOP (c), DFISOA (d), DF2ETIL(e))

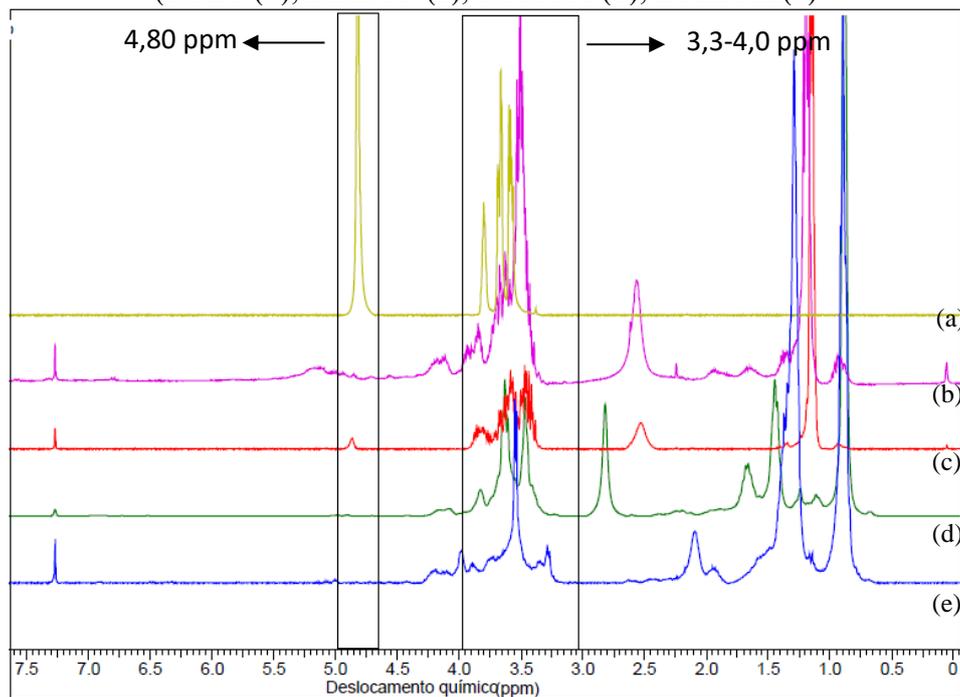
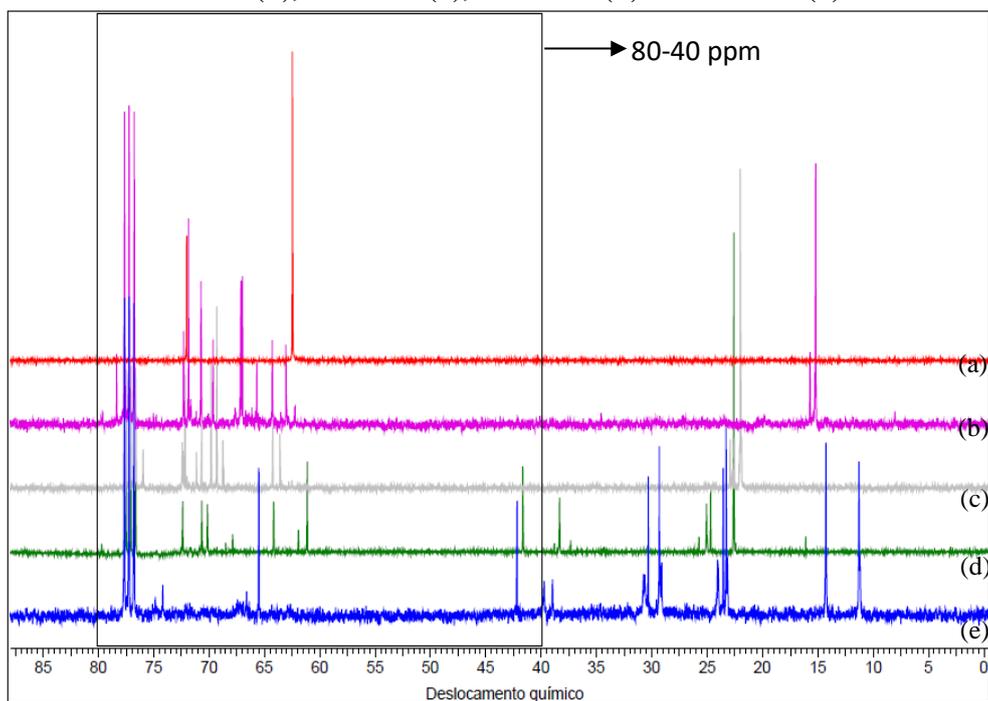


Figura 36 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da Glicerina comercial (a), e dos produtos destilados DFET (b), DFISOP (c), DFISOA (d) e DF2ETIL (e)



## 4.2 Planejamento experimental

Com base nos estudos realizados por Muñoz (2010) e Lemos (2018), foi possível identificar os picos apresentados na cromatografia gasosa referentes aos éteres de glicerol formados pela reação com o álcool etílico, como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Tempos de retenção dos produtos gerados pela reação com o etanol

Composto	Tempo de retenção (minutos)
Glicerol	16,0
1,4-Butanodiol	10,5
Monoéter (etanol)	10,0
Diéter (etanol)	8,25
Triéter (etanol)	7,6

Os cromatogramas obtidos de acordo com planejamento experimental para a reação entre etanol e glicerina comercial está apresentado nas Figuras 37- 40, para a glicerina purificada está exposto nas Figuras 41- 44, de acordo com as condições planejadas.

Para a identificação dos produtos gerados pela reação com o isopropanol foi realizada uma correlação com os produtos obtidos a partir do álcool etílico, tendo em vista que ambos apresentam uma molécula muito parecida, com a diferença de apenas um carbono, conseqüentemente seus tempos de retenção devem ser bem próximos. Entretanto, os tempos de retenção dos produtos do isopropílico diminuem com relação ao etanol, devido a redução da polaridade dos compostos, causando uma menor retenção na coluna que tem caráter polar. A análise de cromatografia gasosa para as reações com o álcool isopropílico confirma essa redução nos tempos de retenção como se pode observar abaixo, na Tabela 13.

Tabela 13 - Tempos de retenção dos produtos gerados pela reação com o isopropanol

Composto	Tempo de retenção (minutos)
Monoéter (isopropanol)	9,90
Diéter (isopropanol)	8,22
Triéter (isopropanol)	7,20

A partir dos ensaios realizados com base no planejamento experimental para a reação entre isopropanol e a glicerina comercial, foram produzidos os cromatogramas apresentados nas Figuras 45-48, e para a purificada os que estão apresentados nas Figuras 49-52, de acordo com as condições planejadas.

Com relação aos álcoois isoamílico e 2-etil hexanol, foi estudado apenas a conversão da molécula de glicerol, pois como exposto nos cromatogramas (Apêndice), a reação para esses álcoois apresenta uma elevada conversão, porém a formação dos produtos desejados é uma quantidade mínima, esse fato pode ser explicado devido à dificuldade de acoplamento das moléculas, que além de serem compostos de cadeias maiores apresentam ramificações, fatores que aumentam ainda mais o impedimento estérico, dificultando assim a formação dos éteres a partir da molécula de glicerol. Uma das formas de poder melhorar essas reações seria aumentando a carga do catalisador, ou a temperatura de operação ou até mesmo a relação álcool:glicerina, porém isso aumentaria o custo da reação.

Os valores de conversão e seletividade, expostos na Tabela 14 puderam ser calculados a partir dos resultados obtidos nos cromatogramas

Tabela 14 - Resultado planejamento reacional

Álcool	Massa <sub>cat</sub> (g)	Razão/ Molar (glicerina/ álcool)	t (h)	Glicerina Comercial							Glicerina Purificada						
				X <sub>GPA</sub> (%)	S (%) (Mono)	η (%) (Mono)	S (%) (Di)	η (%) (Di)	S (%) (Tri)	η (%) (Tri)	X <sub>GPU</sub> (%)	S (%) (Mono)	η (%) (Mono)	S (%) (Di)	η (%) (Tri)	S (%) (Tri)	η (%) (Tri)
Etanol	0,5	1/3	6	92	81	74	8	16	1	0,9	92	84	77	15	14	1	0,9
Etanol	1	1/3	8	97	82	79	17	16	1	0,9	97	80	77	19	18	1	0,9
Etanol	0,5	1/6	6	75	78	58	20	15	2	1,4	79	82	64	17	13	1	0,8
Etanol	1	1/6	8	88	82	72	27	23	1	0,9	90	81	73	18	16	1	0,9
Isopropílico	0,5	1/3	6	92	73	67	25	23	2	1,8	92	76	70	23	21	1	0,9
Isopropílico	1	1/3	8	95	75	71	23	22	2	1,8	95	76	72	23	22	1	0,9
Isopropílico	0,5	1/6	6	54	71	38	27	15	2	1,0	50	82	41	27	13	1	0,5
Isopropílico	1	1/6	8	85	71	60	28	24	1	1,6	82	85	70	14	11	1	0,8
Isoamílico	0,5	1/3	6	99	-	-	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-
Isoamílico	1	1/3	8	98	-	-	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-
Isoamílico	0,5	1/6	6	91	-	-	-	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-
Isoamílico	1	1/6	8	92	-	-	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-
2-etil hexanol	0,5	1/3	6	98	-	-	-	-	-	-	97	-	-	-	-	-	-
2-etil hexanol	1	1/3	8	98	-	-	-	-	-	-	97	-	-	-	-	-	-
2-etil hexanol	0,5	1/6	6	93	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-
2-etil hexanol	1	1/6	8	95	-	-	-	-	-	-	91	-	-	-	-	-	-

t = tempo; X<sub>GPA</sub> = Conversão da glicerina comercial; S = seletividade; η = rendimento; X<sub>GPU</sub> = Conversão glicerina purificada; Mono = mono éter; Di = di éter; Tri = tri éter.

Com base na Tabela 14 é possível perceber que quando comparado os valores alcançados entre a glicerina comercial e a purificada, comprova-se que a segunda atingiu, de fato, resultados similares à primeira. A análise dos dados, também possibilita observar que as condições reacionais estabelecidas foram sensíveis às variáveis estudadas.

Novamente analisando a Tabela 14, pode-se perceber que os pontos que apresentaram maior conversão foram, de forma geral, os assinalados para as condições de maior carga de catalisador, tempo reacional e razão molar álcool:glicerol. Com relação a massa de catalisador, quanto maior, terão mais sítios ativos presentes, aumentando assim a reatividade da molécula do glicerol e conseqüentemente sua conversão. Bem como para o tempo reacional, pois com o seu aumento, haverá um maior tempo de contato entre moléculas, favorecendo assim a ocorrência da reação.

Comparando as conversões obtidas entre os álcoois utilizados como agentes eterificantes, valores mais elevados foram obtidos para os de álcoois de cadeia maior (isoamílico e 2-etil hexanol), que podem ser explicados pela maior reatividade da molécula do álcool, entretanto não se identifica uma formação adequada de produtos desejados, uma possível causa pode ter sido a elevada temperatura reacional viabilizado a formação de reações paralelas.

Já avaliando os resultados obtidos com relação à seletividade e rendimento, foi observado uma maior seletividade e rendimento na formação de éter di-substituídos para os compostos do isopropanol que para os obtidos com o etanol. Isso pode ter como causa uma maior estabilidade alcançada pela molécula do éter di-substituído do primeiro, sendo assim o equilíbrio químico (Figura 13) tendendo a deslocar para a formação do mesmo. Enquanto, que o segundo mesmo apresentando uma maior facilidade no acoplamento das moléculas, o seu éter di-substituído pode apresentar uma maior instabilidade, favorecendo mais o equilíbrio (Figura 13) para a formação do mono-substituído. Com relação aos éteres tri-substituídos, tanto para o primeiro quanto para segundo, não se registra uma formação expressiva dos mesmos, tendo em vista que a formação desses é mais dificultada devido impedimento estérico, e por outro provável motivo que pode estar relacionado à condições reacionais não adequadas para a formação desses compostos.

### 4.3 Processo de purificação dos produtos reacionais

Após a extração líquido-líquido foi realizada uma destilação para remoção do solvente, de acordo com o esquema apresentado na Figura 53. Com base na destilação realizada foi possível a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 15.

Figura 37 - Fluxograma do processo de destilação dos produtos purificados



Em que: Matriz = Solvente (hexano) + compostos apolares “extraídos”

Tabela 15 - Balanço de massa realizado no processo de destilação

Destilado	Glicerina comercial			Glicerina Purificada		
	Matriz 1 (g)	Solvente 2 (g)	Produto purificado 3 (g)	Matriz 1 (g)	Solvente 2 (g)	Produto purificado 3 (g)
DFET (1)	16,87	16,27	0,60	18,42	17,81	0,61
DFET (2)	19,09	18,34	0,75	17,82	17,32	0,49
DFET (3)	17,07	16,54	0,53	18,84	18,19	0,65
DFET (4)	19,54	18,87	0,67	17,81	17,10	0,71
DFISOP (5)	18,11	16,62	1,49	20,03	18,99	1,04
DFISOP (6)	19,36	17,59	1,77	18,06	17,07	0,99
DFISOP (7)	20,52	18,81	1,71	22,56	21,29	1,06
DFISOP (8)	18,26	16,84	1,42	19,52	18,46	1,06

Comparando os valores obtidos após a etapa de purificação dos produtos da reação de esterificação, é possível observar que os resultados obtidos para a glicerina comercial e a purificada foram similares, mostrando assim mais uma vez que o grau de pureza atingido na etapa de purificação é apropriado, de fato, para sínteses.

Com relação aos produtos obtidos após a purificação dos produtos da reação de esterificação, apresentados na Tabela 15, a comparação entre os valores de massa purificada referentes a reação com etanol e com o isopropanol, mostra que as massas

obtidas para os produtos do segundo álcool foram superiores que as obtidas para o primeiro. Uma maior estabilidade dos produtos gerados a partir da reação entre o glicerol e o isopropanol justifica esse rendimento. Esse comportamento foi observado tanto para a reação com glicerina comercial, quanto para a purificada.

## 5 CONCLUSÕES

Em relação à purificação do glicerol, constatou-se que o processo foi eficiente, tendo em vista que todas as amostras tiveram um teor de glicerol superior a 90%, em que na melhor condição obteve-se um teor de glicerol superior a 98%. De acordo com os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), foi possível observar que para a primeira técnica a banda atribuída às impurezas presentes no glicerol bruto foi suprimida nos produtos purificados, e a segunda confirmou a eficiência do processo de purificação, tendo em vista que os picos apresentados nos espectros das amostras purificadas foram apenas da molécula da glicerina. O objetivo dessa etapa foi atingido, obtendo-se uma glicerina purificada para síntese. A aplicação das gliceras purificadas na etapa de reação comprova a eficiência dos tratamentos.

Para as reações de eterificação, os valores de conversão da glicerina foram superiores a 50% para todos os agentes eterificantes utilizados (etanol, isopropanol, isoamílico e 2-etil hexanol), os resultados alcançados quando comparados, tanto para a glicerina comercial, quanto para a purificada apresentaram uma elevada similaridade, com uma diferença máxima entre eles inferior a 10%. Com relação ao parâmetro de seletividade, observou-se valores significativos apenas para as reações realizadas com álcoois de cadeia mais curta (etanol e isopropanol), que foi observada uma maior seletividade para os éteres de glicerina monossustituídos, seguida pelos dissustituídos e por último os trissustituídos, como esperado, pois quanto mais substituída a molécula maior será o impedimento estérico e conseqüentemente maior a dificuldade do acoplamento da próxima molécula.

Ao final do estudo foi alcançado o alvo desejado, tanto com relação ao grau de pureza para síntese da glicerina purificada, quanto para a formação dos compostos oxigenados (éteres de glicerina)

## 6 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

A partir da promissora obtenção dos éteres de glicerol, apresentam-se as seguintes sugestões visando trabalhos futuros:

- Variar as condições reacionais para valores mais baixos para que possa ser observado o comportamento de seletividade;
- Buscar rotas que favoreçam a formação dos éteres de glicerina a partir dos álcoois isoamílico e 2-etil hexanol;
- A formulação de misturas éteres de glicerol/combustível, com o intuito de obter a melhor relação aditivo/combustível;
- Estudar as propriedades físico-químicas alteradas no combustível a partir da formulação da mistura realizada entre os éteres de glicerol e o combustível;
- A partir da obtenção das melhores formulações realizar testes em motores de combustão interna, para que assim possa ser observado a emissão de monóxido de carbono, NO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos não reagidos e fuligem.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, G. P. Perspectives in Mycological Research. **S.K. Hasija & K.S. Bilgrami**, v. 2, p. 307-345, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1125-14**: Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. In: Annual Book of ASTM Standards, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1293-18**: Standard Test Methods for pH of Water. In: Annual Book of ASTM Standards, 2018.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D891-18**: Standard Test Methods for Specific Gravity, Apparent, of Liquid Industrial Chemicals. In: Annual Book of ASTM Standards, 2018.
- ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; QUERINO, M. V.; FERREIRA, I. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Troca Multicomponente e Dinâmica em Sistema Zeolíticos, **Revista Tecnológica**, Edição Especial, p. 31-38, 2008.
- AVILA FILHO, S.; MACHADO, A. S.; SANTS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5., 2006, Varginha. Disponível em:<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso/2006/Coprodutos/Purificação4.pdf>. Acesso em 04 out. 2018.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Nibong Tebal, v. 16, p. 2671–2686, 2012.
- BAILEY, A. E.; HUI, Y. H. Glycerin processing. **Bailey's industrial oil and fat products**, New York, v. 5, p. 275-308, 1996.
- BAUER, R.; KATSIKIS, N.; VARGA, S.; HEKMAT, D. Study of the inhibitory effect of the product dihydroxyacetone on *Gluconobacter oxydans* in a semi-continuous two-stage repeated-fed-batch process. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, Garching v. 28, p. 37 - 43, 2005.
- BEHR, A.; OBENDORF, L. Process development for acid-catalysed etherification of glycerol with isobutene to form glycerol tertiary butyl ethers. **Chemie Ingenieur Technik**, Weinheim, v. 73, p. 1463-1467, 2001.
- BONATO, J. A.; HEADRIDGE, J. B.; MORRISON, R. J; Chemistry serves the South Pacific. USP Library Cataloguing in Publication Data; 1987.
- BOYD, R.; MORRISON, R. **Organic chemistry**. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, 6 ed. 1992. p. 241–242.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro, RJ, 2018. ISSN 1983-5884. CDD 338.2728021. Disponível para download em: < <http://www.anp.gov.br>>.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia.<[http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content/cnpepropoeexpansao-do-biodiesel-ao-diesel-para-ate-15-e-estabelece-novas-regras-para-venda-do-petroleo-e-gas-natural-da-uniao](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/cnpepropoeexpansao-do-biodiesel-ao-diesel-para-ate-15-e-estabelece-novas-regras-para-venda-do-petroleo-e-gas-natural-da-uniao)> Acessado em: 29 jan. 2018.

BRISSON, D.; VOHL, M. C.; ST-PIERRE, J.; HUDSON, T. J.; GAUDET, D. Glycerol: a neglected variable in metabolic process. **BioEssays**, Quebec, v. 23, p. 534-542, 2001.

CAI, F.; PAN, D.; JUWERIAHIBRAHIM, J.; ZHANG, J.; XIAO, G. Hydrogenolysis of glycerol over supported bimetallic Ni/Cu catalysts with and without external hydrogen addition in a fixed-bed flow reactor. **Applied Catalysis A: General**, Shanghai v. 564, p.172-182, 2018.

CALLISON, J.; ROGERS, S. M.; CHUTIA, A.; GIANOLIO, D.; CATLOW, C. R. A.; WELLS, P. P.; DIMITRATOS, N. Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, Harwell, v. 238, p. 618-628, 2018.

CANACKI, M.; SANLI, H. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. **Energy Fuels**, Kocaeli, v. 22, p. 2713-2719, 2008.

CHAGAS, P.; THIBAU, M. A.; BREDER, S.; SOUZA, P. P.; CALDEIRA, G. S.; PORTILHO, M. F.; CASTRO, C. S.; OLIVEIRA, L. C. A. Metal-free bifunctional silica for conversion of waste glycerol from biodiesel: Sustainable production of formic acid. **Chemical Engineering Journal**, Belo Horizonte, v. 369, p. 1102-1108, 2019.

CHANG, J.; CHEN, D. Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 42, p. 760-767, 2011.

CHOL, G. C.; DHABHAI, R.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel Processing Technology**, Saskatchewan, v. 178, p. 78-87, 2018.

COATES, J. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. In: Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach., Chichester, 2000. p. 10815–10837.

CONTRERAS-ANDRADE, I.; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A.; SODRÉ, J. R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by <sup>1</sup>HNMR. **Fuel Processing Technology**, Sinaloa, v. 132, p. 99-104, 2015.

COSTENARO, H. S. **Acidulação, Neutralização e Eliminação de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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

DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology**, Saskatchewan, v. 168, p. 101-106, 2016.

DING, J.; MA, T.; CUI, M.; SHAO, R.; GUAN, R.; WANG, P. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/Zr$ -MCM-41 catalysts prepared by supercritical impregnation. **Molecular Catalysis**, Jiangsu, v. 461, p. 1-9, 2018.

ESCRIBÀ, M.; ERAS, J.; DURAN, M.; SIMON, S.; BUTCHOSA, C.; VILLORBINA, G.; BALCELLS, M.; CANELA, R. From glycerol to chlorohydrin esters using a solvent-free system. **Microwave irradiation versus conventional heating**. *Tetrahedron*, Lleida, v. 65, p. 10370-10376, 2009.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. Departamento de Energia. **International Energy Outlook 2016**, With Projections to 2040. Washington, DC: U.S. Energy Information Administration. Disponível em: [www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf). Acesso em: 28 jan. 2019.

EUROPEAN COMMISSION. **Energy: Energy Strategy and Energy Union**, 2017. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/energy-strategy-and-energy-union>. Acesso em: 28 jan. 2019.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorventes na Purificação de Biodiesel de Óleo de Soja**., 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

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.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, Ponta Grossa, v. 28, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, M. O. **Esterificação do glicerol com 2-etilhexanol em meio pressurizado**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2014.

FERREIRA, M. O. **Purificação Da Glicerina Bruta Obtida a Partir Da Transesterificação Do Óleo De Algodão**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2009.

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**, Évora, v. 10, p. 481-484, 2009.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC. 2009.

FRUSTERI, F.; ARENA, F.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; SPADARO, L.; BLASI, O. Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives 69 for diesel fuel. **Applied Catalysis A: General**, Messina, v. 367, p. 77-83, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Jornal of Bioscience ond Bioengineering**, Kobe, v. 92, p. 405-416, 2001.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B. Biodiesel de Soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, Salvador, v. 30 p. 1369-1373, 2007.

GERVAJIO, G. C. Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat**, 2005. p. 1-56.

GREGG, F.; GOODWIN, C. **SVO: powering your vehicle with straight vegetable oil**. Canada: New Society Publisher; 2008.

GUPTA, M.; KUMAR, N. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Delhi, v. 16, p. 4551-4556, 2012.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, Pardubice, v. 101, p. 3242-3245, 2010.

HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A: General**. Wilmington, v. 221, p. 45-62, 2001.

HASH, J.; OKORAFOR, O. C. Crystal size distribution (CSD) of batch salting-out crystallization process for sodium sulfate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. Nova York, v. 47, p. 622-632, 2008.

HESTER, A. Microbial glycerol. **Industrial Bioprocess** v.22, n. 4, p. 3-5, 2000.

HUANG, C.; XU, C.; WANG, B.; HU, X.; LI, J.; LIU, J.; LIU, J.; LI, C. High production of syngas from catalytic steam reforming of biomass glycerol in the presence of methane. **Biomass and Bioenergy**, Chengdu, v. 119, p. 173-178, 2018.

HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH. **Chemical Engineering Journal**, Bangkok, v. 229, p. 334-343, 2013.

**INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA**. Medium term renewable energy market report 2016, Executive summary: market analysis and forecasts to 2021. Disponível em:

<<http://www.g20ys.org/upload/auto/f33620d7095ba5d592f561438d1422a71f1ef3b0.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

KAEWPUANG, T.; PROMARAK, V. Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. **Materials Today: Proceedings**, Nakhon Ratchasima, v. 5, p. 13909-13915, 2018.

KARINEN, R. S.; KRAUSE, A. O. I. New biocomponents from glycerol. **Applied Catalysis A: General**, Helsinki, v. 306, p. 128-133, 2006.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, Chennai, v. 96, p. 1425-1429, 2005.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 27, p. 979-984, 2018.

KIRK-OTHMER, E. T. Glycerol. **Encyclopedia of chemical technology**. In: American Society of Chemistry. Nova York: John Wiley. Disponível em: Wiley.com. Acesso em: 20 dez. 2018.

KIRK-OTHMER, S.; WILEY, J. **Encyclopedia of chemical technology**. 5 ed. In: Glycerol. New York, 2001.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Etherification of Glycerol. **Petroleum and Coal**, Bratislava, v. 45, p. 1-2, 54, 2003.

KLEPÁČOVÁ, K.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. Tert-Butylation of glycerol catalysed by ion exchange resins. **Applied Catalysis A**, Bratislava, v. 294, p. 141-7, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. p. 332.

KONG, K.; LI, D.; MA, W.; ZHOU, Q.; TANG, G.; HOU, Z. Aluminum(III) triflate-catalyzed selective oxidation of glycerol to formic acid with hydrogen peroxide. **Chinese Journal of Catalysis**, Shanghai, v. 40, p. 534-542, 2019.

KONG, P. S.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kaula Lampur, v. 63, p. 533-555, 2016.

KONGJAO, S.; DAMRONGLERD, S.; HUNSOM, M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Bangkok, v. 27, p. 944-949, 2010.

LEMOES, C. O. T.; RADE, L. L.; BARROZO, M. A. S.; CARDOZO-FILHO, L.; HORI, C. E. Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure. **Fuel Processing Technology**, Uberlândia, v. 178, p. 1-6, 2018.

- LI, X.; XIANG, M.; WU, D. Hydrogenolysis of glycerol over bimetallic Cu—Ni catalysts supported on hierarchically porous SAPO-11 zeolite. **Catalysis Communications**, Nanjing v. 119, p. 170-175, 2019.
- LIPINSKY, E. S. Chemicals from biomass: petrochemical substitution options. **Science**, Ohio, v. 21, 1981. p.1465–1471.
- LOPES, F. D. R.; REVILLA, 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, 1999. v.5. p. 393-397.
- MAGHAMI, M.; SADRAMELI, S. M.; SHAMLOO, M. Glycerin purification using asymmetric nano-structured ceramic membranes from production of waste fish oil biodiesel. **Heat and Mass Transfer**, Tehran, v. 54, p. 2683–2690, 2018.
- MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms and Structure**, 4 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**, Bahia Blanca, v. 11, p. 1300-1311, 2007.
- MEHER, L. C. S.; NAIK, D. V.; SUSTAIN S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, p. 248-268, 2006.
- MELERO, J. A.; VICENTE, G.; MORALES, G. Acid-catalysed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructures sílicas. **Applied Catalysis A: General**, Madrid, v. 34, p. 44-51, 2008.
- MELERO, J. A.; VICENTE, G.; PANIAGUA, M.; MORALES, G. MUÑOZ, P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. **Bioresource Technology**, Madrid, v.103, p. 142-151, 2012.
- MENDONÇA, S. J. R. **Síntese e Caracterização de éteres como aditivos oxigenados para o diesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luiz, MA, 2010.
- MORRISON, L. R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian 2005. p. 284-286.
- MORRISON, L.R. **Encyclopedia of Chemical Technology**. In: Glycerol. Nova York Wiley, 1994. p. 921-932.
- MOTA, C. J. A.; C. X. A.; ROSENBAACH Jr., N.; COSTA, J.; SILVA, F. Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasoline. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2733-2736, 2010.
- MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. Glicerquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M.; Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, v.3, p.416-425, 2011.

MUNOZ, P. P. S. **Eterificação de Glicerina com Etanol Usando Materiais Mesoestruturados com Grupos Sulfônicos**. Universidad Rey Ruan Carlos. 2010. Monografia, Móstoles, MAD, 2006.

MUSGUEIRA, L. C. **Obtenção de Derivados Oxigenados do Glicerol de Potencial Uso como Aditivos para Combustíveis**. 2006. Monografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NACHOD, F. C.; SHUBERT, J. **Ion Exchange Technology**. Academic Press inc. New York, USA, 1965. p. 5-12.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W. Purification of crude glycerol using acidification: Effects of acid types and product characterization. **Austin Chemical Engineering**, v. 1, p. 1-6, 2014.

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.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; DZULKEFLY, K.; WANYUNUS, W. M. Z.; HAZIMAH, A. H. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. **Journal of Oil Palm Research**, v.13, p.16-22, 2001.

OOI, T. L.; YONG, K. C.; HAZIMAH, A. H.; DZULKEFLY, K.; WAN YUNUS, W. M. Z. Glycerol Residue – A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. **Jornal of Oleo Science**, v. 53, p. 29-33, 2004.

ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES – OPEC. **World Oil Outlook**. 10 ed. Vienna, Austria, 2016. Disponível em: <[https://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf](https://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO%202016.pdf)>. Acesso em: 28 nov. 2018.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C. D. From glycerol to value-Added Products. **Angewandte Chemie**, Palermo, v. 46, p. 4434-4440, 2007.

PARAMESWARAM, G.; RAO, P. S. N.; SRIVANI, A.; NAGESWARA, R. G.; LINGAIAH, N. Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate. **Molecular Catalysis**, Telangana, v. 451, p. 135-142, 2018.

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

PARIENTE, S.; TANCHOUX, N.; FAJULA, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. **Green Chemistry**. Montpellier Cedex, v. 11, p. 1256-1261, 2008.

PATCHARAVORACHOT, Y.; CHATRATTANAWET, N.; ARPORNWICHANOP, A.; ASSABUMRUNGRAT, S. Optimization of hydrogen production from three reforming approaches of glycerol via using supercritical water with *in situ* CO<sub>2</sub> separation. **International Journal of Hydrogen Energy**. Bangkok, v. 44, p. 2128-2140, 2019.

PERRY, R. H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J. O. H. **Perry's chemical engineers' handbook**, McGraw-Hill, v. 7. 1997.

PINTO, B. P. **Glicerol com alcoóis catalisadas por sólidos ácidos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.  
PINTO, B. P.; LYRA, J. T.; NASCIMENTO, A. C.; MOTA, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. **Fuel**, Rio de Janeiro, v. 168, p. 76-80, 2016.

PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economic and technical implications. **Energy & Fuels**, Córdoba, v. 23, p. 2325–2341, 2009.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, Campinas, v. 24, p. 68-76, 2001.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. COSTA; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, Salvador, v. 32, p. 793-808, 2009.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, Guaratinguetá, v. 27, p. 475–93, 2013.

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**, Penang, v. 14, p. 987-1000, 2009.

REHM, H. **Microbial production of glycerol and other polyols**. 6ed. In: Biotechnology. Special microbial process. Weinheim: VCH, 1988. p. 52-64.

ROHM & HAAS COMPANY. Newman M. Bortnick. **Catalyzing reactions with cation exchange resin**. US 3037052 A, 29 maio 1962. Disponível <  
<https://patentimages.storage.googleapis.com/18/4f/f7/d1ef8d4b0d1269/US3037052.pdf>  
> Acesso em: 8 jul. 2018.

- SANDESH, S.; HALGERI, A. B.; SHANBHAG, G. V. Utilization of renewable resources: Condensation of glycerol with acetone at room temperature catalyzed by organic–inorganic hybrid catalyst. **Molecular Catalysis A: Chemical**, Bangalore, v. 40, p. 73-80, 2015.
- SANTANA, D. C. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleo vegetal como extratante**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- SANTOS, M. B.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Oxidative dehydration of glycerol over alternative H,Fe-MCM-22 catalysts: Sustainable production of acrylic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, Salvador, v. 278, p. 366-377, 2019.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SILVA, C. K. O. **Método Inovador de Ativação de Oxidantes no Tratamento de Poluentes Prioritários e Emergentes**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- SILVA, C. R. B.; GONÇALVES, L. C.; LACHTER, E. R.; MOTA, C. J. A.; Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 20, p. 201-204, 2009.
- SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC Method Development**. John Wiley and Sons, NovaYork, 1997, p. 110.
- SOLOMONS, T. W. G; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- STAMATELATOU, K. **Advanced oil crop biorefineries**. Cambridge: RSC Publishing; 2011.
- TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S. Coke-tolerant SiW<sub>20</sub>-Al/Zr<sub>10</sub> catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Chinese Journal of Catalysis**, Johor, v. 38, p. 1697-1710, 2017.
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Lumpur, v. 27, p. 118-127, 2013.
- TRIFOI, A. R.; AGACHI, P. S.; PAP, T. Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Sibiu, v. 62, p. 804-814, 2016.
- VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, Madrid, v. 92, p. 297-305, 2004.

- VITIELLO, R.; RUSSO, V.; TURCO, R.; TESSER, R.; SERIO, M. D.; SANTACESARIA, E. Glycerol chlorination in a gas-liquid semibatch reactor: New catalysts for chlorohydrin production. **Chinese Journal of Catalysis**, Naples, v. 35, p. 663-669, 2014.
- WANG, S.; WANG, J.; SUN, P.; XU, L.; OKOYE, P. U.; LI, S.; ZHANG, L.; GUO, A.; ZHANG, J.; ZHANG, A. Disposable baby diapers waste derived catalyst for synthesizing glycerol carbonate by the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate. **Journal of Cleaner Production**, Liaoning, v. 211, p. 330-341, 2019.
- WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, Guangzhou, v. 48, p. 184-188, 2007.
- WANG, Z. X.; ZHUGE, J.; FANG, H.; PRIOR, B. A. Glycerol production by microbial fermentation: a review. **Biotechnology Advances**, Wuxi, v.19, p.201-23, 2001.
- WEI, W.; CHUL-WOONG, C.; SOK, K.; MYUNG-HEE, S.; BEDIAKO, J. K.; YEOUNG-SANG, Y. Selective recovery of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) from aqueous solutions by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. **Journal of Molecular Liquids**, Jeonju, v. 216, p. 18-24, 2016.
- WESSENDORF, R.; ERDGAS, K. Glycerinderivate als Kraftstoffkomponenten. **Petrochemie**. v. 48, n. 3, p. 138, 1995.
- XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A. A. Universal Procedure for Crude Glycerol Purification from Different Feedstocks in Biodiesel Production: Experimental and Simulation Study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Indiana, v. 52, p. 14291-14296, 2013.
- XIE, Q.; LI, S.; GONG, R.; ZHENG, G.; WANG, Y.; XU, P.; DUAN, Y.; YU, S.; LU, M.; JI, W.; NIE, J.; JI, J. Microwave-assisted catalytic dehydration of glycerol for sustainable production of acrolein over a microwave absorbing catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, Hangzhou, v. 243, p. 455-462, 2019.
- YANG, C.; ZHANG, F.; LEI, N.; YANG, M.; ZHAO, X.; WANG, A. Understanding the promotional effect of Au on Pt/WO<sub>3</sub> in hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Chinese Journal of Catalysis**, Liaoning, v. 39, p. 1366-1372, 2018.
- YONG, K. C.; OOI, T. L.; DZULKEFLY, K.; WANYUNUS, W. M. Z.; HAZIMAH, A. H. Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation. **Journal of Oil Palm Research**, Selangor, v. 13, p. 39-44, 2001.
- YUAN, Z.; XIA, S.; CHEN, P.; HOU, Z.; ZHENG, X. Etherification of biodiesel based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers. **Energy & Fuels**, Hangzhou, v. 25, p. 3186-3191, 2011.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, Hangzhou, v. 37, p. 527-549, 2008.

## APÊNDICE

✓ Etanol

Figura 38 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

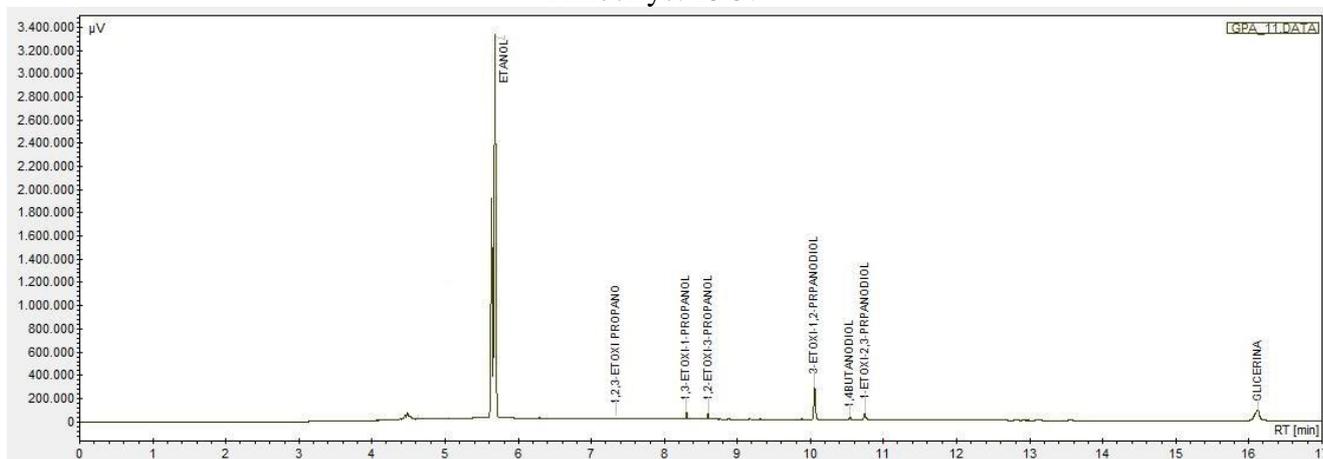


Figura 39 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.

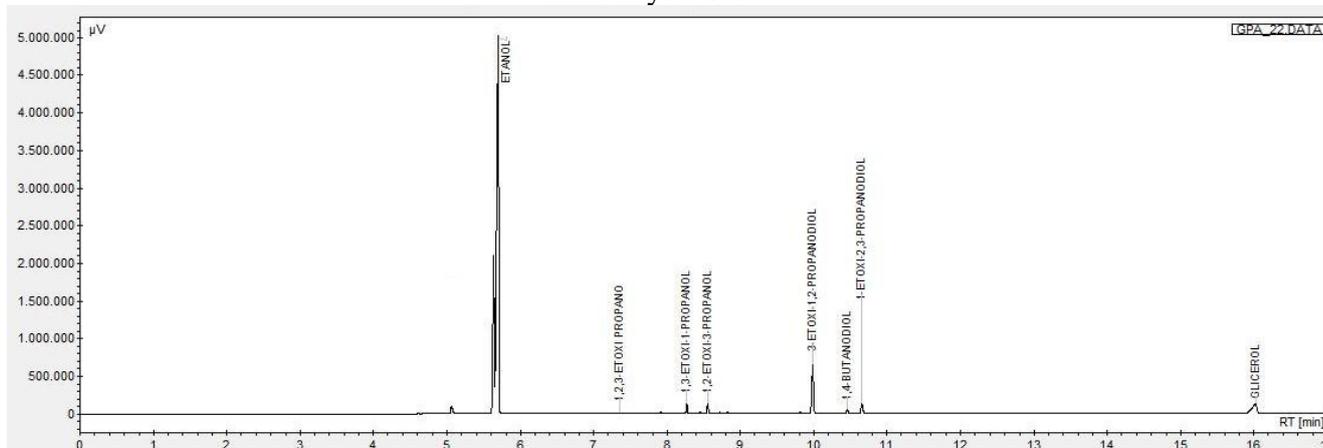


Figura 40 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

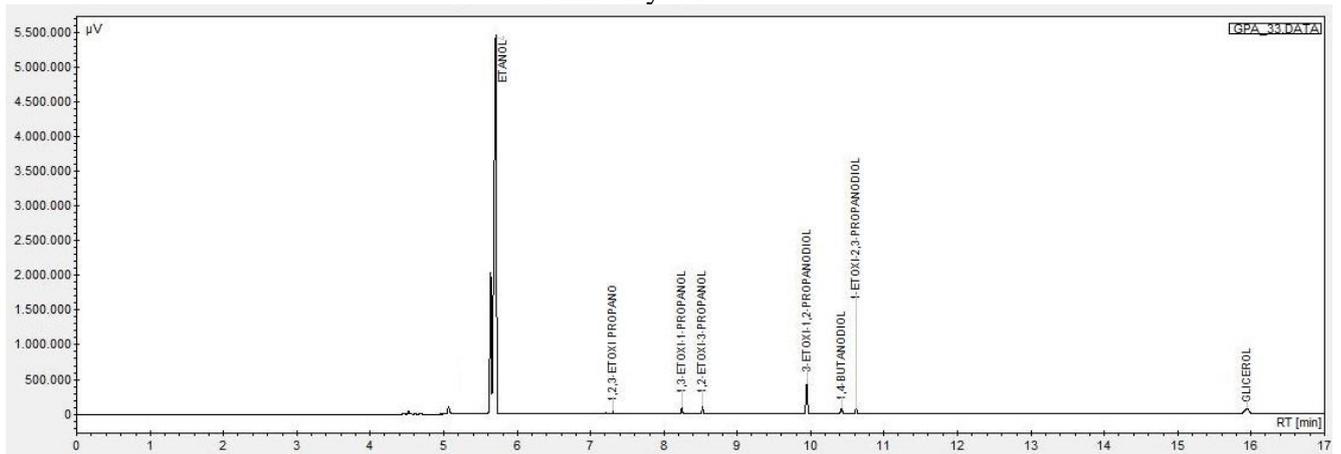


Figura 41 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/etanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.

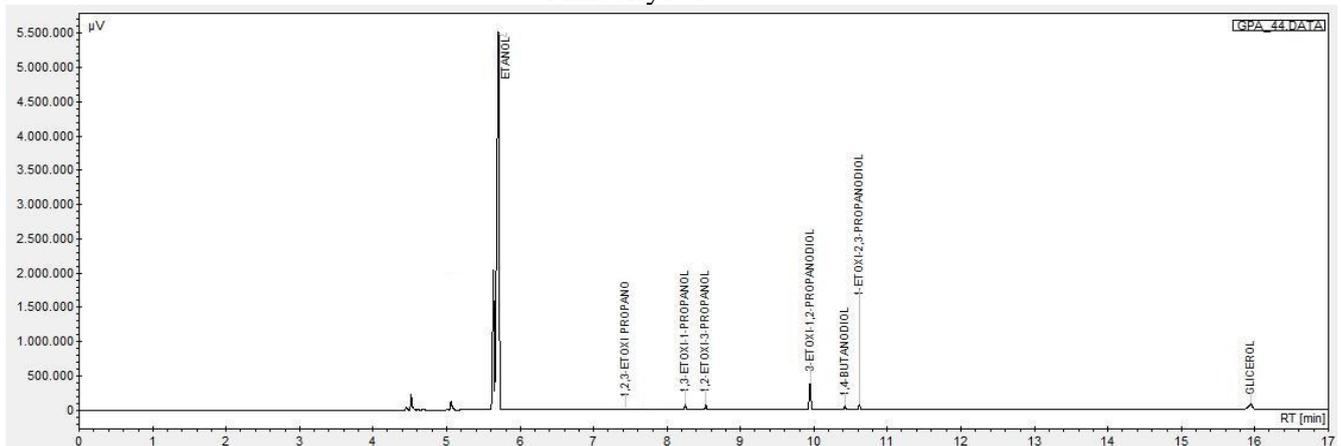


Figura 42 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

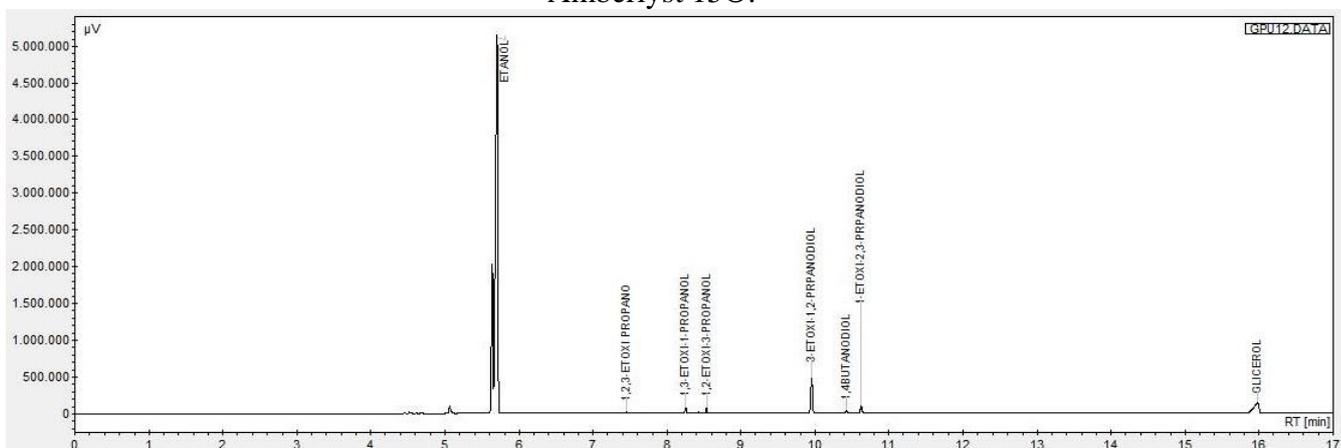


Figura 43 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

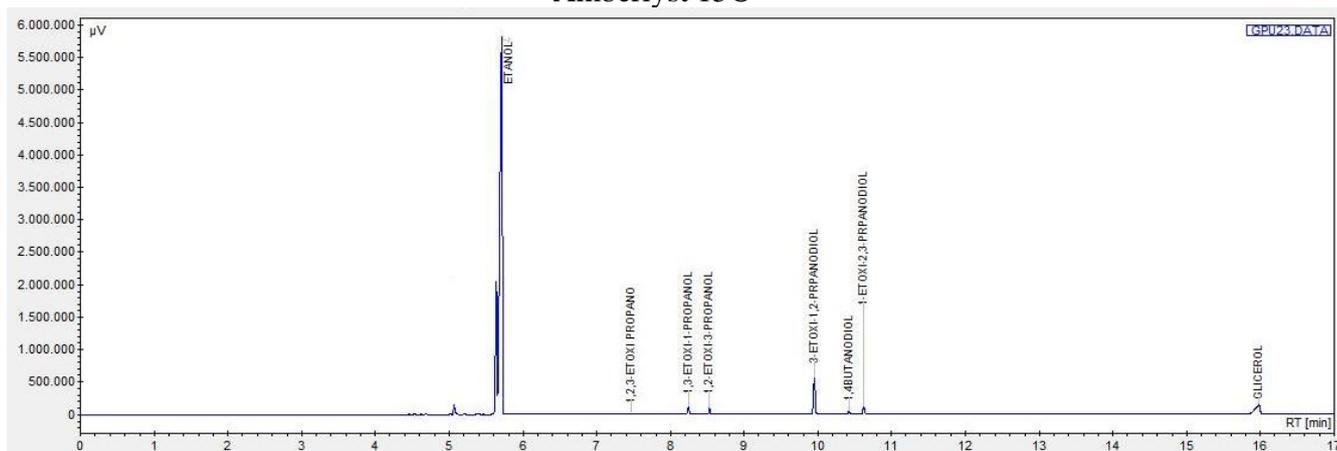


Figura 44 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

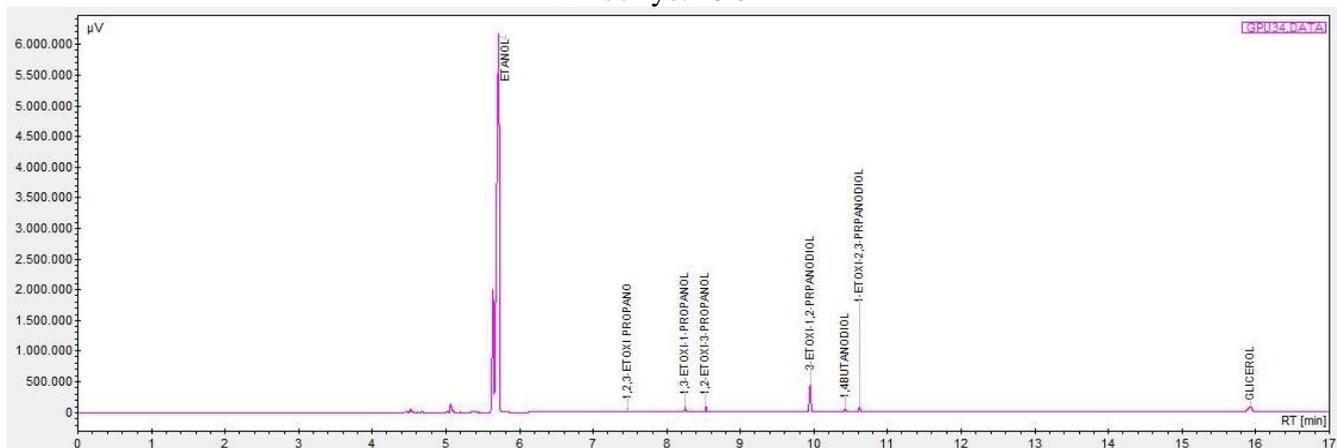
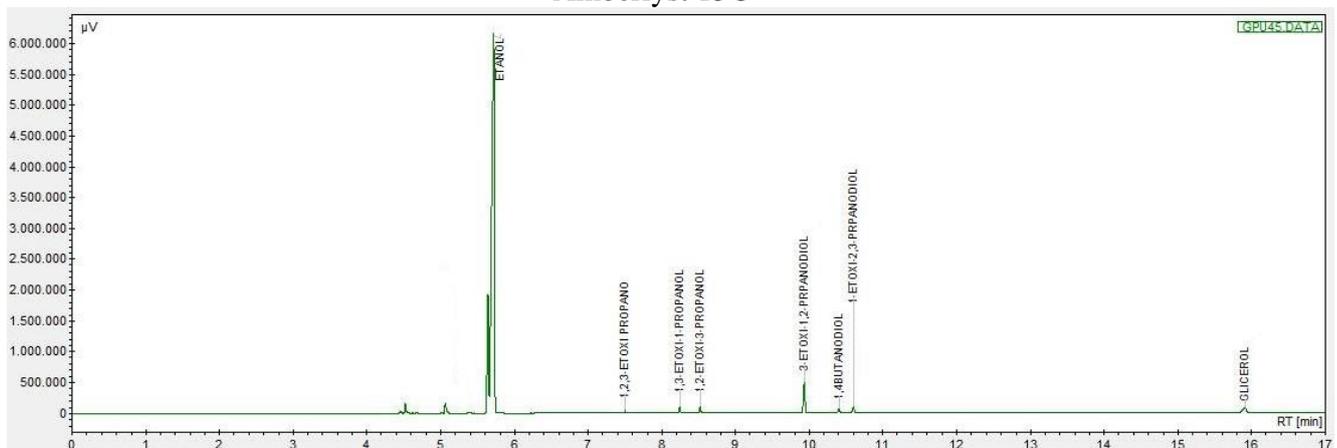


Figura 45 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/etanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®



✓ Isopropanol

Figura 46 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

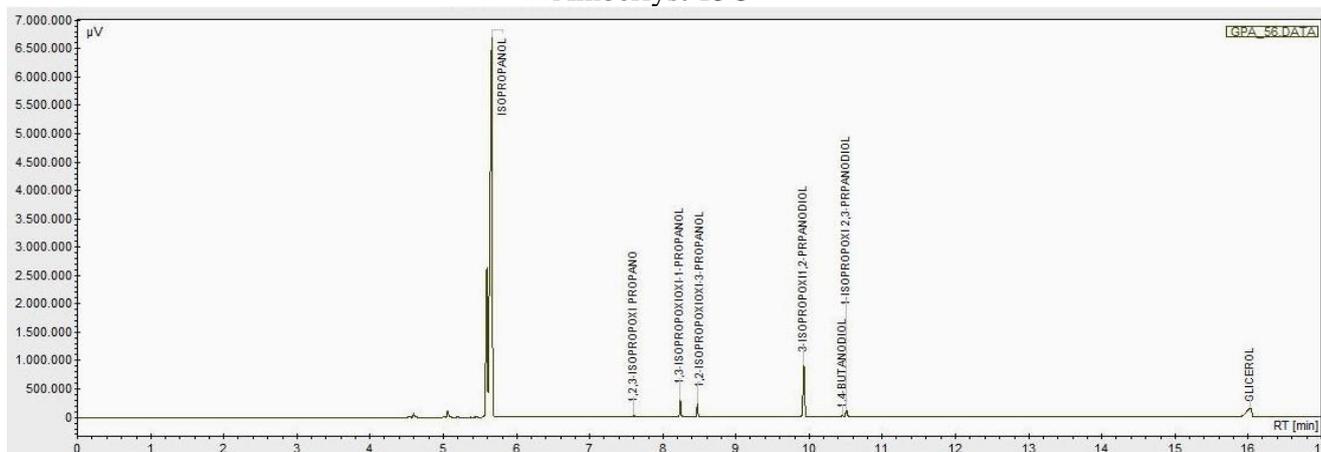


Figura 47 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

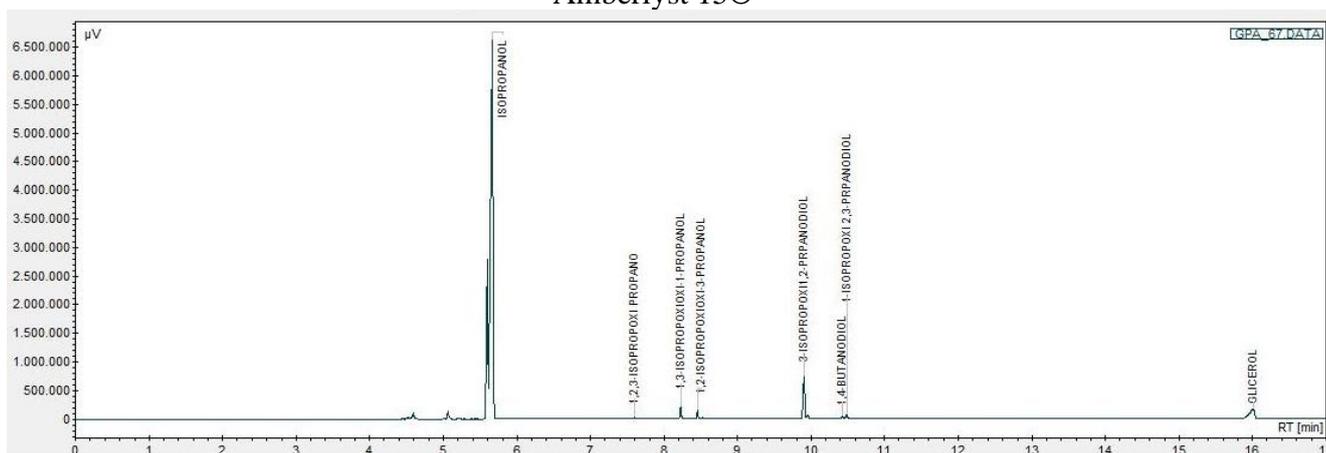


Figura 48 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

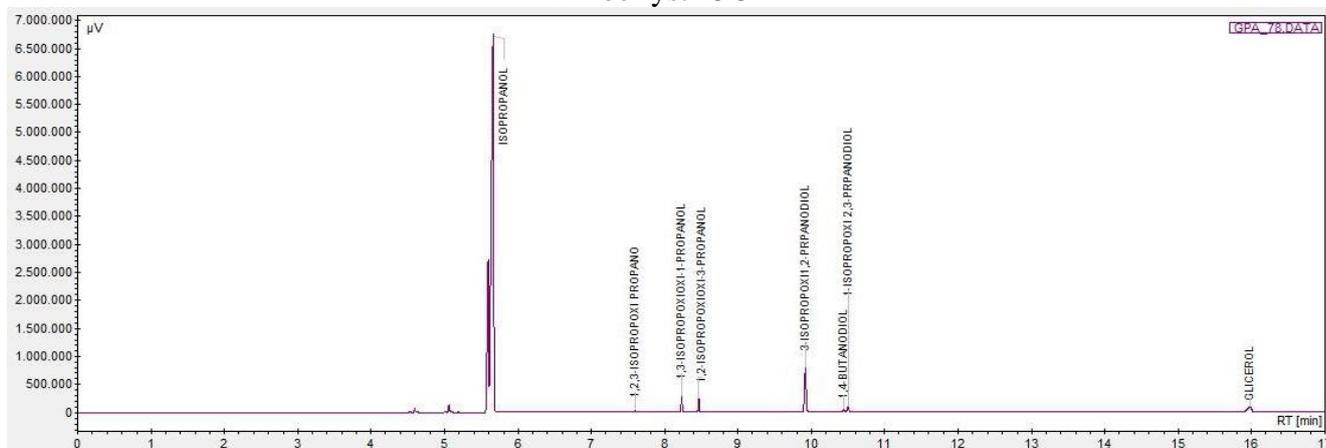


Figura 49 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

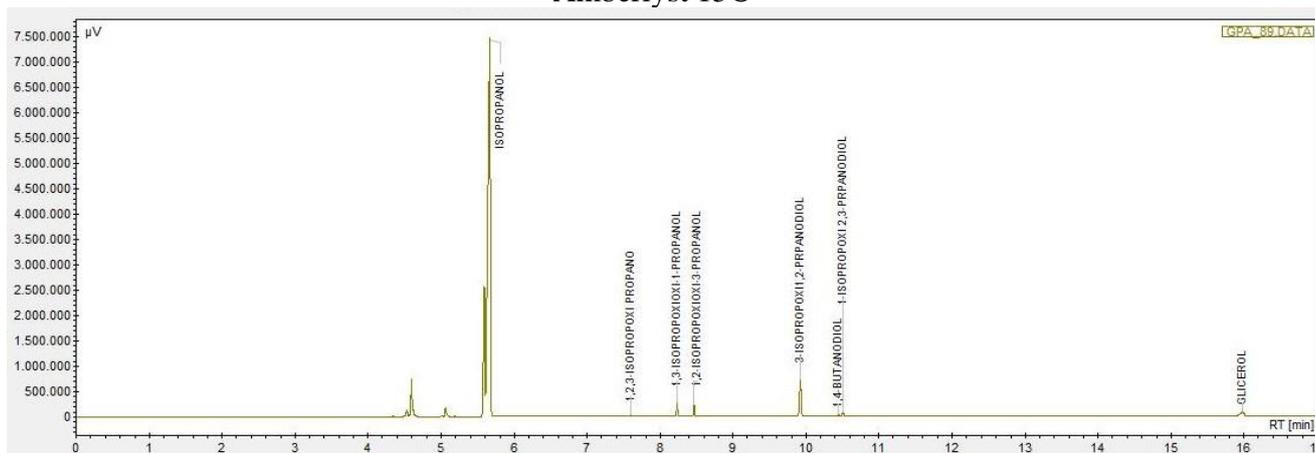


Figura 50 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

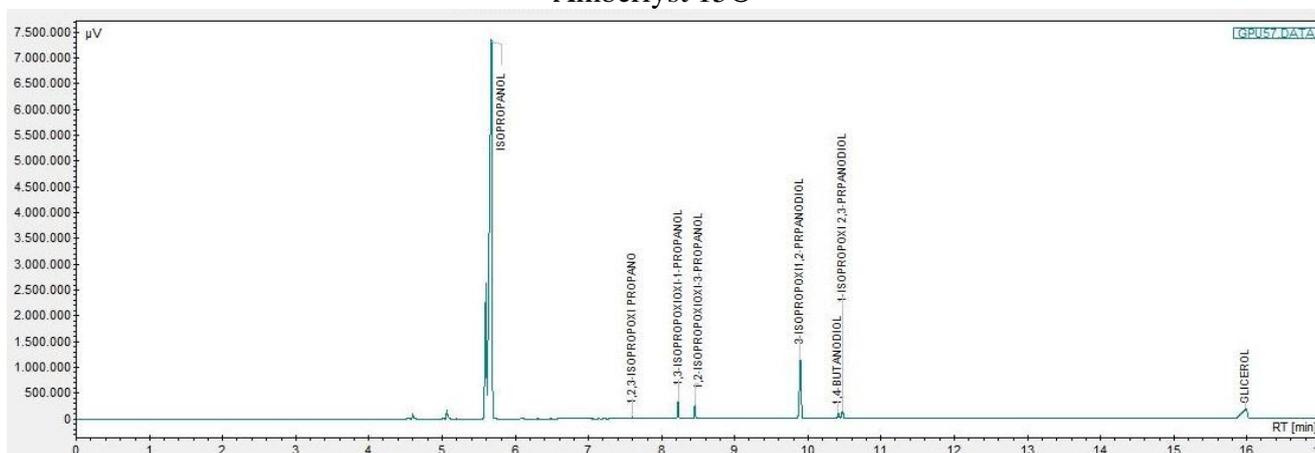


Figura 51 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

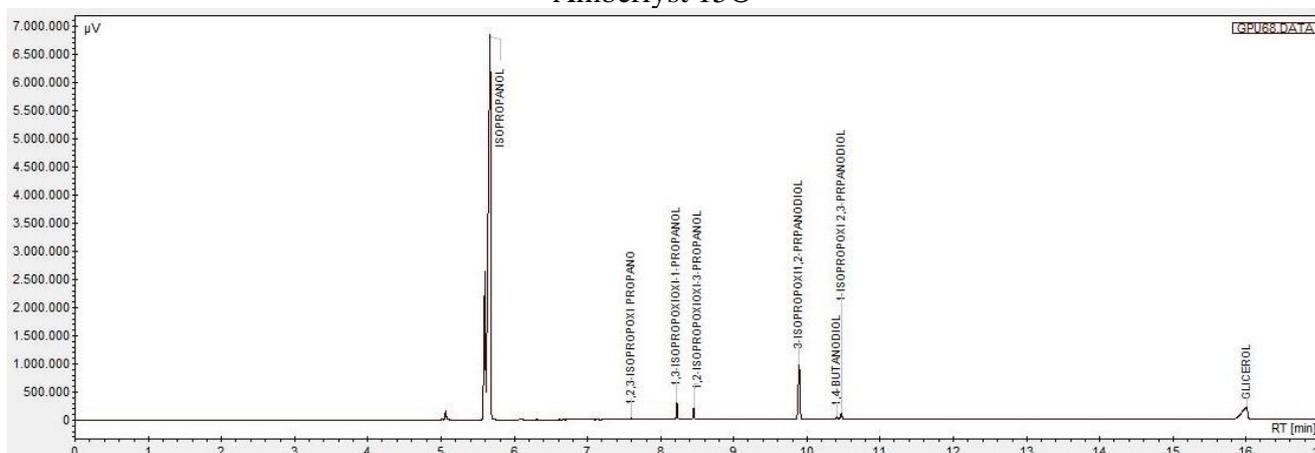


Figura 52 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

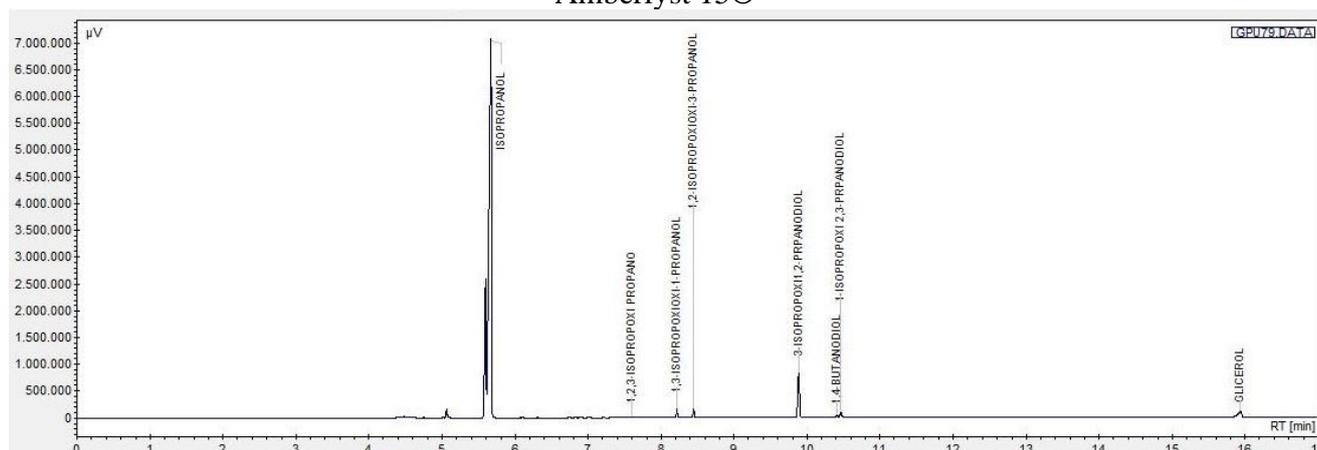
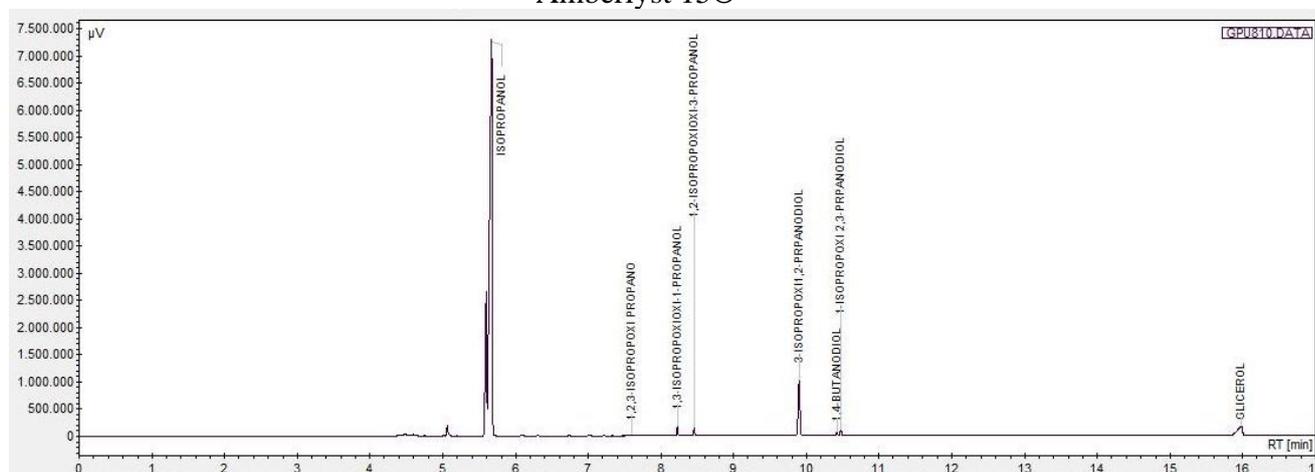


Figura 53 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isopropanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®



## ✓ Isoamílico

Figura 54 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

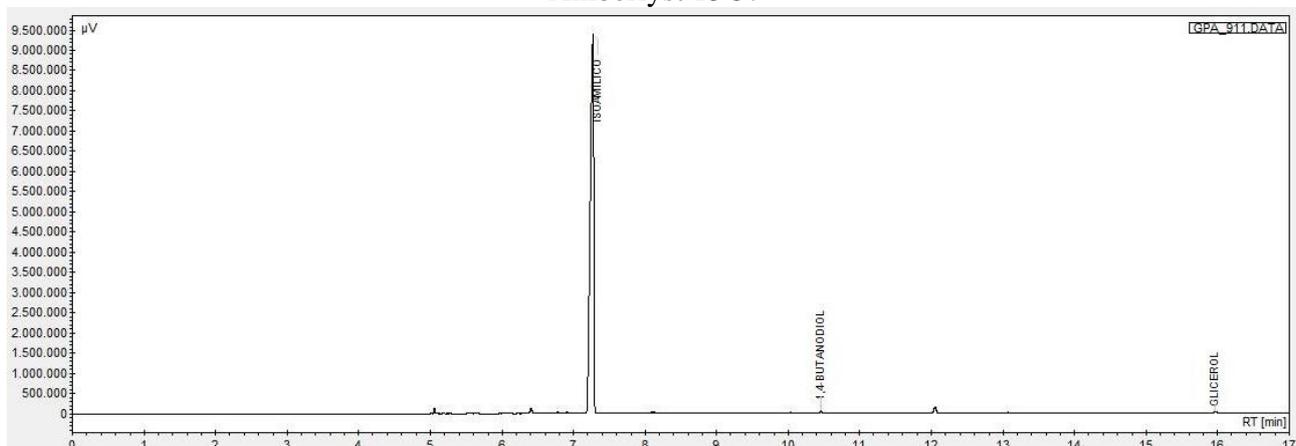


Figura 55 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.

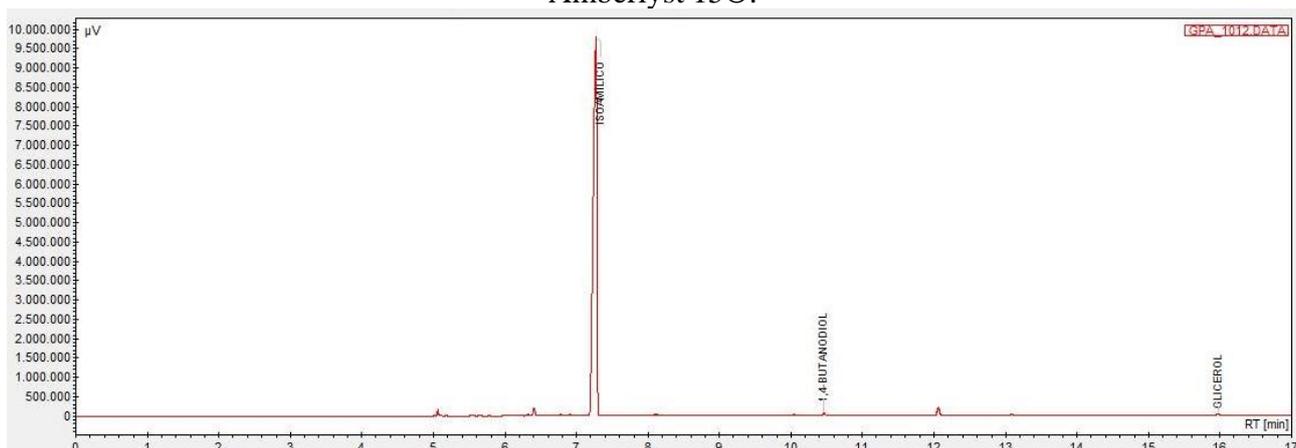


Figura 56 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

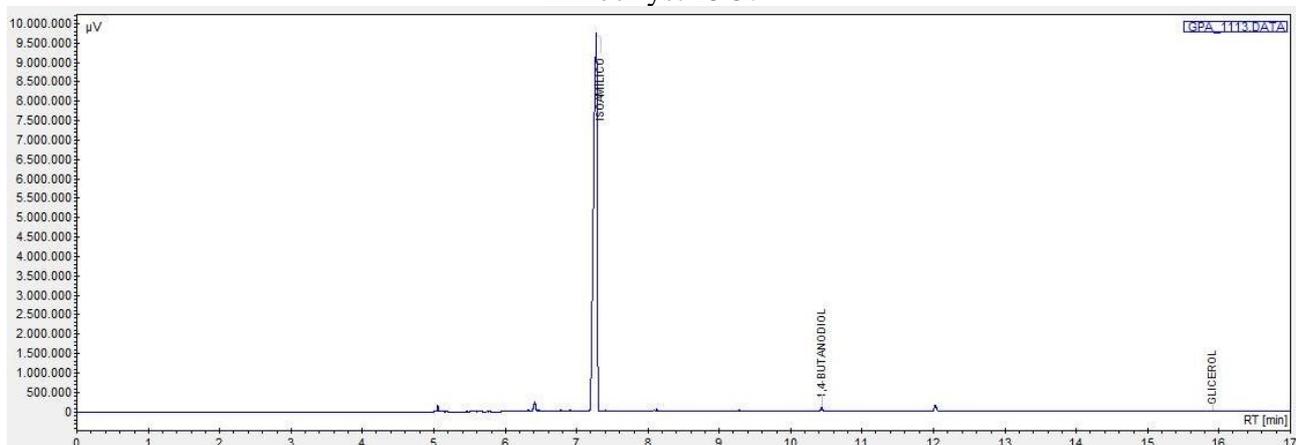


Figura 57 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

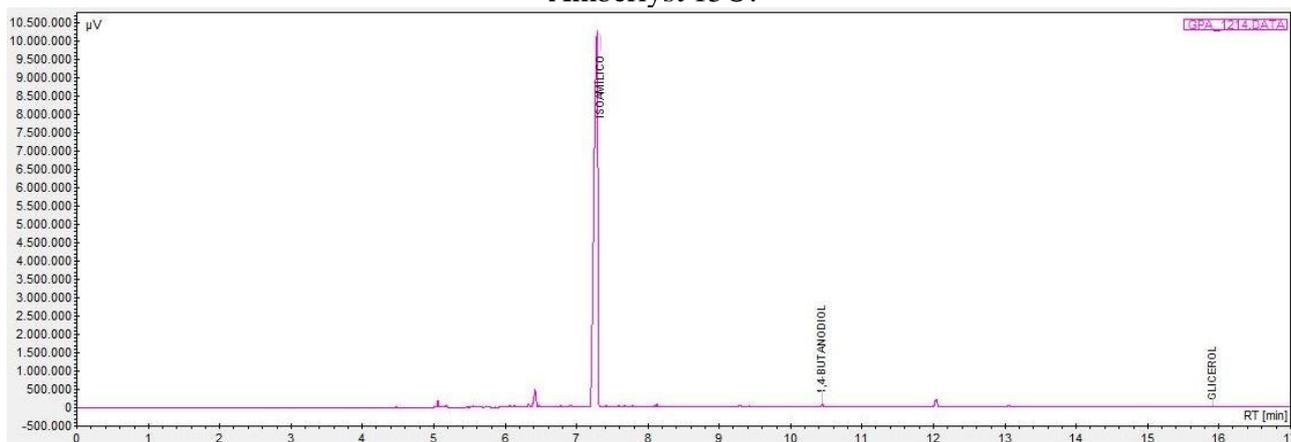


Figura 58 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

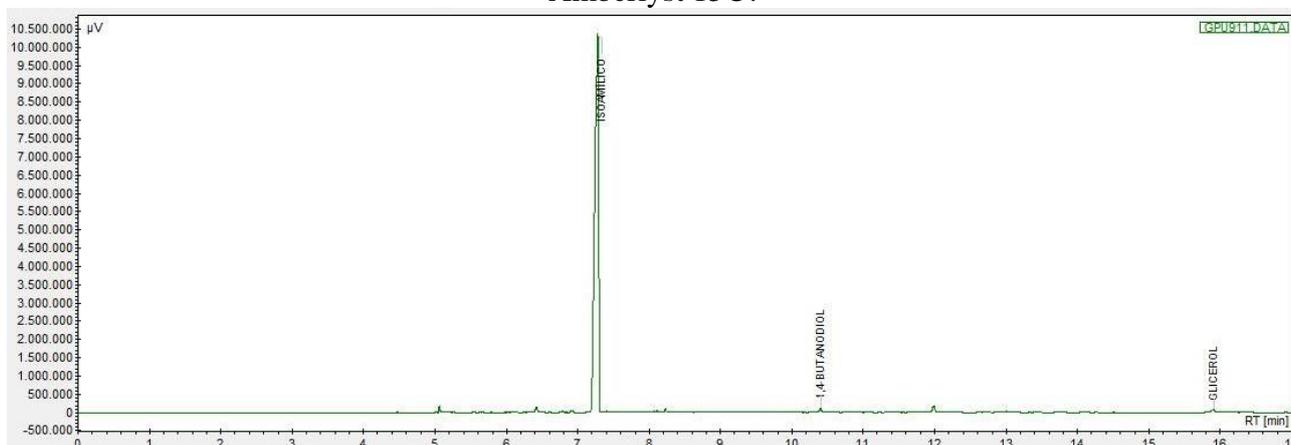


Figura 59 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

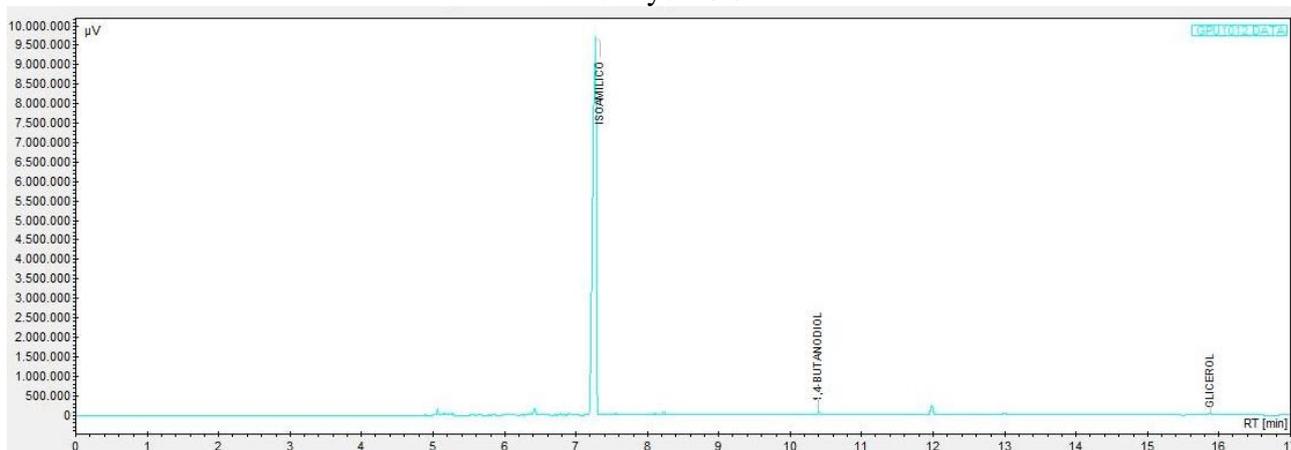


Figura 60 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

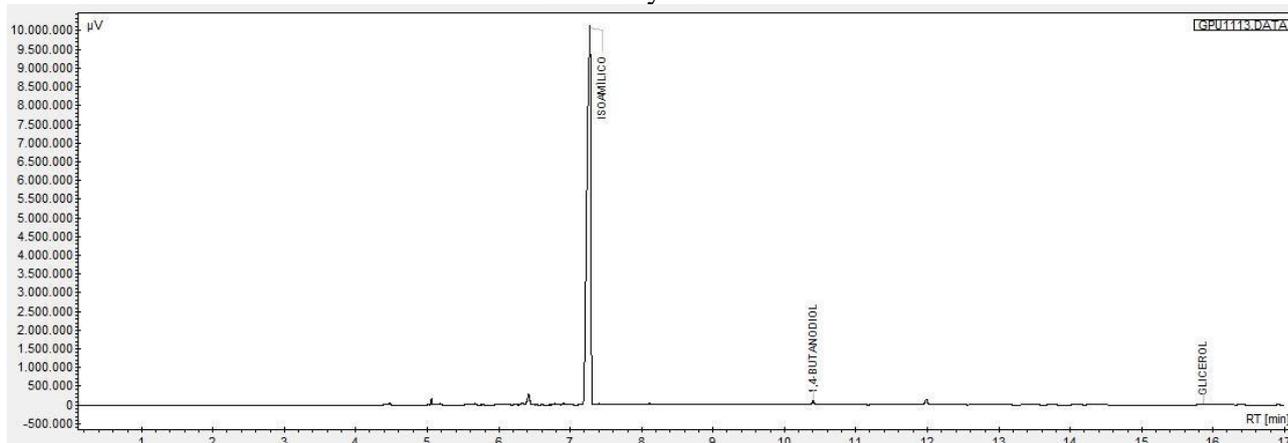
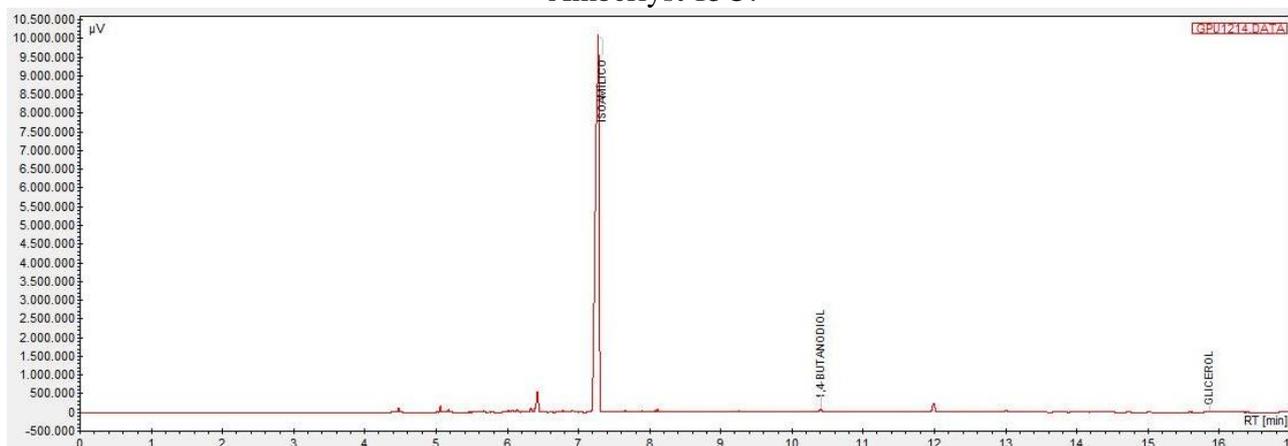


Figura 61 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/isoamílico (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®.



✓ 2-etil hexanol

Figura 62 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®.

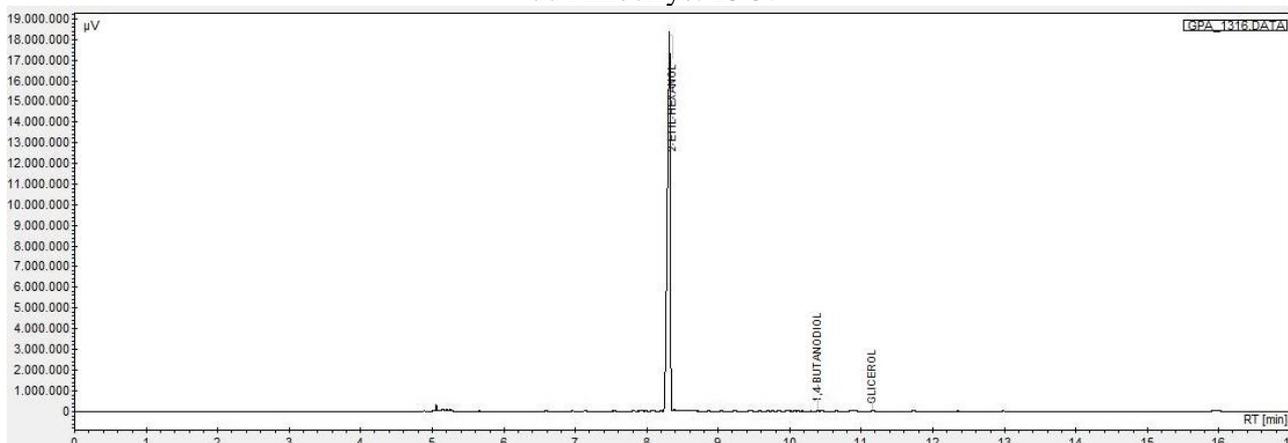


Figura 63 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

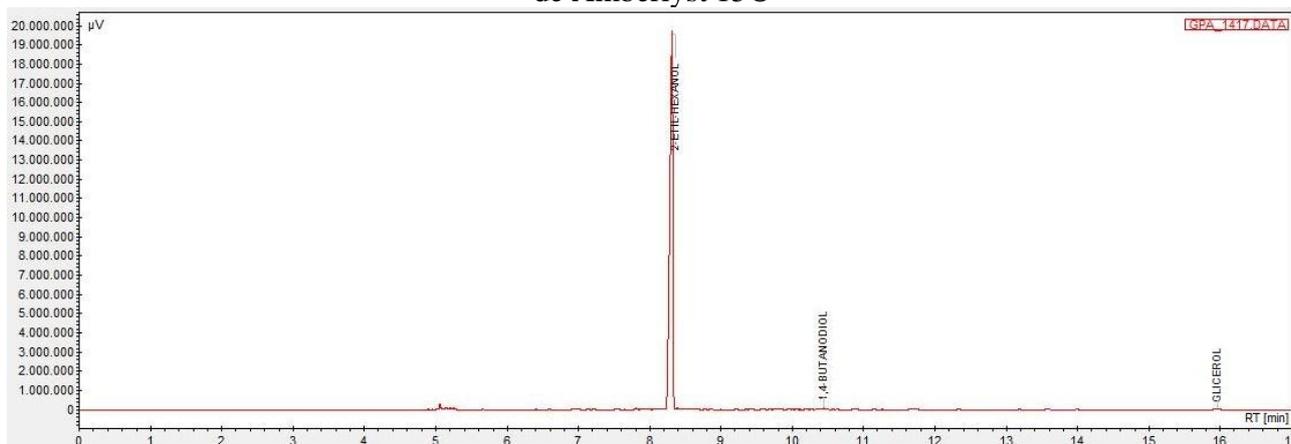


Figura 64 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

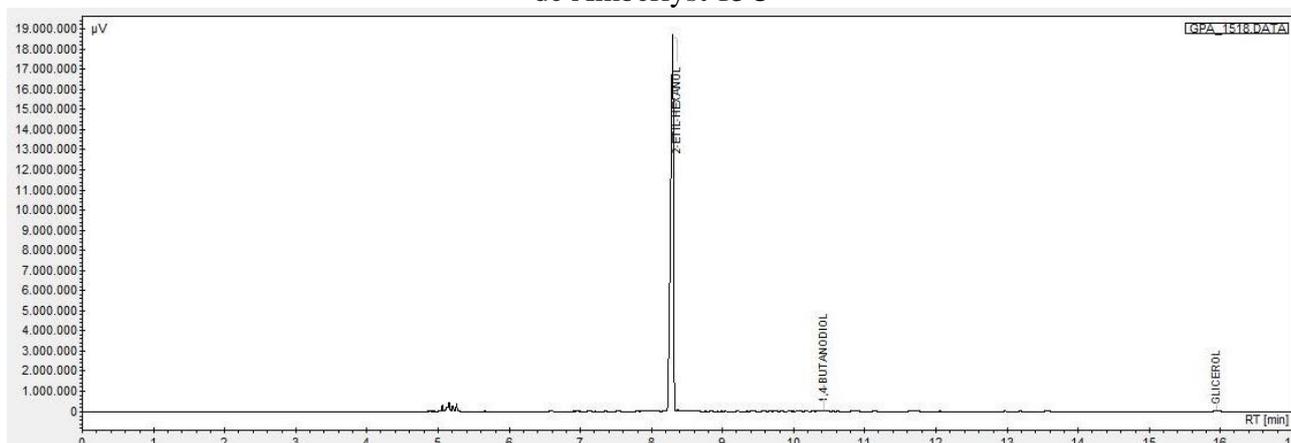


Figura 65 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina comercial/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

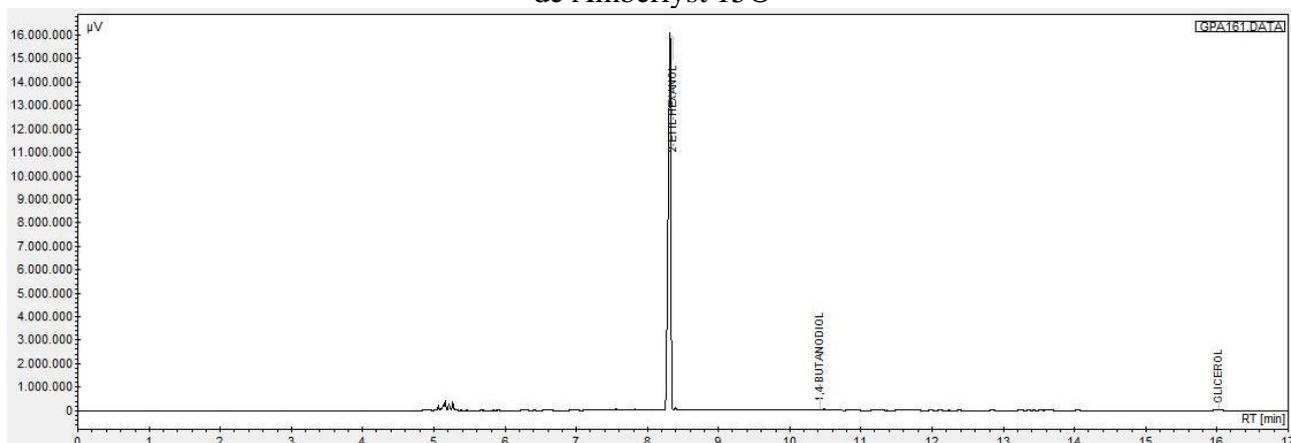


Figura 66 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,5 g de Amberlyst 15®

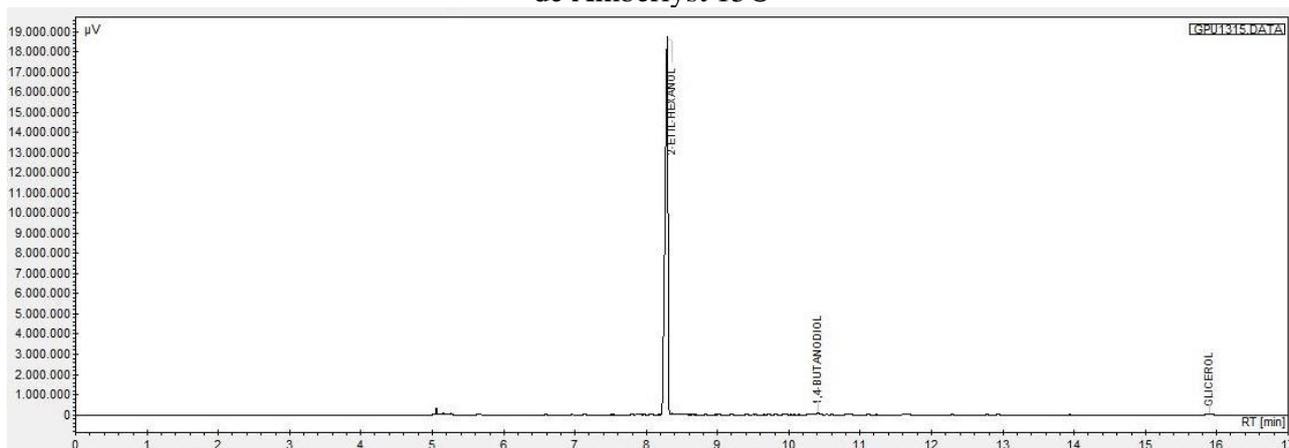


Figura 67 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:3), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

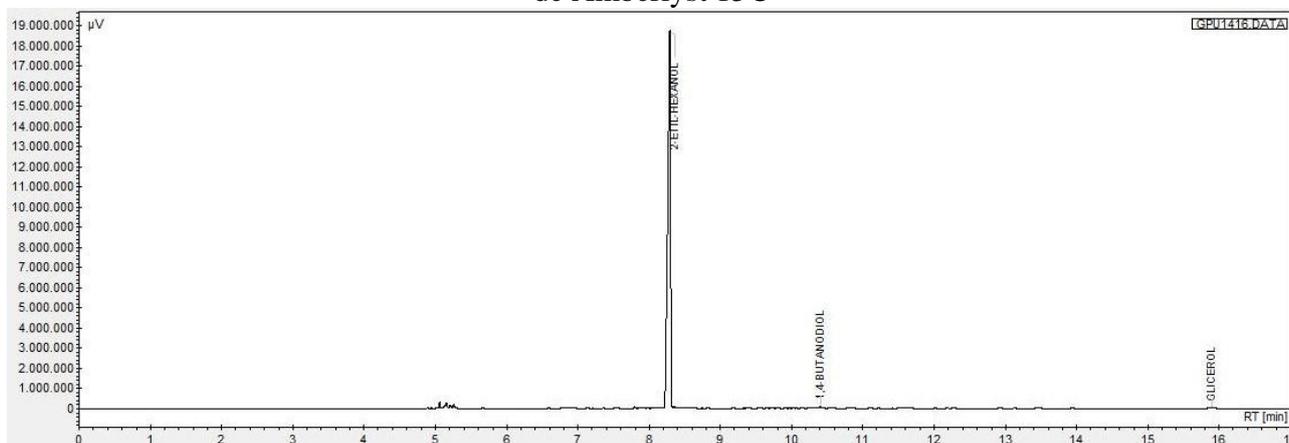


Figura 68 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 6 horas de tempo reacional e 0,6 g de Amberlyst 15®

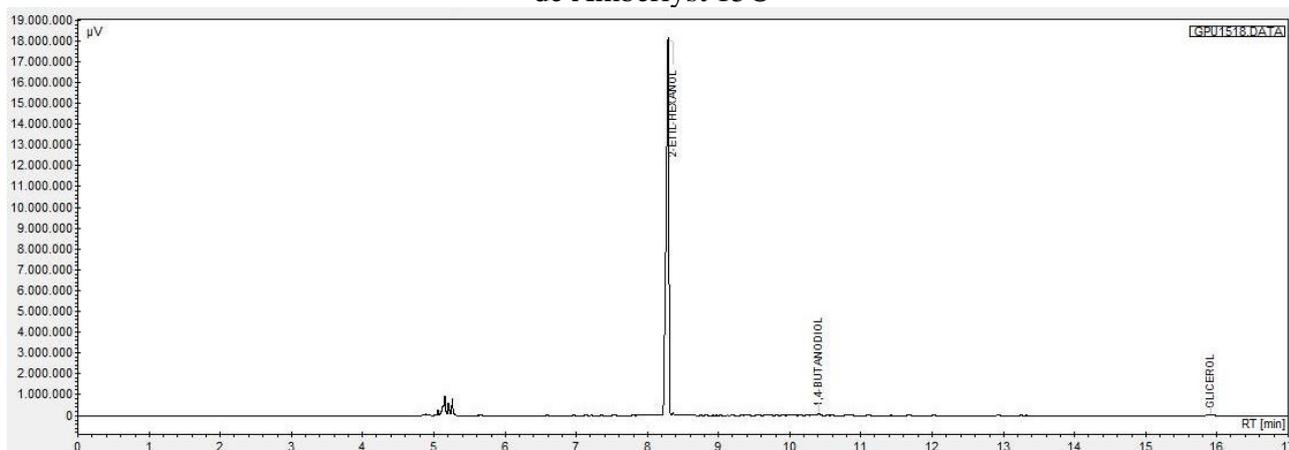


Figura 69 - Cromatograma da reação de eterificação para uma razão molar glicerina purificada/2-etil hexanol (1:6), temperatura 180°C, 8 horas de tempo reacional e 1,0 g de Amberlyst 15®

