



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

SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA

**OBTENÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL ASSISTIDA POR ULTRASSOM E
SÍNTESE DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO BIODEGRADÁVEL**

FORTALEZA

2023

SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA

**OBTENÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL ASSISTIDA POR ULTRASSOM E
SÍNTESE DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO BIODEGRADÁVEL**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

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

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

- S583o Silva, Silvia Shelly Otaviano da.
Obtenção de carbonato de glicerol assistida por ultrassom e síntese de inibidor de incrustação biodegradável / Silvia Shelly Otaviano da Silva. – 2023.
118 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
1. Biodiesel. 2. Carbonato de glicerol. 3. Incrustação. 4. Inibidor de incrustação. 5. Abertura de anel. I. Título.

CDD 660

SILVIA SHELLY OTAVIANO DA SILVA

**OBTENÇÃO DE CARBONATO DE GLICEROL ASSISTIDA POR ULTRASSOM E
SÍNTESE DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO BIODEGRADÁVEL**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em 02/06/2023

BANCA EXAMINADORA

Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Maria Rosiene Antunes Arcanjo

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Ricardo José Pontes Lima
École Polytechnique Montréal (POLYMTL)

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 Sália 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 amigos que a pesquisa me proporcionou conhecer, Ana Lorena, Daniele Barbosa, Isabela Alves, Jamilly Salustiano, João Victor, Maria Luiza Leal, Maria Marliete Fernandes, Matheus Rocha, Phillipe Tavares, Pedro Nogueira, Rodolpho Monteiro, Solange Quintela.

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, a Dra. Maria Aleksandra de Sousa, ao Dr. Diego Lomonaco e ao Dr. Ricardo José Pontes 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.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - FUNCAP

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 carbonato de glicerol por meio da reação de transesterificação entre uma fonte de triglicérido e o dimetil carbonato (DMC) vem sendo cada dia mais investigada, pois possibilita a geração do biodiesel e carbonato de glicerol, na qual essa segunda por apresentar vários sítios ativos, se mostra como uma molécula bastante reativa, proporcionando uma vasta possibilidade de aplicações. Dentre essas aplicabilidades, está a geração de inibidores de incrustação, tendo em vista a necessidade atual de produtos livres de nitrogênio e fósforo que são potenciais causadores dos processos de eutrofização dos corpos de água. Nesse estudo, inicialmente foram avaliados os parâmetros do ultrassom (utilizado como intensificador do processo reacional) considerando 0,5 de ciclo e uma variação de 0 – 100% de frequência, para reação de transesterificação, visando a obtenção do biodiesel e do carbonato de glicerol. Em seguida foram analisadas as condições reacionais variando razão molar óleo de coco (triglicérido):DMC (1:4 – 1:8), carga de catalisador (metóxido de sódio) (1-5%). Após a obtenção do carbonato de glicerol, o mesmo foi aplicado na etapa de abertura do anel epóxido do ricinoleato de metila. As reações foram conduzidas por meio de plajenamento CCD, utilizando como catalisador o fosfato de nióbio (NbOPO_4), para seguintes condições, a variação de razão molar epóxido:carbonato de glicerol (1:1 – 1:3), temperatura (80 – 120 °C) e carga de catalisador (1 – 1,5% p/p), o tempo reacional foi fixado em 24h. Por último foi avaliado o desempenho do inibidor para uma variação de 500 a 2000ppm de inibidor, entre 0 – 240 min. O teor de FAME e a seletividade do carbonato foram avaliadas por Cromatografia Gasosa (CG), para as quais os melhores resultados obtidos foram para um teor de FAME de 70,68% e seletividade de 80,22% para o carbonato de glicerol. A avaliação da reação de epoxidação e abertura de anel epóxido foi validada por meio da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e índice de acidez, sendo possível a obtenção no melhor ensaio de 100% de abertura do anel oxirano, quando avaliada a ligação C-O-C referente ao epóxido ($A_{\text{FTIR (C-O-C)}}$). A eficiência do inibidor de incrustação produzido foi avaliada por meio de testes em batelada utilizando uma salmoura sintética, rica em carbonato de cálcio, na qual foram avaliados os resultados de turbidez inferior a 10 NTU, comprovando o bom desempenho do inibidor desenvolvido.

Palavras-chave: biodiesel, carbonato de glicerol, incrustação, inibidor de incrustação, abertura de anel.

ABSTRACT

The production of glycerol carbonate through the transesterification reaction between a source of triglyceride and dimethyl carbonate (DMC) has been increasingly investigated, as it enables the generation of biodiesel and glycerol carbonate, in which the latter presents several active sites, is shown as a very reactive molecule, providing a wide range of applications. Among these applications, there is the generation of scale inhibitors, in view of the current need for nitrogen and phosphorus-free products that are potential causes of eutrophication processes in water bodies. In this study, the parameters of the ultrasound (used as an intensifier of the reaction process) were initially evaluated considering 0.5 of cycle and a variation of 0 - 100% of frequency, for the transesterification reaction, aiming at obtaining biodiesel and glycerol carbonate. Next, the reaction conditions were analyzed, varying the molar ratio of coconut oil (triglyceride): DMC (1:4 – 1:8), catalyst load (sodium methoxide) (1-5%). After obtaining glycerol carbonate, it was applied in the step of opening the epoxide ring of methyl ricinoleate. The reactions were conducted by means of CCD plajenamento, using niobium phosphate (NbOPO₄) as catalyst, for the following conditions, the variation of molar ratio epoxide:glycerol carbonate (1:1 – 1:3), temperature (80 – 120 °C) and catalyst loading (1 – 1.5% w/w), the reaction time was fixed at 24h. Finally, the performance of the inhibitor was evaluated for a variation of 500 to 2000ppm of inhibitor, between 0 - 240 min. The FAME content and carbonate selectivity were evaluated by Gas Chromatography (GC), for which the best results obtained were for a FAME content of 70.68% and selectivity of 80.22% for glycerol carbonate. The evaluation of the epoxidation reaction and opening of the epoxide ring was validated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and acidity index, making it possible to obtain 100% opening of the epoxide ring, when evaluating the C-O bond referring to the epoxide ($A_{FTIR (C-O-C)}$). The efficiency of the scale inhibitor produced was evaluated through batch tests using a synthetic brine, rich in calcium carbonate, in which the results of turbidity lower than 10 NTU were evaluated, proving the good performance of the developed inhibitor.

Keywords: biodiesel, glycerol carbonate, scale, scale inhibitor, ring opening.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtos obtidos a partir do glicerol.....	21
Figura 2 - Rotas de obtenção do carbonato de glicerol	23
Figura 3 - Reação de formação do biodiesel e carbonato de glicerol.....	24
Figura 4: Aplicações do carbonato de glicerol	31
Figura 5 - Presença de incrustação em tubulação de petróleo	32
Figura 6 - Fases de crescimento do cristal.....	33
Figura 7 - Atuação do EDTA como quelante no cátion cálcio	36
Figura 8 - Moléculas não-poliméricas que atuam como inibidores.....	40
Figura 9 - Estrutura do ácido ricinoléico	44
Figura 10 - Reação de obtenção do epóxido do ricinoleato de metila.....	45
Figura 11 - Esquema de ataque ao anel epóxido assimétrico	46
Figura 12 - Esquema da abertura do epóxido do ricinoleato com o carbonato de glicerol	47
Figura 13 - Estrutura do Fosfato de Nióbio	48
Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia abordada.....	50
Figura 15 - Esquema do aparato experimental utilizando o ultrassom.....	51
Figura 16 - Esquema do aparato experimental utilizando o método convencional.....	52
Figura 17 - Síntese de ésteres metílicos a partir do óleo de mamona.....	54
Figura 18 - Espectro de FTIR do carbonato de glicerol	66
Figura 19 - Espectro de ¹ H-RMN do carbonato de glicerol	67
Figura 20 - Cromatograma do carbonato de glicerol.....	68
Figura 21 - Reação de transesterificação	68
Figura 22 - Reação de transesterificação usando ultrassom, ciclo 0,5 e amplitude variando de 0 a 100%, usando razão molar óleo de coco:glicerol:DMC de 1:4:4, catalisador 1,0 % em peso e tempo de reação de 2 h.	69
Figura 23 - Reação de transesterificação usando ultrassom, como 0,5 ciclo e amplitude de 60%, usando razão molar de óleo de coco/DMC de 1:4, variando de 1,0 - 5% em peso de catalisador e tempo de reação de 2 h.	70
Figura 24 - Reação de transesterificação usando ultrassom, como 0,5 ciclo e amplitude de 60%, usando razão molar de óleo de coco/glicerol variando de 1:4 a 1:8, variando de 1,0% em peso de catalisador e tempo de reação de 2 h	71

Figura 25 - Estudo da reação de transesterificação "convencional" utilizando razão molar óleo de coco/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 2h e variando de 30 - 50 °C.....	72
Figura 26 - Estudo comparativo da reação de conversão do glicerol por via "convencional e ultrassom" utilizando razão molar glicerol/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 1h. Para o ultrassom 0,5 de ciclo e 60% de frequência e para a convencional ...	74
Figura 27 - Estudo comparativo da seletividade de carbonato de glicerol em relação as reações "convencional e ultrassom" utilizando razão molar glicerol/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 1h. Para o ultrassom 0,5 de ciclo e 60% de frequência	74
Figura 28 - Cromatograma dos ésteres metílicos derivados do óleo de mamona	75
Figura 29 - Espectro de FTIR das amostras do óleo de mamona e do epóxido do éster metílico	76
Figura 30 - Espectro de FTIR comparativo das amostras de óleo epóxido do ricinoleato de metila, carbonato de glicerol e a reação sem catalisador (RS/cat)	77
Figura 31 - Reação de abertura de anel epóxido, usando razão molar epóxido/carbonato de glicerol variando de 1:3, 1,0% p/p de catalisador (Al_2O_3 , SnO_2 , Nb_2O_5 e $NbOPO_4$) e tempo de reação de 24.....	78
Figura 32 - Espectro comparativo de 1H -RMN em relação ao epóxido do ricinoleato e o produto da reação $ABNbOPO_4$	80
Figura 33 - Espectro comparativo de 1H -RMN em relação ao epóxido do ricinoleato e o produto da reação $ABNbPO_4$ obtidos após o estudo do comportamento da reação em função do tempo de 24h	81
Figura 34 - Residual de epóxido em função do tempo, obtido a partir dos espectros de 1H RMN.....	82
Figura 35 - Reação proposta para abertura do anel epóxido do éster metílico com carbonato de glicerol.....	83
Figura 36 - (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e (b): diâmetro médio de poros do $NbOPO_4$	84
Figura 37 - Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção de piridina no $NbOPO_4$	85
Figura 38 - Superfícies de resposta. Considerando 1:1–1:3 (epóxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C	88
Figura 39 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação a remoção da $A_{FTIR}(C-O-C)$	89

Figura 40 - Superfícies de resposta relativas ao índice de acidez. Considerando 1:1–1:3 (epoxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C	92
Figura 41 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação ao índice de acidez	93
Figura 42 - Superfícies de resposta relativas à turbidez. Considerando 1:1–1:3 (epoxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C	95
Figura 43 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação a turbidez	96
Figura 44 – Curva de TGA do inibidor produzido	97
Figura 45 – Espectro ¹ H-RMN do inibidor produzido	98
Figura 46 – Ensaios de avaliação de turbidez para pontos sem inibidor, 500, 1000 e 2000 a 30 °C.....	100
Figura 47 – Ensaios de avaliação de turbidez para pontos sem inibidor, 500, 1000 e 2000 ppm a 60 °C	101
Figura 48 – MEV da morfologia do cristal dos sais após o ensaio em batelada as amostras sem inibidor (A) e com inibidor nas concentrações de 500 (B), 1000(C), 2000(D) ppm	103

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Rotas de reação do glicerol.....	21
Tabela 2 - Níveis do planejamento de composto central (CCD).....	55
Tabela 3 - Planejamento de composto central (CCD).....	56
Tabela 4 - Composição da salmoura sintética.....	57
Tabela 5 - Condições da cromatografia gasosa.....	59
Tabela 6 - Resultado da avaliação da abertura do anel epóxido de éster metílico, avaliado em relação a A_{FTIR} (C-O-C).....	78
Tabela 7 - Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação a abertura do anel oxirano por meio da avaliação da A_{FTIR} (C-O-C).....	85
Tabela 8 - Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação ao índice de acidez.....	89
Tabela 9 - Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação a turbidez.....	93
Tabela 10 - Deslocamentos químicos do espectro de 1H -RMN do inibidor produzido.....	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Glicerol gerado na produção do biodiesel	19
2.1.1	<i>Derivados do Glicerol</i>	21
2.2	Produção de Carbonato de Glicerol (CG)	22
2.2.1	<i>Transesterificação do carbonato de glicerol (CG) utilizando dimetil carbonato (DMC)</i>	24
2.2.2	<i>Fatores que influenciam na reação</i>	28
2.2.3	<i>Aplicações do carbonato de glicerol</i>	31
2.2.3.2	<i>Inibidor de incrustação</i>	34
2.2.3.2.3	Reação de obtenção dos inibidores.....	43
3	METODOLOGIAS	49
3.1	Materiais	49
3.2	Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos	50
3.2.1	<i>Preparação do carbonato de glicerol utilizado com referência</i>	51
3.2.2	<i>Preparação dos ésteres metílicos e carbonato de glicerol (via ultrassom x convencional)</i>	51
3.3	Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção do inibidor de incrustação	53
3.3.1	<i>Reação de transesterificação para obtenção de ésteres metílicos</i>	53
3.3.2	<i>Reação de epoxidação do éster metílico</i>	54
3.3.3	<i>Reação de abertura de anel do epóxido do éster metílico</i>	55
3.4	Aplicação do inibidor de incrustação produzido	58
3.4.1	<i>Preparação da salmoura sintética</i>	58
3.4.2	<i>Avaliação do desempenho de inibição do produto gerado (inibidor)</i>	58
3.5	Métodos analíticos (carbonato de glicerol) e (éster metílico, epóxido e produto final)	59
3.5.1	<i>Cromatografia Gasosa (CG)</i>	59
3.5.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR</i> ...	61
3.5.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	61
3.5.4	<i>Índice de acidez</i>	62

3.5.6	<i>Análise de Termogravimétrica</i>	63
3.5.7	<i>Microscopia Eletônica de Varredura (MEV)</i>	64
3.5.8	<i>Turbidez da salmoura sintética antes e após a utilização do inibidor</i>	64
3.5.9	<i>Avaliação dos catalisadores</i>	65
3.5.9.2	<i>Sítios ácidos</i>	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos	66
4.1.1	<i>Caracterização do carbonato de glicerol (GC) produzido</i>	66
4.1.2	<i>Etapas reacionais para obtenção de carbonato de glicerol</i>	68
4.1.3	<i>Estudos da influência da utilização do ultrassom para a reação de transesterificação</i>	69
4.1.4	<i>Estudo da reação de transesterificação por meio “convencional” utilizando temperatura</i>	72
4.1.5	<i>Obtenção de carbonato de glicerol via ultrassom e convencional</i>	73
4.2	Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção do inibidor de incrustação	75
4.2.1	<i>Caracterização do óleo de mamona, ésteres metílicos (biodiesel), epóxido dos ésteres metílicos e produto final (inibidor)</i>	75
4.2.1.1	<i>Composição dos ésteres metílicos e análise comparativa entre epóxido do éster metílico e o óleo de mamona</i>	75
4.2.2	<i>Testes preliminares - Reação de abertura de anel</i>	76
4.2.3	<i>Caracterização do NbOPO₄</i>	84
4.2.4	<i>Avaliação da abertura do anel oxirano por meio da A_{FTIR} (C-O-C)</i>	85
4.2.5	<i>Índice de acidez</i>	89
4.3	Aplicação do inibidor de incrustação produzido	93
4.3.1	<i>Turbidez (com relação a salmoura sintética antes e após a utilização do inibidor)</i>	93
4.3.2	<i>Caracterização do produto final (inibidor)</i>	96
4.3.3	<i>Aplicação do inibidor</i>	99
4.3.3.2	<i>Ensaio à 60 °C</i>	100
5	CONCLUSÕES	104
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

A energia desempenha um papel fundamental na determinação das condições socioeconômicas em qualquer país. A produção de energia é uma preocupação para pesquisadores e formuladores de políticas em todo o mundo. No último século, os derivados de petróleo eram os compostos mais usados no mundo e seus consumos aumentaram proporcionalmente com a demanda.

No entanto, os produtos derivados do petróleo não são renováveis e o seu uso excessivo resulta no esgotamento rápido das reservas de petróleo bruto. Adicionalmente, a utilização desses coloca em risco o meio ambiente, gerando poluentes e está relacionado ao aquecimento global, às mudanças climáticas e até a algumas doenças incuráveis. Para superar esses problemas, os combustíveis renováveis veem recebendo uma maior visibilidade. Os biocombustíveis são considerados a opção mais adequada, pois são renováveis, sustentáveis, biodegradáveis, neutros em carbono durante todo o seu ciclo de vida e ambientalmente corretos. Entre os biocombustíveis, o biodiesel já é produzido comercialmente e misturado com combustíveis fósseis em muitos países, como Brasil (atualmente com uma adição de 12% ao diesel), Alemanha, Itália, Malásia e Estados Unidos (ZHANG *et al.*, 2020).

Durante a produção do biodiesel é gerado como subproduto, o glicerol, que é uma molécula altamente versátil e pode ser aplicada em diversos segmentos. Entretanto, as impurezas presentes nesse após a etapa reacional, diminui seu valor agregado, inviabilizando até mesmo sua purificação. Diante desse cenário, surge a busca por outras rotas reacionais que possibilitem a formação de um coproduto, dentre essas está a reação de transesterificação utilizando dimetil carbonato para a geração de carbonato de glicerol.

O carbonato de glicerol é um líquido incolor com baixa toxicidade, boa biodegradabilidade e alto ponto de evaporação (WANG & LU, 2012). Além disso, pode ser utilizado industrialmente como eletrólito na indústria de semicondutores, intermediário químico nas indústrias de plásticos, cosméticos e farmacêutica, monômero na fabricação de poliésteres, policarbonatos e poliuretanos, ativador de plantas na agroindústria, como solvente e até para uso medicinal (KONG *et al.*, 2016; OCHOA-GOMEZ *et al.*, 2012). Essa molécula apresenta sítios nucleofílicos e eletrofílicos que permitem ampla reatividade devido à

presença de um grupo hidroxila primário e um grupo 2-oxo-1,3-dioxolano, respectivamente (CLEMENTS, J.H., 2003; OCHOA-GÓMEZ *et al.*, 2012).

Diversas reações podem ser estudadas utilizando a carbonato de glicerol como reagente, dentre elas está a de abertura do anel epóxido que possibilita a formação de compostos com diversos centros ativos que podem atuar como moléculas inibidoras de incrustação.

Os inibidores de incrustação são reagentes químicos que possuem a função de impedir a nucleação e crescimento de cristais de incrustação (CRUZ; KRASLAWSKI; CISTERNAS, 2018). São moléculas que em sua composição apresentam grupos funcionais ativos que possuem a funcionalidade de formar ligações fracas ou fortes com os cátions, núcleos formadores de cristais e cristais de incrustação, mantendo a fase aquosa e não permitindo a deposição (MAZUMDER, 2020).

Diante do exposto, esse trabalho busca intensificar a reação de transesterificação assistida por ultrassom, para produção de ésteres metílicos e carbonato de glicerol, posteriormente a aplicação do segundo na produção de inibidores de incrustação e por último avaliação de desempenho do inibidor produzido.

Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- ✓ Obtenção e otimização do carbonato de glicerol utilizando o ultrassom como intensificador do processo;
- ✓ Caracterização do produto obtido após a otimização foi realizada via cromatografia gasosa, FTIR e RMN-¹H;
- ✓ Realização de testes preliminares para avaliação da reação da abertura do anel epóxido do ricinoleato a partir do carbonato de glicerol, utilizando como catalisadores: Al₂O₃, Nb₂O₅, NbOPO₄ e SnO₂;
- ✓ Caracterização dos produtos obtidos após os testes preliminares de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol via FTIR e RMN-¹H;

- ✓ Execução do planejamento CCD com o intuito de avaliar as respostas em relação a abertura do anel oxirano avaliada por meio da Área correspondente a ligação C-O-C do anel ($A_{FTIR (C-O-C)}$) obtida via FTIR, índice de acidez e turbidez (em relação a atuação do inibidor na salmoura sintética);
- ✓ Definição do melhor resultado obtido em relação a resposta turbidez de acordo com o planejamento CCD para estudos posteriores de desempenho do inibidor;
- ✓ Caracterização do inibidor produzido por meio das técnicas de termogravimetria e ressonância magnética nuclear;
- ✓ Realização de testes em batelada para avaliação do desempenho do inibidor produzido.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Glicerol gerado na produção do biodiesel

O glicerol, também conhecido como 1,2,3-propanotriol, é um composto e recurso da indústria oleoquímica, também comercialmente chamado de glicerina. Pode se apresentar como o coproduto primário sintetizado da produção de biodiesel e sua produção é de cerca de 10% da quantidade de biodiesel obtida, ou seja, cerca de 0,10 kg de glicerol bruto são gerados por kg de biodiesel. Esse contém diversas impurezas como álcool, sais orgânicos e inorgânicos, metais pesados, água, sabão, vestígios de mono e di-glicerídeos, matéria orgânica não glicerol, ésteres metílicos de ácidos graxos, gorduras ésteres de ácido, ácidos graxos livres, poliol e cinzas. A composição exata do glicerol bruto depende das condições de transesterificação e também dos procedimentos de separação envolvidos na produção de biodiesel, mas normalmente pode conter 20-80% (p/p) de glicerol (MENA-CERVANTES *et al.*, 2020). Além disso, pode ser produzido a partir da saponificação (produção de sabão) e hidrólise de ácidos graxos. No cenário atual, 10% do glicerol é gerado a partir da hidrólise, 12% do glicerol da saponificação e 50-80% do glicerol do processo de transesterificação. Assim, tem-se aproximadamente cerca de 66% do glicerol mundial advindo apenas da indústria de biodiesel (VIVEK *et al.*, 2017).

Com a escala crescente da produção de biodiesel, a geração de glicerol bruto também aumentará proporcionalmente. Estudos recentes preveem uma produção brasileira de biodiesel de aproximadamente 40 milhões de m³ para 2035, apenas com o processo de transesterificação, enquanto a produção mundial deve ultrapassar 100 milhões de m³/ano. Portanto, é necessário a busca por formas alternativas para o uso do glicerol residual, a fim de assegurar tanto a viabilidade econômica da produção de biodiesel quanto o impacto gerado no meio ambiente com esse volume excedente (ARCANJO *et al.*, 2020).

A pureza do glicerol bruto é 60–80%, enquanto o puro ou sintetizado tem 100%. Diferentes qualidades e graus de glicerol estão disponíveis comercialmente em todo o mundo. O glicerol de grau analítico é o de maior pureza, apresentando valores superior a 98% sem quaisquer contaminantes. O grau da USP (Farmacopeia dos Estados Unidos) é 96-99,5% puro, cujo uso genérico é em alimentos, produtos farmacêuticos, cuidados pessoais e cosméticos (KAUR *et al.*, 2020).

O valor de mercado recente do glicerol puro é de US\$ 0,27–0,41 por libra, enquanto, o glicerol bruto com pureza de 80% apresenta valores entre US\$ 0,04-0,09 por libra. Isso mostra que o glicerol produzido em excesso e presença de impurezas, afeta o preço do glicerol no mercado. Portanto, essa desvalorização do glicerol bruto tornou-se um problema sério para a indústria do biodiesel (RAMAN *et al.*, 2019).

As impurezas do glicerol bruto podem ser removidas, ou pelo menos reduzidas significativamente sem a necessidade de destilação, apenas utilizando rotas químicas, para torna-lo uma matéria-prima para a indústria (MENA-CERVANTES *et al.*, 2020). Por esse motivo, nos últimos anos, muitos estudos têm se concentrado na recuperação do glicerol, para ser utilizado na obtenção de produtos de alto valor agregado (ARCANJO *et al.*, 2015; TAMOŠIŪNAS *et al.*, 2017; DOS SANTOS FERREIRA *et al.*, 2018; MAINA *et al.*, 2019).

Somente após etapas posteriores de purificação e refinamento, o glicerol pode ser aplicado em medicamentos, cosméticos e alimentos. No entanto, o alto custo da purificação e refino do glicerol bruto não é economicamente viável, resultando em uma queda acentuada no preço do mesmo, o que o torna um resíduo industrial. Se não for tratado a tempo, pode se tornar uma nova fonte de poluição, aumentando o custo de processamento das empresas de produção de biodiesel e reduzindo seus benefícios econômicos (ZHANG *et al.*, 2020).

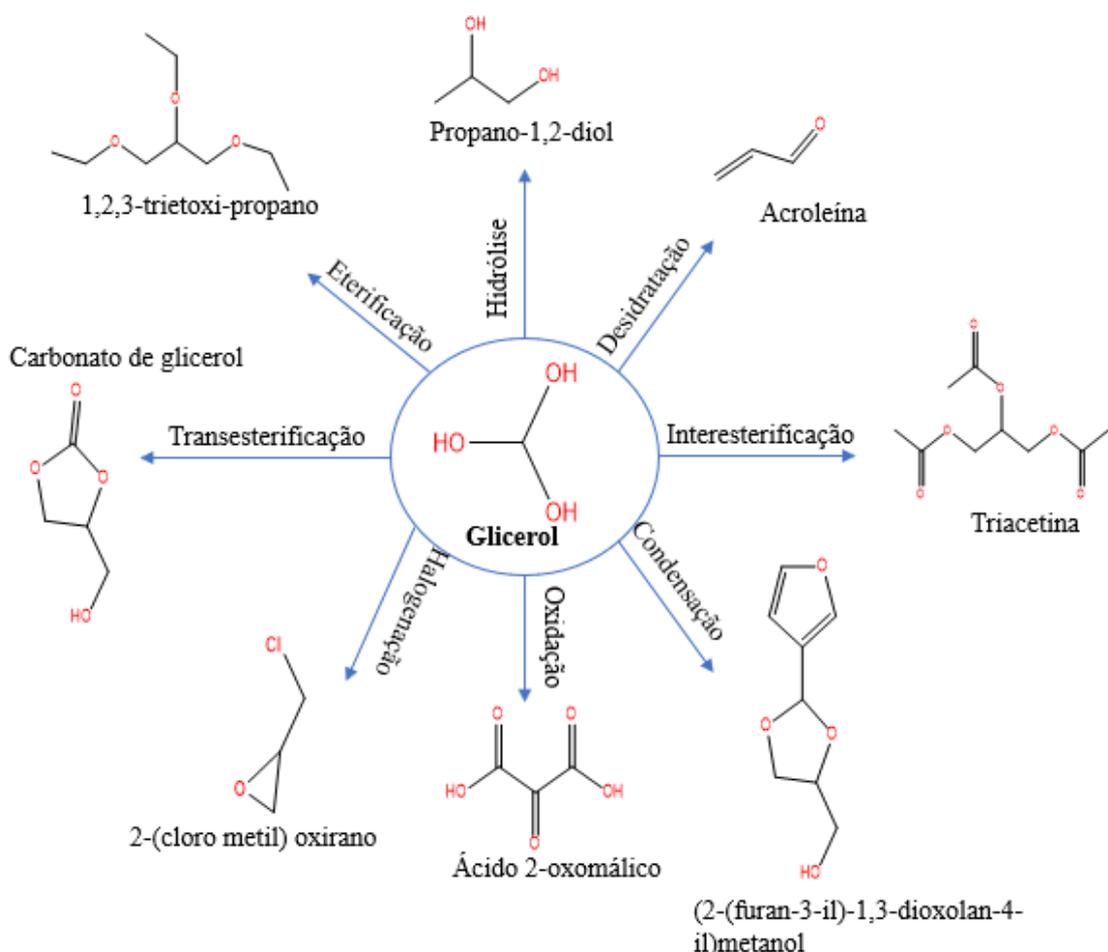
O glicerol possui três grupos hidroxila (-OH) que são responsáveis pela sua solubilidade em água: dois grupos -OH primários e um secundário. Os grupos primários são mais reativos do que os grupos secundários durante a reação. Ele é estável em uma atmosfera normal e pode ser oxidado com outros oxidantes. Essa estrutura única do glicerol é responsável por suas propriedades, tornando-o um material de destaque para inúmeras aplicações. Apesar das aplicações bem estabelecidas, o tamanho dos mercados em que o glicerol é hoje reabsorvido não é suficientemente grande para converter todo o glicerol gerado a cada ano. Portanto, pesquisas intensivas têm sido conduzidas para encontrar novas aplicações para o glicerol bruto, por exemplo seu uso como solvente orgânico de baixo custo ou como produto para a síntese de materiais de base biológica (KAUR *et al.*, 2020).

2.1.1 Derivados do Glicerol

A solubilidade do glicerol em água e álcoois atribuída aos seus três grupos -OH pode atuar como um excelente solvente para muitas substâncias como bromo, iodo e fenol. A estabilidade química do glicerol durante o manuseio normal e as condições de armazenamento também são pontos de mérito para várias sínteses químicas. Devido à presença de grupos alcoólicos primários e secundários que podem ser substituídos por outros grupos químicos, o glicerol é também uma molécula altamente reativa, que sofre facilmente várias reações para formar outros derivados, como aldeído, éter, amina e éster (CHONG *et al.*, 2020).

A molécula do glicerol por apresentar um comportamento bastante versátil possibilita sua reação com diversas outras, produzindo diversos produtos de alto valor agregado. A Figura 1 abaixo exemplifica algumas rotas de transformação dessa substância.

Figura 1 - Produtos obtidos a partir do glicerol



Fonte: Adaptado de KONG *et al.* (2016).

Na busca por rotas de transformação do glicerol, 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 1.

Tabela 1: Rotas de reação do glicerol

Reação	Aplicação e produto	Referências
Hidrogenólise	Produção de polímero de propileno	LI <i>et al.</i> , 2019 YANG <i>et al.</i> , 2018
Condensação	Produção de acetal	VIEIRA <i>et al.</i> , 2018 TRIOFOI <i>et al.</i> , 2016
Desidratação	Síntese de metionina e indústria do petróleo	XIE <i>et al.</i> , 2019 DING <i>et al.</i> , 2018
Halogenação	Produção de cloridrinas	VITIELLO <i>et al.</i> , 2014 ESCRIBÀ <i>et al.</i> , 2009
Eterificação	Produção de aditivos para combustível	LEMONS <i>et al.</i> , 2018 PINTO <i>et al.</i> , 2016
Esterificação	Aditivos oxigenados	KONG <i>et al.</i> , 2019 DIANA <i>et al.</i> , 2019
Oxidação	Produção de ácido	ARCANJO <i>et al.</i> , 2020 KONG <i>et al.</i> , 2019
Interesterificação	Produção de triacetina	HUANG <i>et al.</i> , 2018 CALLISON <i>et al.</i> , 2018
Transesterificação	Síntese de poliuretanos, produção de surfactantes e solventes polares	WANG <i>et al.</i> , 2019 PARAMESWARAM <i>et al.</i> , 2018

Fonte: autoria própria.

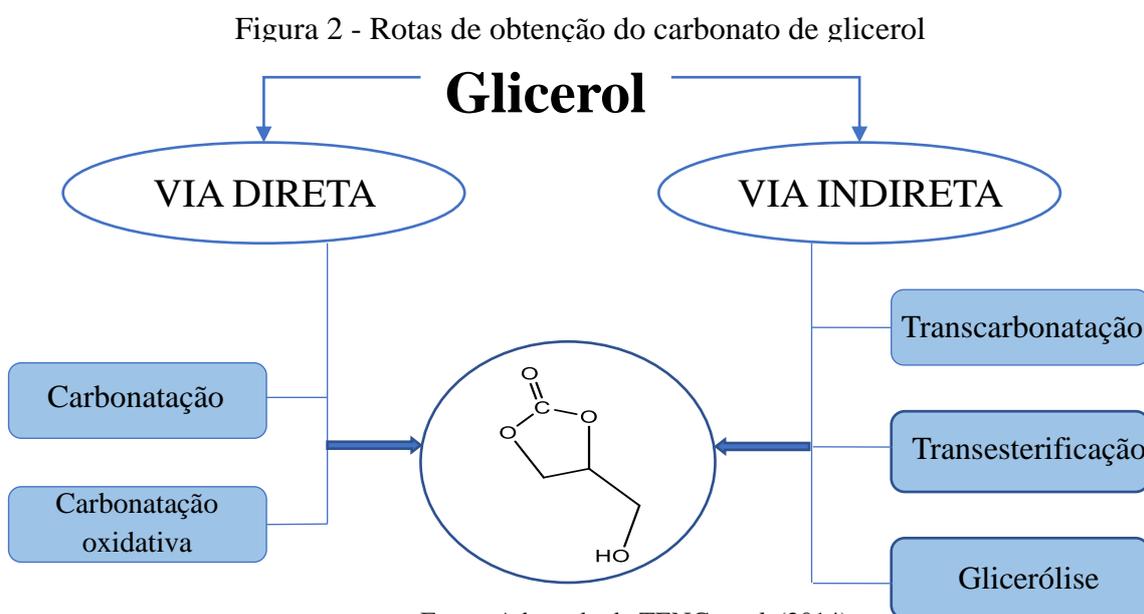
2.2 Produção de Carbonato de Glicerol (CG)

Uma recente alternativa para aplicação do glicerol é sua conversão para carbonato de glicerol. Esse produto apresenta características interessantes, como alto ponto de ebulição, alto ponto de fulgor, baixa volatilidade e segurança, o que o torna adequado como solvente ou para aplicações como revestimento e em produtos de higiene pessoal (ZANONI *et al.*, 2020).

O carbonato de glicerol é uma importante molécula para a química verde, principalmente, na área da química orgânica, devido a sua base biológica e ampla reatividade (NOMANBHAY *et al.*, 2020). Ela é um solvente polar, de alto ponto de ebulição, e pode ser utilizada surfactante ou componente de membrana para separação de gás (NOMANBHAY *et al.*, 2020)

A obtenção do carbonato de glicerol pode ser pela reação entre o glicerol e o monóxido de carbono ou fosgênio como fonte carbonatante, porém o fator toxicidade inviabiliza o processo industrialmente. Já a reação entre o glicerol e o CO₂ visando a formação do carbonato de glicerol é termodinamicamente restrita. Dentre as rotas de conversão de glicerol abordadas na literatura atualmente, a transesterificação catalítica do mesmo em carbonato de glicerol usando dimetil carbonato (DMC) é avaliado como um processo ambientalmente benigno devido ao elevado rendimento e seletividade sob condições operacionais brandas (WU *et al.*, 2018).

Como apresentado na Figura 2 abaixo, é possível observar que o carbonato de glicerol pode ser obtido por várias rotas sintéticas, tanto por vias diretas como indiretas, porém dentre as apresentadas, a que melhor demonstra condições reacionais brandas e baixa formação de reações paralelas é a transesterificação. As demais necessitam de condições reacionais rigorosas, utilização de reagentes tóxicos, ou até mesmo formação de produtos tóxicos, como por exemplo a trascarbonatação que faz uso do fosfogênio que é uma substância altamente tóxica.

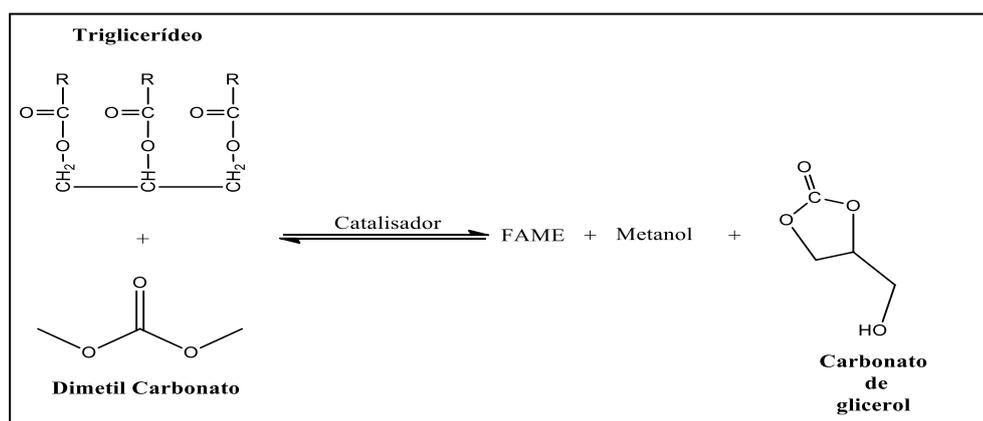


2.2.1 Transesterificação do carbonato de glicerol (CG) utilizando dimetil carbonato (DMC)

A transesterificação do glicerol utilizando o DMC, ocorre em condições brandas e resulta em alto rendimento de carbonato de glicerol, sendo assim atualmente é vista como uma rota ideal para a síntese de carbonato de glicerol (SAHANI *et al.*, 2020). A reação se processa entre DMC e glicerol resultando na formação do carbonato de glicerol (GC) e metanol como subproduto (CHANGMAI *et al.*, 2019), não envolve nenhum procedimento de separação drástico. Além disso, pode ser produzido em uma única etapa, um sistema em batelada (Okoye *et al.*, 2016) proporcionando um elevado rendimento de CG (LI & WANG, 2010).

Diante da elevada produção de biodiesel e conseqüente aumento na geração do glicerol, estudos vêm sendo desenvolvidos buscando a formação do carbonato de glicerol *in situ*, durante o processo reacional de formação do biodiesel. Como mostra a Figura 3 abaixo, é possível notar que ao reagir uma fonte de triglicerídeo com o dimetil carbonato na presença de um catalisador, ocorre a formação do éster metílico (FAME) e metanol, que pode atuar na reação de favorecimento de formação do FAME, possibilitando uma elevada conversão de biodiesel, e além disso como coproduto é formado o carbonato de glicerol.

Figura 3 - Reação de formação do biodiesel e carbonato de glicerol



Fonte: autoria própria.

Portanto, diversas pesquisas foram e continuam sendo realizadas buscando a formação desse coproduto de alto valor agregado, carbonato de glicerol, durante o processo da

reação de transesterificação para obtenção do biodiesel, utilizando as mais diversas fontes de triglicerídeos.

O processo de transesterificação estudado por SHUZHEN *et al.* (2014) utilizou óleo de milho com dimetil carbonato (DMC) na presença de um catalisador, hidróxido de potássio (KOH). Foi utilizada uma metodologia de superfície de resposta para otimizar as variáveis reacionais: tempo de reação, razão de carbonato de dimetila: óleo e carga de catalisador. O rendimento máximo dos FAMES (90,9%) foi obtido nas seguintes condições: razão molar 9:1, 16,3% em peso de catalisador, durante 9 horas. A cinética de transesterificação catalisada por KOH de triglicerídeos (TG) e diglicerídeos (DG) com DMC foi estudada na faixa de temperatura de 65 °C - 75 °C.

Já GU *et al.* (2018) e ZHANG *et al.* (2010) utilizaram como fonte de triglicerídeo na reação de transesterificação, óleo de palma e como agente alquilante, o dimetil carbonato (DMC), porém na pesquisa realizada pelo primeiro foi utilizado também o dietil carbonato (DEC). Em ambos os estudos o catalisador usado foi o hidróxido de potássio (KOH). O rendimento do biodiesel alcançado pelo primeiro pode atingir 90,8%, considerando o ponto otimizado, nas seguintes condições: A razão molar de DMC/DEC foi de 1: 1, razão molar de DMC/DEC misturado e óleo foi 14: 1, carga de KOH 15% em peso (com base no óleo), temperatura de reação 100 °C e o tempo reacional de 20 h. Para o estudo desenvolvido por Zhang *et al.* (2010) o maior rendimento de FAMES pode chegar a 96,2% à temperatura de refluxo por 8 h com razão molar de DMC e óleo de 9: 1 e 8,5% de KOH (com base no peso do óleo).

Nas pesquisas realizadas por RHATORE *et al.* (2015), SYAMSUDDIN & HAMEED, (2016) e SYAMSUDDIN *et al.* (2015) foram utilizados nos processos reacionais óleos vegetais não comestíveis, especialmente o de *Jatropha* e *Karanja*, esse último foi investigado apenas por RHATORE *et al.* (2015). O estudo de otimização realizado pelo primeiro obteve o teor máximo de ésteres 96,8% e 97,2%, conversão de $94 \pm 2\%$ e $96 \pm 2\%$ de óleo de *Jatropha* e *Karanja* óleo, respectivamente, a 9% (com base no teor de óleo) de catalisador (KOH), 10: 1 DMC (em relação ao óleo) a 80 °C por 8 h. Já a síntese realizada por Syamsuddin & Hameed, (2016) e Syamsuddin *et al.* (2015) produziu ésteres metílicos livres de glicerol (FAME) em uma catálise heterogênea com óxido misto Ca-La e Ca-La-Al, respectivamente. Para o primeiro os resultados mostraram que a razão 4: 1 molar de DMC para óleo, temperatura de reação de 150 °C, tempo de reação de 120 min e 3% em peso de carga de catalisador apresentaram o valor mais alto de conversão e rendimento de 99,84%. Já

o segundo alcançou uma conversão superior a 90% de FAME, nas seguintes condições de reação: 150 °C, 180 minutos de tempo racional, 15: 1 razão molar de DMC para óleo e 7% em peso de carga de catalisador.

Nos trabalhos desenvolvidos por KURLE *et al.* (2013), KAI *et al.* (2014), TANG *et al.* (2015) e ILHAM & SAKA (2012) foi utilizado óleo de canola como fonte de triglicerídeo. KURLE *et al.* (2013) escolheu o triazabicyclodeceno como o catalisador devido à sua capacidade de ionizar facilmente o dimetil carbonato (DMC) e facilidade de separação pós-reação. Os ensaios de laboratório apresentaram um rendimento de biocombustível superior a 99%, nas seguintes condições: tempo de reação de 6 h, 60 °C, razão molar óleo:DMC de 1: 3 na presença de 2,5% em peso de triazabicyclodeceno (em relação ao óleo). Para KAI *et al.* (2014) a pesquisa foi desenvolvida usando metóxido de sódio cristalizado. A reação obteve uma conversão superior a 96% a 65 °C durante 2 horas com uma proporção molar de 3: 1 de DMC e óleo e 2,0% em peso de catalisador. Já para Tang e colaboradores (2015) o processo foi catalisado por CaO obtendo um rendimento de éster (FAME) de 92,6% (com mínimos indícios de glicerol como subproduto) a uma temperatura de 65°C, por 5 horas sob pressão normal e uma relação molar óleo : DMC : metanol, 1:1:8 respectivamente. ILHAM & SAKA (2012) explorou uma reação não catalítica e supercrítica, alcançando um elevado rendimento de ésteres metílicos (FAME), 97,4 % nas seguintes condições: 300 °C, pressão 20 Mpa, tempo reacional 20 minutos e uma proporção molar de 42: 1 de dimetil carbonato para óleo.

JUNG *et al.* (2019) avaliou a síntese de biodiesel por meio da rota de transesterificação utilizando como fonte de triglicerídeo óleo de abacate para a síntese de biodiesel. Foram estudados diversos parâmetros operacionais para transesterificação do óleo com o dimetil carbonato (DMC). Os experimentos usando DMC e/ou metanol (MeOH), as reações de transesterificação não-catalíticas foram realizadas sob temperaturas variadas e quantidades variadas de carga de sílica. O melhor rendimento de ácidos graxos metílicos (FAMEs) foi 92,96% a 380 °C. O fator preponderante para retardar o cracking térmico de FAMEs foi devido a miscibilidade do óleo de abacate e DMC observado.

No estudo desenvolvido por CELANTE *et al.* (2018), DAWODU *et al.* (2014) e DHAWAN & YADAV (2018) foram realizadas transesterificações do óleo de soja com carbonato de dimetila (DMC). As reações produzidas pelo primeiro e segundo utilizam como catalisador o metóxido de sódio. Para o primeiro inicialmente foi realizado um processo de recristalização na presença do metanol, em as reações foram processadas variando temperatura 40 – 80 °C, razão molar 1:2 – 1:10 (óleo:DMC) e carga de catalisador de 1- 2%

em peso em relação ao óleo. A conversão de triglicerídeos de 99% foi obtida para 6: 1 DMC: relação molar de óleo, 2,0% em peso da concentração de catalisador e 80 °C após 15 min de reação. Já DAWODU *et al.* (2014) conduziu os experimentos da seguinte forma utilizando dois sistemas: refluxo e autoclave. Para o primeiro processo as condições foram variadas da seguinte forma: temperatura 70 – 100°C, tempo reacional fixo em 300 minutos e razão molar 1:2 – 1:15 (óleo:DMC) e no segundo processo foi fixada a razão molar 1:6 e a temperatura 120 – 200 °C e o tempo reacional 10 – 90 minutos foram variáveis. A melhor conversão de triglicerídeos de 95,8% foi obtida no processo utilizando a autoclave, a 200 °C, por 60 minutos, 5% de carga de catalisador e razão molar 1:9. O trabalho desempenhado por DHAWAN & YADAV (2018) trata-se da produção simultânea de biodiesel e carbonato de glicerol *in situ* utilizando hidrotalcita como catalisador. A reação foi processada em reator autoclave, para uma relação molar entre óleo e metanol de 1:90 e razão molar entre óleo e DMC de 1:30, a reação resultou em uma conversão de 97,3% de triglicerídeos e 93,2% de seletividade de carbonato de glicerol a 150 °C em 3 h e uma carga de catalisador de 0,0125 g/cm³.

O processo reacional conduzido por KWON *et al.* (2014) foi a transformação do óleo de coco em biodiesel usando carbonato de dimetila (DMC) via reação de transesterificação não-catalítica sob pressão ambiente. A reação foi realizada em fase gasosa e não-catalítica. As variáveis foram temperatura, 250 – 450 °C, relação molar 1:8-10 e tempo reacional 1 - 2 minutos. A reação foi aumentada na presença de material poroso devido às suas propriedades físicas intrínsecas, tais como tortuosidade e absorção/adsorção. O maior rendimento de ésteres metílicos foi de $98 \pm 0,5\%$ no período de 1 a 2 minutos, a uma temperatura variando entre 360 e 450 °C sob pressão ambiente.

LEE *et al.* (2017) estudaram a cinética da transesterificação do óleo de *Thevetia peruviana* com dimetil carbonato (DMC) (razão molar 1: 2 - 6) foi investigada. Foram mantidos fixos os seguintes parâmetros, carga do catalisador alcalino CH₃OK preparado (1,5% em relação a massa de óleo), taxa de agitação (200 rpm) e os demais foram variados, temperatura (75 – 85 °C) e tempo de reação (10 – 100 min), para determinar as condições cinéticas ótimas. Observou-se que a transesterificação do óleo de *T. peruviana* em ésteres de DMC (DMC-TP-BioDs) ocorre por um mecanismo de primeira ordem. O rendimento máximo de 97,50% foi obtido para a transesterificação do óleo de *T. peruviana* em 90 min a 85 °C e velocidade de agitação de 200 rpm.

Segundo PANCHAL *et al.* (2017) para estabelecer uma plataforma verde de produção de biodiesel foi investigada a reação de transesterificação pseudo-catalítica (não

catalítica) com óleo de oliva e utilizando como aceptor de acila o dimetil carbonato (DMC). Os parâmetros da reação foram variados para sua otimização, temperatura (325 – 390 °C), razão molar óleo: DMC (1:6 - 180) e o tempo reacional foi 1 minuto. O rendimento do biodiesel atingiu até 95,4% nas condições (380 °C e razão molar de DMC para azeite (1:36). Sendo considerada pelos mesmos uma reação ambientalmente benigna e sustentável em relação as reações de transesterificação convencionais.

De acordo com as pesquisas realizadas por PANCHAL *et al.* (2013) para a produção de biodiesel (DMC-BioD) foi utilizado óleo de semente de *Pongamia pinnata* com dimetil carbonato (DMC) na presença de hidróxido de potássio (KOH), como catalisador. Os efeitos das condições de reação (proporção de óleo de semente de *P. pinnata* e DMC, quantidade de catalisador e tempo de reação, temperatura de reação e velocidade de agitação) foram investigados. O maior rendimento de DMC-BioD pode chegar a 96% à temperatura de refluxo por 6h com razão de óleo de *P. pinnata*:DMC 1: 3 p/p e 4% KOH (com base em peso do óleo).

No entanto, existe um fator relacionado a viabilidade econômica com relação aos produtos reacionais (ou seja, glicerol e carbonato de glicerol) e aos agentes alquilantes, pois o dimetil carbonato (DMC) de grau industrial é aproximadamente cinco vezes mais caro que o metanol (MeOH). Sendo assim, para tornar o biodiesel mais competitivo economicamente é necessário que o valor de venda no mercado do carbonato de glicerol exceda significativamente o valor de mercado do glicerol bruto (KWON *et al.*, 2014).

O carbonato de glicerol que apresenta um valor de mercado que pode variar entre US\$ 2.400 e US\$ 8.140 por tonelada dependendo da sua pureza (KONG *et al.*, 2016 e DEMIREL e NGUYEN, 2013). Comparativamente, no ano de 2012, o glicerol purificado apresentou um valor entre US\$ 1.100 e US\$ 3.300 por tonelada, enquanto o glicerol bruto apresentou valores entre US\$ 40 e US\$ 330 por tonelada (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

2.2.2 Fatores que influenciam na reação

2.2.2.1 Quanto ao catalisador utilizado

O catalisador tem como objetivo aumentar a velocidade da reação e alterar o caminho dela, possibilitando a necessidade de uma menor energia de ativação, entretanto

saem inalterados do processo. Eles podem ser divididos em dois tipos: heterogêneo e homogêneo. O primeiro corresponde ao tipo que ao ser misturado aos reagentes formam um sistema monofásico ou homogêneo, já o segundo forma um sistema polifásico ou heterogêneo.

Durante o processo reacional o catalisador se comporta da seguinte forma: os reagentes sofrem difusão da fase fluida em que se encontram para a superfície externa da partícula do catalisador, em seguida ocorre a difusão dos reagentes a partir da entrada do poro para a vizinhança da superfície catalítica interna, ocorrendo a reação nos sítios ativos, após a adsorção na superfície do catalisador. Após a etapa anterior, ocorre a dessorção dos produtos da superfície e difusão dos mesmos da parte interna dos poros para a entrada da superfície externa. Por último, há a transferência de massa da superfície do mesmo para a fase fluida (FOGLER, 2009).

Há diversos tipos de catalisadores que podem ser utilizados na transesterificação: dentre eles, os básicos e enzimas. Os básicos homogêneos mais estudados são o NaOH, KOH, NaOCH₃ e KOCH₃. Já os básicos heterogêneos podem ser o CaO, ZnO, hidrotalcitas e derivados. Já em relação a enzimática, as mais utilizadas nas reações de transesterificações são as lipases (ABBASZAADEH *et al.*, 2012).

Industrialmente os catalisadores básicos homogêneos são os mais utilizados por serem os que mais aumentam a velocidade da reação de transesterificação, atingindo elevadas conversões em um tempo reduzido e condições brandas. Entretanto, um problema relacionado ao seu uso está na utilização de matérias-primas como teor de ácidos graxos livres geralmente abaixo de 3% (MOSER, 2009), pois pode ocorrer uma reação de saponificação.

2.2.2.2 Quanto a razão molar dos reagentes

A razão molar entre os reagentes está de acordo com o balanço estequiométrico. Para a reação de conversão do glicerol em carbonato de glicerol, se faz necessário apenas um mol de solvente para um mol de glicerol, e conseqüentemente gerar a produção de um mol de carbonato de glicerol e um ou dois mols de “subproduto”, porém se faz necessário uma quantidade em excesso de reagente, tendo em vista que nem todos os “choques” entre as moléculas serão efetivos.

Conforme relatado na literatura, as reações de transesterificação usualmente variam a razão molar em uma faixa de 2-5 (glicerol/alquilante) para deslocar o equilíbrio químico em relação à formação de carbonato de glicerol numa maior conversão de glicerol em tempos mais curtos. O estudo desenvolvido por LI *et al.* (2010) observou baixas taxas de conversão de glicerol quando foram adotadas quantidades equimolares de reagentes na síntese de carbonato de glicerol, comprovando a necessidade de uma quantidade em excesso de reagente alquilante

2.2.2.3 Quanto a utilização de temperatura

Um fator considerado crítico para a conversão de glicerol, a temperatura, tendo em vista que o processo reacional é reversível e favorável termodinamicamente na produção de carbonato de glicerol (LI & WANG, 2011). Porém, a temperatura de reação é diretamente influenciável pelo solvente (dimetil carbonato), pois este apresenta ponto de ebulição relativamente baixo e por consequência isso se torna um fator limitante para altos valores de temperatura.

A formação do carbonato de glicerol via transesterificação é altamente afetada pela temperatura. De acordo com OKOYE e colaboradores (2016) é necessária uma energia mínima suficiente para ultrapassar a barreira imposta pela viscosidade dos reagentes, principalmente o glicerol, sendo assim a temperatura se torna um “facilitador” para que processo ocorra, tornando os reagentes mais fluidos.

2.2.2.4 Quanto a utilização do ultrassom

A utilização de técnicas podem favorecer o processo reacional, diminuindo a energia de ativação e aumentando a velocidade da reação, dentre essas estão a variação de temperatura e pressão, o uso de catalisadores, sonoquímica, entre outras.

A sonoquímica para a produção de compostos orgânicos vem sendo amplamente estudada por ser uma tecnologia verde, apresentar elevada eficiência e mitigar a possibilidade de reações paralelas. Nas reações líquidas o uso do ultrassom, possibilita a formação de microbolhas que crescem através de múltiplos ciclos de compressão e rarefação de ondas sonoras acústicas e, implodem violentamente liberando uma grande quantidade de energia, na

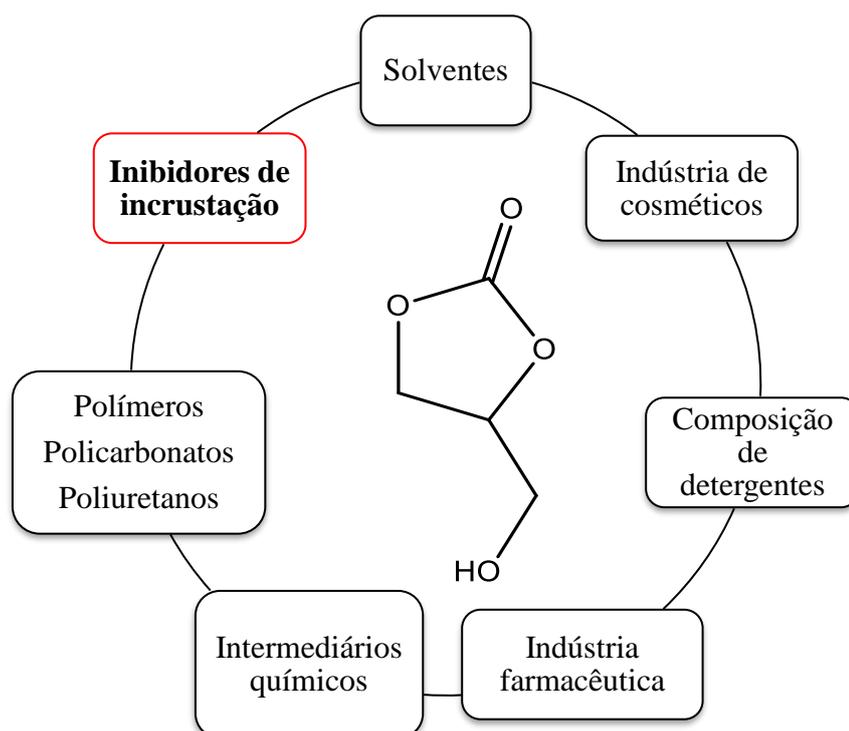
forma de calor e pressão, processo esse denominado cavitação. Nos locais onde o fenômeno ocorre é possível observar um aumento na taxa de transferência de massa e na taxa de reação, que podem ser comparados com o mesmo efeito gerado em reatores convencionais mecanicamente agitados (OKOYE *et al.*, 2020).

O uso da cavitação hidrodinâmica levou ao desenvolvimento de novos projetos de reatores que permitem uma melhor mistura de reagentes para promover uma transferência eficiente de massa e calor (GOGATE & PANDIT, 2005); (CRUDO, 2016); (MONTEIRO *et al.*, 2008); (VERMA & SHARMA, 2016), favorecendo a etapa reacional. O ultrassom surge para superar as desvantagens do método de agitação convencional, sendo assim, a irradiação ultrassônica é considerada uma metodologia verde devido à sua alta eficiência, condições de reação suaves e ausência de reações colaterais (BATISTELLA *et al.*, 2008); (FIAMETTI *et al.*, 2011); (FIAMETTI *et al.*, 2012); (KUMAR *et al.*, 2011).

2.2.3 Aplicações do carbonato de glicerol

O Carbonato de glicerol por apresentar vários sítios reativos se torna uma molécula bastante versátil e pode apresentar diversas aplicações com mostra a Figura 4.

Figura 4: Aplicações do carbonato de glicerol



Dentre as aplicação citada acima (Figura 4), esse trabalho será focado nos inibidores de incrustação, que são compostos necessários para evitar a incrustação em tubulações de poços de petróleo.

2.2.3.1 Incrustação em tubulações petrolíferas

Durante o processo de produção do petróleo é natural uma redução de pressão no reservatório sendo necessário uma injeção primária de água do mar, para aumentar a pressão hidroestática do poço, porém essa água salina apresenta em sua composição grandes quantidades de ânions sulfato e carbonato que em contato com os metais alcalinos e alcalinos terrosos, podem gerar uma incompatibilidade química que, sob condições físico-químicas favoráveis, possibilita a formação dos depósitos por nucleação homogênea ou heterogênea, dando origem às incrustações inorgânicas.

Essa formação inorgânica pode impregnar a superfície de diversos pontos do sistema de tubulação e gerar problemas operacionais como, a redução do diâmetro dos dutos, prisão de ferramentas, obstrução dos poros da rocha produtora, impedimento da troca de calor, etc, como mostra a Figura 5, abaixo (KODEL *et al.*, 2012; MACEDO, 2016; OLAJIRE, 2015; GUDMUNDSSON, 2018), pois são insolúveis em fase aquosa.

Figura 5 - Presença de incrustação em tubulação de petróleo

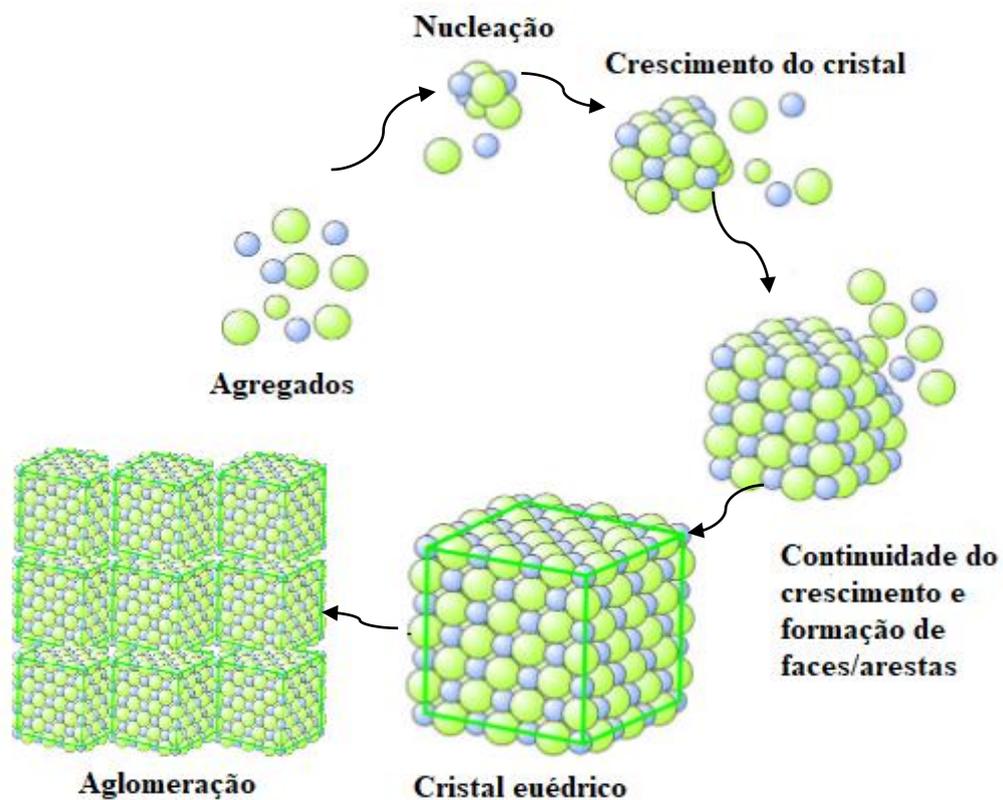


Fonte: WAYNE & MURTAZA, 2008.

As incrustações podem ocasionar uma interrupção no processo de produção do petróleo, gerando um custo de milhões de dólares à indústria do petróleo a cada ano devido as despesas operacionais (KAMAL *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2022; RUAN *et al.*, 2021).

Em geral, o mecanismo clássico de formação de incrustações envolve quatro etapas: agregação, nucleação, crescimento de cristais e aglomeração (MPELWA *et al.*, 2019), como visto na Figura 6. Os cristais com faces nítidas, plana, facilmente reconhecíveis são conhecidos como euédricos. O processo de agregação começa com a colisão de espécies únicas envolvidas, resultando em microagregados. Estes se desenvolvem em centros de nucleação para cristalização, levando à formação de microcristais durante o processo de nucleação. Os microcristais crescem em tamanho, formando os macrocristais, que iniciam o processo de aglomeração e/ou adsorção na superfície dos cristais em crescimento. A etapa de aglomeração caracteriza-se pelo crescimento de macrocristais na forma de um filme espesso formado pela adsorção dos íons em solução.

Figura 6 - Fases de crescimento do cristal



Em relação as formas, as incrustações podem ocorrer de duas maneiras: cristalização de superfície ou cristalização em “bulk” (LI *et al.*, 2017). A presença de partículas (depósitos de incrustações ou sedimentos previamente formados) que possam contribuir para a morfologia desigual do cristal provoca a cristalização de superfície. Já a em “bulk” refere-se à formação de partículas cristalinas a partir de uma fase supersaturada homogênea. A supersaturação cria condições para aglomeração e crescimento de cristais (ANTONY *et al.*, 2011). Apesar de os dois tipos poderem coexistir, o fenômeno associado à cristalização heterogênea de superfície é predominante no escoamento de sistemas multifásicos associados a produção de petróleo e gás.

2.2.3.2 Inibidor de incrustação

A formação de incrustações pode ocasionar uma taxa de produção reduzida, elevados custos operacionais, além disso, impactos ambientais devido a toxicidade de alguns inibidores químicos. Portanto, é necessário o uso adequado de métodos de mitigação ou remoção das formações sem ocorrências mais danosas (OLAJIRE, 2015). Um dos caminhos mais conhecidos é a utilização de inibidores de incrustação, que podem ser de vários tipos, podendo atuar tanto como retardantes da precipitação, quanto como mitigadores na formação de incrustações na indústria do petróleo (ALMUBARAK *et al.*, 2017).

Os inibidores são reagentes químicos que possuem a função de impedir a nucleação e crescimento de cristais de incrustação (CRUZ; KRASLAWSKI; CISTERNAS, 2018). Eles são constituídos de grupos funcionais ativos que possuem a funcionalidade de formar ligações fracas ou fortes com os cátions, núcleos formadores de cristais e cristais de incrustação, mantendo a fase aquosa e não permitindo a deposição (MAZUMDER, 2020). Os mesmos podem ser de ocorrência natural, semissintética ou sintética, dentre os quais podem se destacar, ácidos etilenodiamino tetrametileno fosfônico, amino trimetileno fosfônico, dietileno triaminepentameno fosfônico, fosfino carboxílico, ácido metileno fosfônico e 1-difosfônico (MPELWA; TANG, 2018).

Esses compostos podem apresentar em sua estrutura grupos funcionais como, hidroxila ($-OH$), carboxila ($-COOH$), amino ($-NH_2$), fosfato ($-PO_4^{3-}$) e sulfonato ($-SO_3^{2-}$), que atuam inibindo a formação da incrustação (YUAN *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2021; MANZRI *et al.*, 2017; DE MORAIS *et al.*, 2020; DE MORAIS *et al.*, 2021). Por mais

que esses compostos orgânicos tenham excelentes propriedades anti-incrustantes, os inibidores de incrustação à base de fosfato podem acarretar problemas relacionados a eutrofização de corpos de água (ZHANG *et al.*, 2020). No cenário atual, os inibidores não podem atender apenas a aplicação industrial, precisam ser eficazes, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis, sem apresentar fósforo, enxofre e nitrogênio em sua composição, que apresentem baixa toxicidade e seja biodegradável.

A classificação dos inibidores está dividida em: termodinâmicos e cinéticos. Os termodinâmicos agem como agentes complexantes e quelantes, impedindo que os cristais se liguem. Esse tipo é misturado em quantidades estequiométricas, considerando o número de mols de íons incrustantes existentes no meio. Já os cinéticos atuam retardando a taxa de precipitação. Para esse não existe a necessidade de ser adicionado estequiometricamente para exercer a função de sequestro ou quelação, afetando o crescimento dos cristais, atuando na cinética de nucleação (SENTHILMURUGAN *et al.*, 2019).

Os inibidores podem atuar de diferentes formas para reduzir ou impossibilitar o crescimento dos cristais, dentre essas estão: o efeito dispersivo (dispersantes), a inibição "threshold" (agentes que controlam depósitos abaixo do nível estequiométrico evitando a complexação e mantêm o crescimento de cristais em solução), quelação (complexação de cátions) e modificadores de crescimento (que atuam nas superfícies cristalinas) (MOORE & SANDERS, 2016).

Eles podem ser classificados em função dos:

- Grupos funcionais: fosfatos, acrilatos, sulfonatos e outros;
- Mecanismo de atuação: dispersantes, modificadores de superfície ou anti-aglomerantes (estágio posterior à nucleação);
- Natureza química: inibidores poliméricos e não poliméricos.

2.2.3.2.1 Mecanismo de atuação dos inibidores

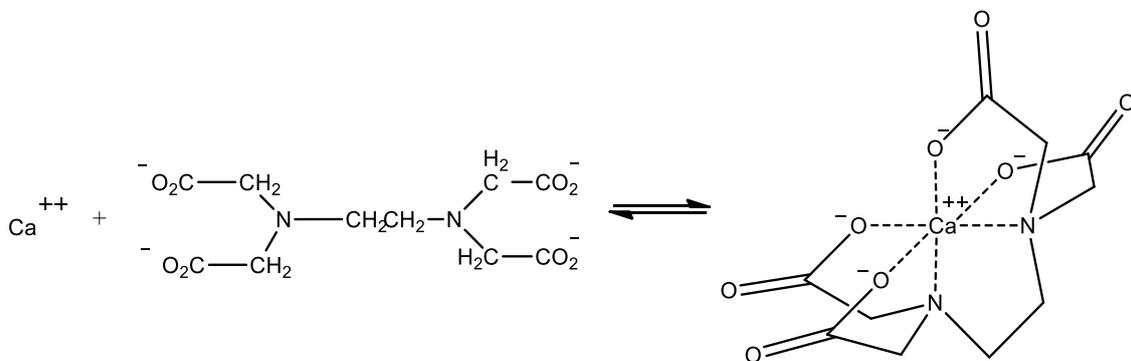
✓ Quelante

A função do inibidor quelante está relacionada ao sequestro dos cátions livres para formar complexos, impedindo a reação entre cátions e ânions em solução impossibilitando a

formação da incrustação. Na Figura 7 é possível observar a atuação do ácido etileno diamino tetracético (EDTA) (como uma molécula quelante) ligando-se ao Ca^{++} inviabilizando a formação do cristal. As moléculas quelantes conseguem complexar os cátions (MPELWA & TANG, 2019; OLAJIRE, 2015).

Durante o mecanismo, os ligantes devem formar um anel heterocíclico, com o metal sendo o elemento central, com pelo menos dois átomos doadores interagindo com o mesmo átomo metálico, resultando em uma estrutura anelar de quelato. É fundamental lembrar que um metal complexo difere de um metal quelato.

Figura 7 - Atuação do EDTA como quelante no cátion cálcio



Fonte: REIS *et al.* (2011).

Um composto que atua como inibidor de incrustação por quelação necessita apresentar um caráter hidrofílico, isto é, solúvel em água. É necessário que o mesmo tenha grupos que possam complexar com cátions, como grupos ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfônicos ou grupos que tenham pares de elétrons livres (hidroxilas e/ou aminas). O balanço entre esses grupos pode facilitar a captura dos cátions metálicos diminuindo sua concentração e, portanto, impedindo a formação dos cristais (REIS *et al.*, 2011).

✓ Modificador de superfície

As moléculas presentes nesse tipo de inibidor têm como objetivo alterar a superfície cristalina impedindo que ocorra agregação de outros cristais ou nas superfícies, possuindo um desempenho similar ao de um dispersante. É dito que na presença desses a deformação do cristal acontece em consequência da adsorção de forma desordenada ou fraca

nas faces dos cristais gerando distorções na estrutura e morfologia dificultando formação da incrustação (Jones & OGDEN, 2010; MPELWA & TANG, 2019).

Durante o crescimento de cristais consiste o inibidor é adsorvido na superfície ativa do cristal de precipitado. Os grupos funcionais aniônicos do inibidor são responsáveis pela aproximação inicial à superfície do cristal e a presença de diversos grupos funcionais proporciona uma alta densidade de carga negativa, que possibilita uma forte interação eletrostática na superfície. Caso o cristal já tenha passado pelo processo de formação, o inibidor ainda dificultará a formação através dos efeitos de distorção e dispersão do cristal.

✓ Verde

É considerado um inibidor “verde”, quando atende algumas especificações como, apresentar boa inibição de incrustação, baixa toxicidade aquática e humana, alta biodegradabilidade e ser livre de fósforo, nitrogênio e metais pesados (Mohammad, 2020). Recentemente, os polímeros biodegradáveis alternativos são: ácido poliaspártico (PASP), ácido poliepoxissiccínico (PESA), carboximetilcelulose (CMC) e carboximetil inulina (CMI) (HUSNA, 2021).

O biopolímero é obtido de fontes naturais, podendo ser obtido a partir de materiais biológicos ou biossintetizado. Materiais como plantas, algas, fungos, proteínas ou animais, podem ser fontes de biopolímeros. Dentre os possíveis estão, celulose, amido, carregenina, gomas, pectinas, quitina/quitosana, xantana e colágeno. Os polímeros biodegradáveis mais usados como inibidores de incrustação são: ácido poliaspártico (PASP), ácido poliepoxissiccínico (PESA), carboximetilcelulose (CMC) e carboximetil inulina (CMI) (HUSNA *et al.*, 2021).

Uma problemática que envolve a indústria do petróleo está relacionada as dificuldades quanto ao uso de produtos químicos para inibir a formação de incrustações, que são nocivos ao meio ambiente. Os produzidos à base de fósforo, por exemplo, apresentam uma elevada ação de inibição, no entanto, são bastante tóxicos e contribuem para a eutrofização de áreas marinhas, acarretando diversos problemas ambientais (MAHMOODI *et al.*, 2021). Já os sintéticos poliméricos baseados em grupos funcionais, como ácido polimaleico (PMA), ácido poliacrílico (PAA), ácido polifosfinocarboxílico (PPCA), também demonstram riscos por não serem degradáveis, causando danos irreversíveis ao meio

ambiente quando utilizados por um longo período de tempo, além de poderem causar corrosão e alteração do pH do reservatório (OBIED *et al.*, 2015; MACEDO *et al.*, 2019).

2.2.3.2.2 Tipos inibidores de incrustação (quanto a natureza)

Sob o olhar da química verde inibidores de incrustação têm sido desenvolvidos por meio de rotas que visam atender às demandas ambientais. Objetivando a utilização de metodologias que diminuam ou eliminam o uso de solventes e reagentes ou a geração de produtos e subprodutos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente (SILVA *et al.*, 2005) (WARD & LIU, 2015).

✓ Poliméricos

Inibidores de incrustação poliméricos, dependendo dos monômeros utilizados, podem atuar impedindo a formação do cristal tanto para carbonatos quanto para sulfatos. A consolidação na preparação e utilização de inibidores de polimerização ocorre pela polimerização radicalar em meio aquoso, com compostos de massa molar variando de 2.000 a 10.000 g.mol⁻¹ (KELLAND, 2014). A presença de grupos funcionais aniônicos, como os carboxílicos e sulfônicos, permite o desenvolvimento de homo-, co- e ter-polímeros para diferentes condições salinas.

O PAA (poli (ácido acrílico)), PVS (polivinilsulfonato), PMA (poli (ácido maleico)), PPCA (ácido polifosfinocarboxílico) e policarboxilatos sulfonados com grupo terminal fosforoso (Phosphorous End Capped), se destacam como exemplos de inibidores poliméricos. Esses apresentam uma eficiente inibição para as incrustações de natureza química proveniente de sulfato, podendo ser eficaz também para incrustações de carbonato, porém apenas em determinadas condições (WAYNE & MURTAZA, 2008). Já os polímeros catiônicos também podem apresentar atividade de inibição por meio dos grupos amônio (NH₄⁺), fosfônio (PH₄⁺) e imidazólio (C₃H₅N₂⁺), porém sua atividade é principalmente estabelecida para sulfetos. Logo, estudos estão sendo realizados para obtenção desses inibidores poliméricos.

A pesquisa desenvolvida por AMJAD & KOUTSOUKOS, 2014 foi baseada em um estudo utilizando diversos polímeros como inibidores da precipitação de carbonato de

cálcio e sulfato de cálcio di-hidratado e como agentes de dispersão forma produzidas suspensões de hematita (Fe_2O_3) em soluções eletrolíticas. Os Polímeros de ácido acrílico (AA) e ácido maleico (AM) foram desenvolvidos para inibir a precipitação de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio di-hidratado. Foram definidas soluções saturadas em extensões superiores a 90% e em concentrações de 2 ppm.

Já FERNANDES *et al.*, 2021 avaliou polímeros derivados de celulose solúveis em água, como inibidores de incrustação de carbonato de cálcio usando métodos univariados e multivariados. A performance dos produtos foi estudada através de um sistema de bloqueio dinâmico de tubos e foi determinada a concentração efetiva mínima (CEM) dos inibidores.

O estudo elaborado por BISSATO *et al.*, 2022 foi realizado visando a obtenção de inibidores poliméricos. Esses foram sintetizados utilizando diferentes soluções contendo radicais livres. Os monômeros de sulfonatos foram o sódio estireno sulfonato (NaSS), o ácido 2-acrilamido-2-metil-propanossulfônico (AMPS) e o vinil sulfonato de sódio (VSS); já o monômero fosfônico foi o ácido vinil fosfônico de sódio (AVF) e para o monômero carboxílico foi o ácido acrílico de sódio (AA). Os homopolímeros foram caracterizados por $^1\text{H-NMR}$ e SEC. Inibidores de incrustações poliméricas AA e AVF apresentaram elevada eficiência em um curto período de tempo (envolvido no mecanismo de nucleação) para sulfato de bário e cálcio, demonstrando uma eficiência superior a 80%. Os homopolímeros NaSS demonstraram um melhor desempenho (próximo a 75%) ao longo do tempo, comparando com outros homopolímeros especialmente em uma condição de escala múltipla que apresenta altas forças iônicas (mais de 200.000 ppm de sólidos totais dissolvidos).

HU e colaboradores (2022) avaliaram a combinação de polímero linear de carboximetil β -ciclodextrina-epicloridrina (L-CM- β -CD-EP) e polímero de ácido cítrico-dopamina-epicloridrina (CA-DA-EP) como um inibidor ambientalmente sustentável. Observou-se que L-CM- β -CD-EP/CA-DA-EP exibiu excelente eficiência de inibição de escala de 94,6 % e 92,5 % contra CaCO_3 e CaSO_4 , respectivamente, no inibidor de 19,2 mg/L ($\text{Ca}^{2+} = \text{CO}_3^{2-} = 2400$ mg/L, $\text{Ca}^{2+} = \text{SO}_4^{2-} = 800$ mg/L). As caracterizações realizadas via XRD e SEM dos cristais de CaCO_3 e CaSO_4 apresentaram deformações e transformações devido a utilização do L-CM- β -CD-EP/CA-DA-EP, que foi atribuído a múltiplos efeitos de inibição, incluindo distorção de rede, quelação, e efeitos sinérgicos hospedeiro-hóspede. Mais importante, os efeitos sinérgicos hospedeiro-convidado de L-CM- β -CD-EP e CA-DA-EP podem melhorar significativamente o desempenho de inibição de

Os inibidores não-poliméricos comerciais mais utilizados para inibição de CaCO_3 normalmente apresentam um caráter hidrofílico possuindo em sua composição grupos fosfatos e fosfonatos. O fosfato apresenta uma elevada eficiência, entretanto, é altamente danoso ao ambiente no qual é descartado, o mar, por promover a deposição de fosfato de cálcio e que também pode levar a eutrofização de corpos de água (ZHANG *et al.*, 2016)

As poliaminas utilizadas para prevenir incrustações inorgânicas são frequentemente compostas por unidades repetidas de NH_2 separadas por grupos funcionais. Essas poliaminas geralmente exibem vários graus de solubilidade em água. Geralmente, surfactantes são adicionados para aumentar sua solubilidade neste meio. Dentre as aminas polifuncionais estão as, etilenodiamina, propilenodiamina e trietilenotetraamina (BECKER, 1998).

Os polifosfonatos são outro tipo de inibidor de incrustação comumente utilizado na indústria do petróleo. Os produtos desta classe possuem propriedades fundamentais como estabilidade química sob condições variáveis de pH e temperatura. Porém, quando aplicado a sistemas com altas concentrações de íons cálcio, pode causar incompatibilidade devido à formação de sais de baixa solubilidade do tipo Ca-fosfonato (ZHANG *et al.*, 2010).

KHORMALI *et al.* (2018) pesquisou uma mistura de inibidores de fosfonato em água salina com o objetivo de aumentar a eficiência de inibição da formação de sulfato de cálcio em reservas de petróleo. A mistura desenvolvida continha três fosfonatos industriais diferentes, bem como vários aditivos. O valor máximo do efeito inibitório foi de 1.091. O teste de jar foi usado para determinar o desempenho da mistura desenvolvida (HEDP, ATMP, PPCA e DTPMP). Os resultados experimentais mostraram que a mistura produzida teve um desempenho melhor em termos de inibição do que os inibidores industriais sob quaisquer condições. A eficiência foi superior a 90% em qualquer temperatura de armazenamento (60-120 °C) e o teor de formação de água (10-90%). Além disso, uma concentração inibitória mínima da mistura desenvolvida de fosfonato foi de cerca de 25 mg/L.

POPOV *et al.*, 2019, com o intuito de fornecer uma nova visão sobre o mecanismo de inibição da incrustação, utilizou uma nova técnica especial de espalhamento dinâmico de luz (EDL) que foi usada para avaliar as soluções aquosas supersaturadas de sulfato de cálcio durante o período de indução. Baseia-se na injeção padrão de nanopartículas de Ag (ARGOVIT) na solução supersaturada de CaSO_4 , na qual essas nanopartículas atuam como uma referência interna de intensidade de espalhamento de luz indiferente e fornecem uma medição semiquantitativa de um conteúdo relativo de partículas

de CaSO_4 em uma solução em branco e no sistema tratado com os fosfonatos : amino-tris (ácido metilenofosfônico), ATMP; 1-hidroxietano-1,1-bis (ácido fosfônico), HEDP; Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, PBTC. Verificou-se que o ATMP reduz suficientemente o número de núcleos de incrustação, formados espontaneamente nas soluções supersaturadas. Os inibidores menos eficazes foram o HEDP e o PBTC que também reduzem, porém em menor extensão.

Já a pesquisa realizada por AZIZOLLAH *et al.*, 2021 realizou um estudo baseado na precipitação de simultânea sulfato de cálcio (anidrita) e estrôncio em variadas condições de pressão, temperatura e proporções de mistura de injeção e água de formação. Uma mistura de reagentes (novos inibidores) — DPAAI (três inibidores de escala de fosfonato , bifluoreto de amônio, álcool isopropílico, e água) que foi desenvolvida reduzir as incrustações geradas por sais de sulfato de cálcio e estrôncio. O DPAAI teve uma eficiência de 94% em condições estáticas, e sua eficácia não foi alterada pelo aumento da temperatura até 150 °C.

YUAN e colaboradores (2022) exploraram ensaios experimentais com o objetivo de obter o mecanismo governante do comportamento de sorção do fosfonato como inibidor na superfície da barita. Experimentos de adsorção e dessorção envolvendo fosfonato e barita foram realizados em variadas condições físico-químicas de maneira sistemática. Observou-se que tanto a adsorção quanto a dessorção do inibidor na para superfícies de barita ocorrem rapidamente. Para baixas concentrações de fosfonato, o mecanismo de adsorção de superfície é responsável pela interação entre fosfonato e barita. Também foi notado que a liberação do inibidor de fosfonato da superfície da barita é controlada pela dinâmica de dissolução do precipitado de fosfonato de cálcio formado. Os resultados obtidos irão melhorar nossa compreensão da interação entre inibidores de fosfonatos e incrustações minerais. As descobertas realizadas nesse estudo podem fornecer informações fundamentais que podem beneficiar o desempenho e a eficiência da inibição para o controle da incrustação de barita nas operações do campo petrolífero.

GANG *et al.*, 2022 avaliou a moléculas de poliamina de baixo peso molecular (tris(2-metilaminoetil) amina (TSA), hexametiltris (2-aminoetil) amina (TTA), nonametiltris (2-aminoetil) amina (TQA)) com diferentes grupos funcionais e ao mesmo tempo foi sintetizada uma molécula de cadeia hidrofóbica usando tris (2-aminoetil) amina (TPA). Foram realizadas as técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons X, microscopia eletrônica de transmissão, ângulo de contato e simulação da teoria funcional da densidade foram usados para investigar os

mecanismos de inibição. Os resultados experimentais obtidos mostraram que quantidades mínimas de TPA, TSA, TTA e TQA foi capaz de diminuir significativamente o espaçamento basal da montmorilonita (Mt). O espaçamento basal da montmorilonita não se alterou com o aumento da concentração do inibidor. O espaçamento basal de Mt-TPA, Mt-TSA e Mt-TTA apresentou algumas diferenças nos estados seco e úmido, mas não houve diferença em Mt-TQA. Esta observação indicou que TPA, TSA e TTA exibiram uma substituição tridimensional, a configuração espacial dos inibidores de tridimensional para bidimensional no grupo amina primária por grupos metil, quanto maior o ângulo de contato e mais forte a capacidade hidrofóbica.

O trabalho desenvolvido por ZHAO *et al.*, 2022 produziu dois novos de estrutura semelhantes (PASP-AAB e PASP-AAA). Eles foram sintetizados com sucesso através da reação de abertura de anel de polissuccinimida (PSI) com ácido (4-[(2-aminoetil) amino]-4-oxobutanóico ou glicilglicina. Experimentos de inibição de incrustação estáticos mostraram que o uso das moléculas melhoraram drasticamente a eficiência antiincrustante do CaSO_4 , melhor do que a PASP (ácido poliaspártico). Foi possível nota que, a posição ligeiramente distinta do átomo de nitrogênio na cadeia lateral do PASP-AAB e do PASP-AAA permite que o primeiro iniba eficientemente o sulfato de cálcio a baixas concentrações (2,0 mg/L). Além disso, nossos resultados indicam que o desempenho antiincrustante do PASP-AAB (a 4,0 mg/L) pode manter a excelente eficiência (>99%) contra o CaSO_4 por pelo menos 7 dias, apresentando um desempenho bem superior ao relatado em relação a alguns polímeros e fósforo relatados industrialmente. Foi obtido também um estudo detalhado do mecanismo que revelou um melhor desempenho de inibição da incrustação de cálcio do PASP-AAB atribuído à formação do anel de quelção de sete membros da cadeia lateral com Ca^{2+} .

2.2.3.2.3 Reação de obtenção dos inibidores

Diversas são as rotas de obtenção dos inibidores de incrustação, que podem ser obtidos por meio de reações de polimerização, copolimerização, epoxidação-abertura de anel, entre outras. A reação será definida com base no produto final deseja, se serão polímeros ou moléculas não-poliméricas.

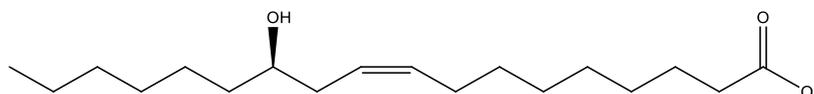
2.2.3.2.3.1 Epoxidação e Abertura do anel epóxido

Baseado no princípio da química verde vem sendo estudado reações utilizando óleos vegetais, que após etapas reacionais podem ser obtidas moléculas ambientalmente sustentáveis e de fontes renováveis. As principais fontes são os óleos vegetais e seus derivados, devido à sua disponibilidade. Eles podem ser modificados por meio de métodos químicos, físicos ou enzimáticos para produzir materiais altamente valiosos para as indústrias (SUN *et al.*, 2019; SÁNCHEZ *et al.*, 2022; DERAHMAN *et al.*, 2019).

Os óleos vegetais podem apresentar em sua composição moléculas que possuem saturações e insaturações, entretanto para determinadas sínteses as insaturações são de extrema importância, pois possibilitam reações, como a epoxidação, viabilizando a obtenção de intermediários altamente reativos, que permitem a inserção de novos grupos, favorecendo a formação de compostos específicos.

O óleo de mamona é comumente conhecido como óleo de rícino, e predominantemente formado por um único ácido graxo, cerca de 90% do óleo é composto de ácido ricinoléico, uma molécula que apresenta insaturações em sua estrutura como mostra a Figura 9, abaixo. Diferente dos demais óleos que possuem em torno de três ou mais ácidos graxos distintos. Este fato associado à estrutura química torna o óleo mais denso, mais viscoso e de maior ponto de ebulição, que a maioria dos demais, aproximadamente 313 °C (CARDOSO, 2020).

Figura 9 - Estrutura do ácido ricinoléico



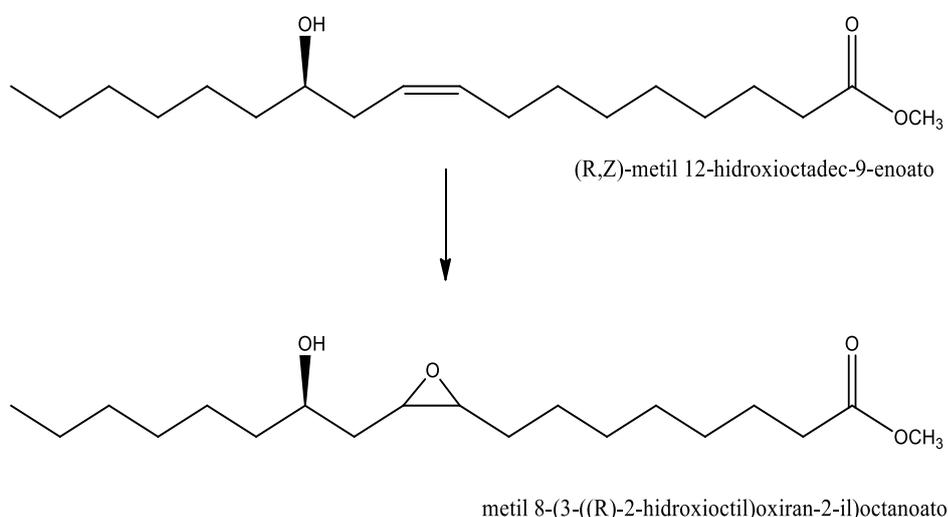
Fonte: autoria própria.

Uma maneira de modificar ésteres metílicos produzidos por transesterificação de óleos vegetais é através da reação de epoxidação (PUNCHAL *et al.*, 2017). Essa reação tem um importante papel na funcionalização dos derivados de ácidos graxos onde as duplas ligações contidas são usadas como sítios ativos e podem ser funcionalizadas, ou seja, essa reação envolve a remoção da dupla ligação entre dois carbonos através de um átomo de

oxigênio, resultando num grupo funcional epóxido (anel de três átomos composto por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio), como mostra a Figura 10, abaixo (NICOLAU *et al.*, 2012; MCNUTT & HE, 2016).

O método convencional de epoxidação do óleo vegetal ou de ésteres proveniente de óleos ocorre em duas etapas. A primeira é a reação de formação do perácido, que ocorre na fase aquosa. A segunda etapa é a reação de epoxidação, que ocorre na fase oleosa. O ácido reage com as ligações duplas do óleo vegetal, formando um anel e regenerando o ácido carboxílico inicial.

Figura 10 - Reação de obtenção do epóxido do ricinoleato de metila



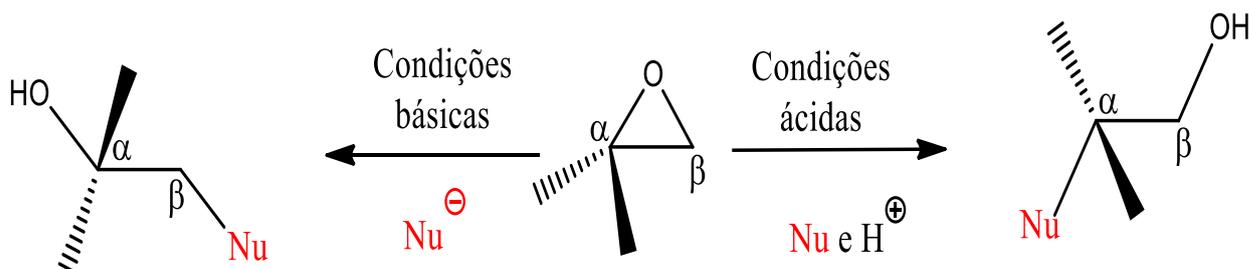
Fonte: autoria própria.

O epóxido apresenta uma elevada disponibilidade e capacidade de reagir com uma vasta gama de nucleófilos, incluindo *C*-, *N*- e *O*-nucleófilos, hidretos e haletos, que os tornam substratos valiosos e versáteis em uma infinidade de transformações orgânicas (PADWA & MURPHREE, 2006; SMITH, 1984; YUDIN, 2006). Por esta razão, essas espécies têm sido frequentemente empregados para a geração de moléculas alvo sinteticamente valiosas, incluindo produtos naturais complexos (SCHNEIDER, 2006; VILOTIJEVIC, Ivan; JAMISON, 2009; ROLFE *et al.*, 2010; LOERTSCHER *et al.*, 2013)

As condições de reação utilizadas para a abertura do anel de epóxidos assimétricos têm um impacto significativo na regioselectividade observada experimentalmente (Figura 11). A realização da reação em condições básicas levará a um ataque nucleofílico no lado menos impedido do epóxido (Figura 11; β -ataque). Entretanto, sob condições ácidas, o centro

mais substituído do epóxido será atacado (Figura 11; α -ataque). Seletividade não observa quando a molécula em questão apresenta simetria (CAREY & SUNDBERG, 2007; LONG & PRITCHARD, 1956; CHITWOOD & FREURE, 1946; PARKER & ISAACS, 1959; FRINGUELLI *et al.*, 1999; POCKER *et al.*, 1988).

Figura 11 - Esquema de ataque ao anel epóxido assimétrico

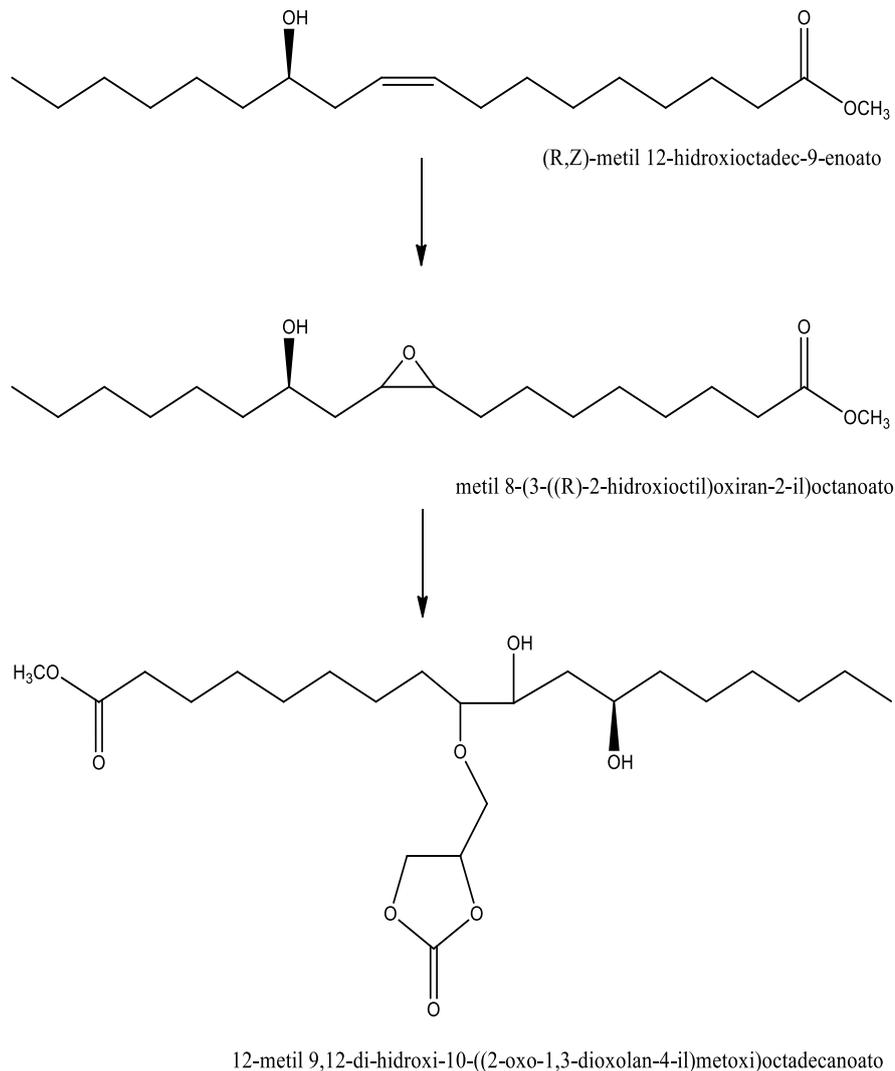


Fonte: HANSEN *et al.*, 2020.

Após a etapa de epoxidação é possível a obtenção de uma molécula altamente reativa que possibilita a inserção de outras moléculas que poderão melhorar propriedades físicas e químicas da molécula final para uma determinada aplicação.

A Figura 12, abaixo mostra a modificação sofrida por uma molécula após a abertura do anel oxirano. Na qual inicialmente tem-se (R,Z)-metil 12-hidroxi-octadec-9-enoato, que um éster obtido por uma transesterificação, em seguida após a epoxidação é obtido o metil 8-(3-((R)-2-hidroxi-octil)oxiran-2-il)octanoato, que é uma molécula de elevada reatividade, possibilitando a adição diferentes grupamentos a molécula. Por último é formada a (12R)-metil 9,12-di-hidroxi-10-((2-oxo-1,3-dioxolan-4-il) metoxi) octadecanoato que é uma molécula formada pela abertura do anel epoxido e adição de carbonato de glicerol, podendo se obter um composto que ainda apresenta um caráter apolar, porém após a reação de abertura de anel possui um polaridade bem mais acentuada, em relação ao éster de partida.

Figura 12 - Esquema da abertura do epóxido do ricinoleato com o carbonato de glicerol



Fonte: autoria própria.

2.2.3.2.3.2 Função dos catalisadores nas reações

Os catalisadores não metálicos para reações de abertura de anel epóxido, de modo geral, não apresentam uma boa eficiência devido à baixa capacidade de ativação do mesmo. Logo, a taxa de transferência é insuficiente para a produção em escala industrial (OKADA, 2002). Obter moléculas de alto peso molecular com propriedades mecânicas e químicas satisfatórias não é um processo fácil, por isso, estudos contínuos estão sendo elaborados.

Os catalisadores ácidos sólidos com estruturas funcionais são reconhecidos como a solução potencial devido às suas vantagens ambientais e operacionais, ou seja, fáceis de

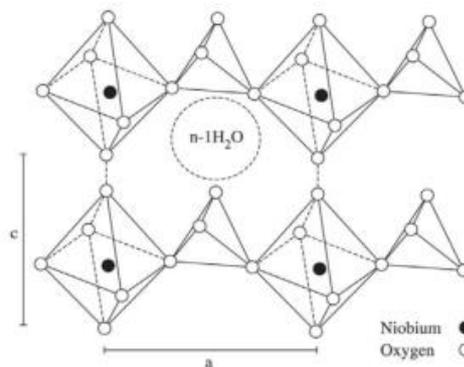
separar e reciclar, menos corrosivos e mais seguros de usar (KONWAR *et al.*, 2019; AGARWAL *et al.*, 2018).

Espécies sólidas à base de nióbio, incluindo ácido nióbio/pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), fosfato de nióbio (NbOPO_4) e seus materiais de suporte (por exemplo, metal nobre/ NbOPO_4), são catalisadores ácidos únicos (KANG *et al.*, 2021).

O nióbio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, pertence ao grupo VA e possui muitas propriedades semelhantes aos seus predecessores do grupo IVA. Extraordinariamente, ele é um elemento não tóxico e pode até ser utilizado em dispositivos médicos (KANG *et al.*, 2021; MATULA *et al.*, 2019). Assim, o nióbio foi empregado para várias aplicações, incluindo a produção de catalisadores.

O fosfato de nióbio tem a estrutura semelhante à do Nb_2O_5 , porém com maior força ácida. Os grupos terminais P-OH e Nb-OH coexistem na superfície do catalisador. Nesses materiais, os grupos P-OH são ácidos de Brønsted mais fortes do que os grupos Nb-OH. Os sítios ácidos de Lewis no fosfato de nióbio são os cátions Nb^{5+} insaturados coordenados (ZIOLEK, 2003; ARMAROLI *et al.*, 2000). O fosfato de nióbio (NbOPO_4) é constituído por uma rede cristalina formada por octaedros NbO_6 e tetraedros PO_4 que partilham vértices, como mostra a Figura 13, abaixo.

Figura 13 - Estrutura do Fosfato de Nióbio



Fonte: REGUERA *et al.*, 2014.

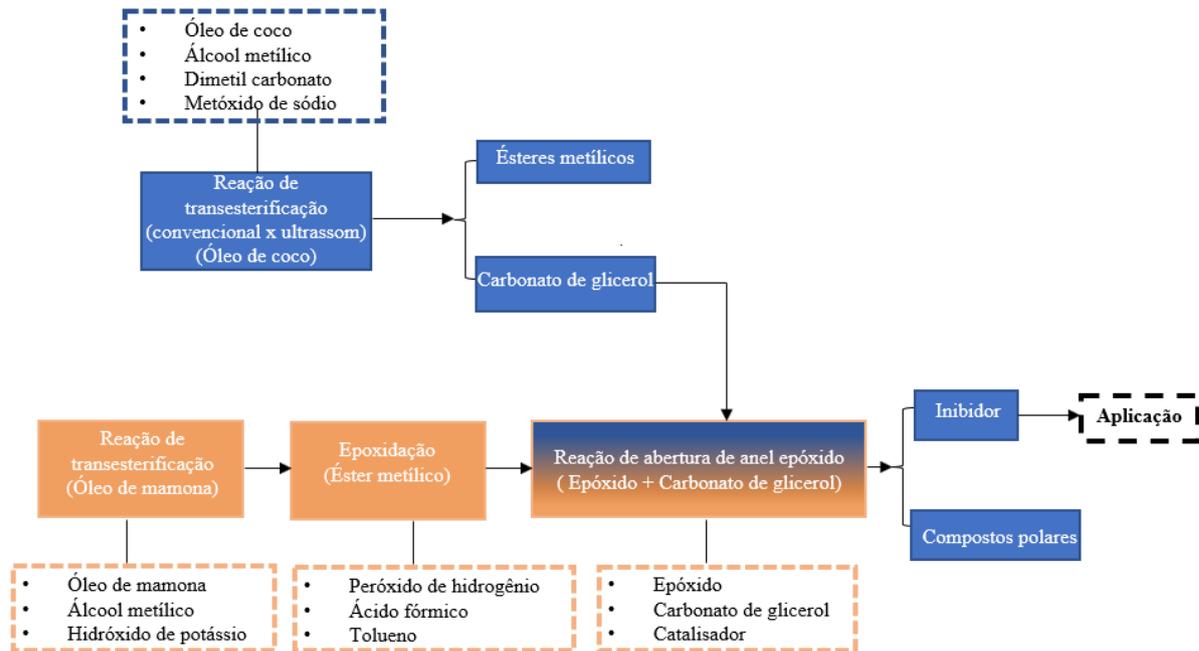
3 METODOLOGIAS

3.1 Materiais

Foram utilizados os óleos, de coco (COPRA) e de mamona (BIOERGY). Todos os reagentes utilizados nos procedimentos de caracterização e síntese foram de grau analítico. Álcool metílico (Synth, 99%); Álcool etílico (Química Moderna, 99%); Ácido fórmico (Vetec, 85%); Amido (ELL, 100%); Hexano (100%), tolueno (99,5%), tiosulfato de sódio (99,5%) e Solução de Iodo-cloro (segundo Wijs) foram obtidos na Neon; Dimetil carbonato (>99%), metóxido de sódio (>99%) e nonadecanoato de metila (>98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich; Clorofórmio (99,85), peróxido de hidrogênio (35% v/v) e iodeto de potássio (99%) foram adquiridos da Dinâmica; Óxido de estanho (99%), óxido de alumínio(99%), cloreto de cálcio dihidratado (99%), cloreto de magnésio hexahidratado (99%), cloreto de bário dihidratado (99%), cloreto de estrôncio hexahidratado (99%), cloreto de potássio (99%), sulfato de sódio anidro (99%) e bicarbonato de sódio (99%) foram obtidos da Vetec; óxido de nióbio (76,7%) e fosfato de nióbio (68,1%) foram doados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração; cloreto de sódio (Êxodo, 99%). Todos os produtos químicos foram utilizados na forma recebida, sem nenhum processo de purificação ou alteração de suas características originais.

Os experimentos foram conduzidos em três etapas, Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos, Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção de um inibidor de incrustação e Aplicação do inibidor de incrustação produzido, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma geral da metodologia abordada



Fonte: autoria própria.

3.2 Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos

No **Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos** foi realizado reações de transesterificação utilizando óleo de coco como fonte de triglicerídeo, para a obtenção de ésteres metílicos e carbonato de glicerol. Para essa reação foi utilizado o ultrassom visando a intensificação do processo reacional. O carbonato de glicerol obtido nessa etapa foi utilizado no **Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção de um inibidor de incrustação**.

3.2.1 Preparação do carbonato de glicerol utilizado como referência

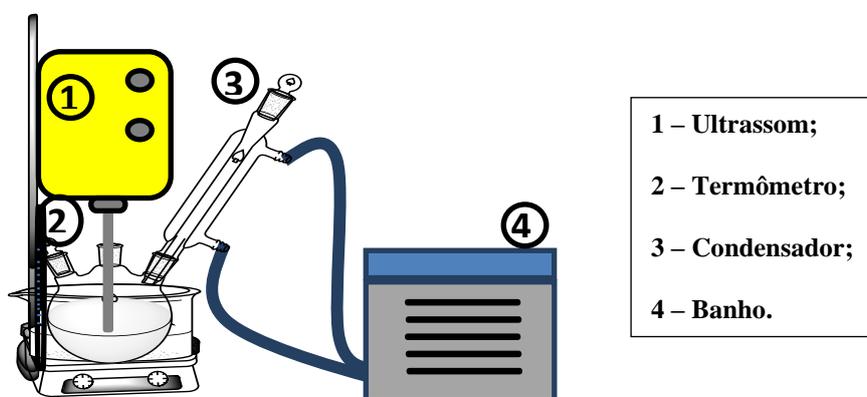
A obtenção do padrão de carbonato de glicerol foi realizada por meio de uma reação em sistema de refluxo, conectado a um banho com controle de temperatura. Seguindo o procedimento desenvolvido por DHAWAN & YADAV, 2018, pesou-se inicialmente em um balão de fundo redondo 2g glicerol, 19,5 g de dimetil carbonato (DMC) e 0,3g de carbonato de potássio (K_2CO_3). A reação foi processada a $75^\circ C$ por 72 horas com agitação contínua. Após o término, o metanol e o DMC não reagidos foram removidos, a pressão reduzida no rotaevaporador (modelo R-215, Alemanha) a $70^\circ C$ por 1 hora .

3.2.2 Preparação dos ésteres metílicos e carbonato de glicerol (via ultrassom x convencional)

3.2.2.1 Reação de transesterificação assistida por ultrassom

A transesterificação assistida por ultrassom foi realizada em um sistema de refluxo, acoplado a um processador ultrassônico UP100H, 100 W, frequência 30 kHz (Hielscher, Alemanha). O sistema reacional era composto de um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, banho de glicerina, termômetro, sistema de agitação mecânica e o ultrassom, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema do aparato experimental utilizando o ultrassom



Fonte: autoria própria.

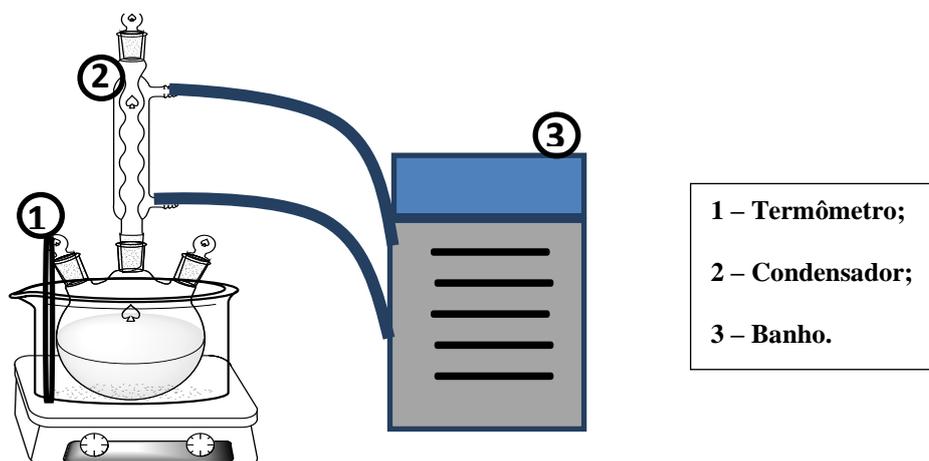
Primeiramente foram realizados experimentos para estudar o desempenho dos parâmetros do ultrassom, no qual foi fixado o ciclo em 0,5 ciclo e a amplitude variou-se de 0 a 100%, com um incremento de 20%. Para esse primeiro estudo reacional considerou-se uma razão molar óleo de coco:metanol:DMC (1:4:4) e carga de catalisador (metóxido de sódio – Vetec, 99%) 1% p/p. As reações se processaram 2h e a temperatura considerada foi a gerada pelo sistema (autógena).

Após a fixação dos parâmetros do ultrassom foram avaliadas as variáveis da reação. Considerou-se a variação de razão molar óleo de coco:metanol:DMC (1:4:4, 1:4:6 e 1:4:8), para a carga de catalisador (metóxido de sódio) foi estabelecida uma faixa entre 1 – 5% p/p. A temperatura foi considerada a gerada pelo sistema. O metanol e o DMC não reagidos foram removidos por meio do rotaevaporador (modelo R-215, Alemanha) sob pressão reduzida a 70°C por 1 h.

3.2.2.2 Reação convencional – temperatura

Durante o processamento das reações usando ultrassom na etapa 3.3.1, as temperaturas geradas pelo sistema no meio reacional foram registradas e, assim, foi obtida uma faixa de variação de temperatura, que foram avaliadas para essa etapa. As reações para o sistema convencional foram realizadas em sistema de refluxo, constituído por um balão de fundo redondo acoplado a um condensador e sob agitação mecânica (Figura 16). Para esta etapa, foi definido que as condições experimentais seriam realizadas com base no melhor resultado da etapa 3.3.1.

Figura 16 - Esquema do aparato experimental utilizando o método convencional



Fonte: autoria própria.

3.2.2.3 Estudo comparativo entre as reações utilizando ultrassom e método convencional

Também foi realizado um estudo comparativo da reação de produção de carbonato de glicerol via glicerol puro, metóxido de sódio e dimetil carbonato. As reações foram realizadas nas condições reacionais do melhor ponto obtido na etapa 3.3.1., considerando razão molar glicerol:DMC, carga de catalisador, amplitude e ciclo (ultrassom) e temperatura (convencional).

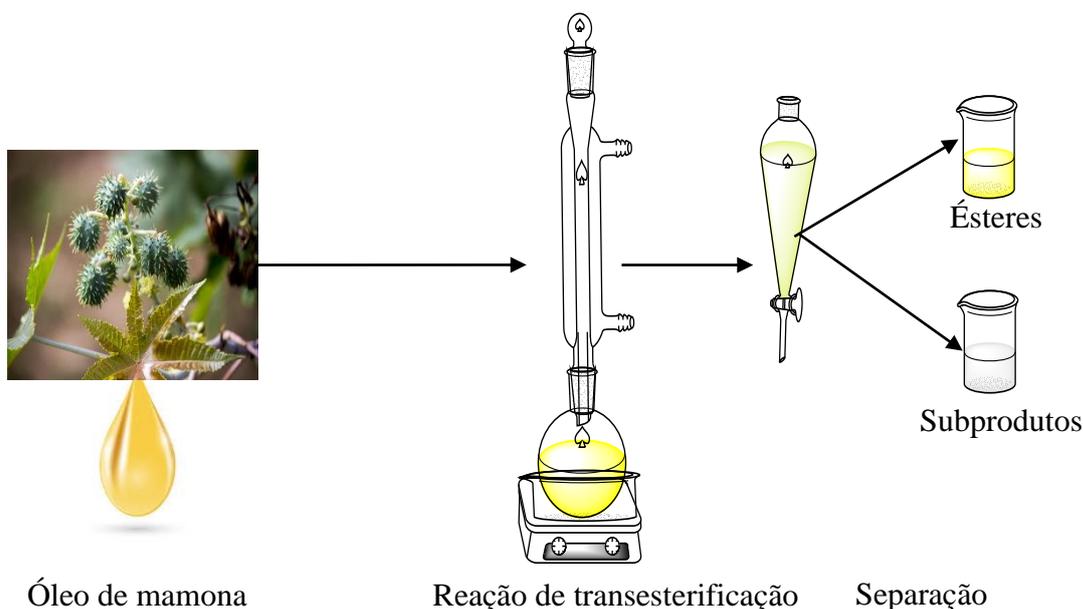
3.3 Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção do inibidor de incrustação

Nessa etapa foi desenvolvido o produto desejado (inibidor de incrustação) partindo desde a produção dos ésteres metílicos, obtendo o ricinoleato de metila, seguido da epoxidação desses e por último realizando a reação de abertura do anel epóxido do éster metílico, com o carbonato de glicerol gerado no primeiro estudo. Posteriormente, o produto gerado nessa etapa foi aplicado para observar a eficiência do inibidor perante a salmoura.

3.3.1 Reação de transesterificação para obtenção de ésteres metílicos

Para a obtenção dos ésteres metílicos, foi escolhido o óleo de mamona (BIOENERGY), devido a presença da insaturação, que para essa etapa é indispensável. A reação se processou por meio de uma catálise básica, utilizando como catalisador, o hidróxido de potássio e o álcool metílico como reagente. A reação foi estudada para uma razão molar de 9:1 (metanol: óleo de mamona) sob refluxo, 1,5% p/p de KOH, agitação constante e temperatura ambiente, por 120 min (KEERA *et al.*, 2018). Após a transesterificação, a mistura permaneceu em repouso por 24 horas em um funil de separação, a fase contendo os ésteres metílicos foi lavada e em seguida rotaevaporada, como apresentado na Figura 17. Em seguida o produto final foi analisado via cromatografia gasosa, para ser avaliada a composição.

Figura 17 - Síntese de ésteres metílicos a partir do óleo de mamona



Fonte: autoria própria.

3.3.2 Reação de epoxidação do éster metílico

O éster metílico produzido na etapa anterior 3.4 foi submetido a uma reação de epoxidação. Considerando uma razão molar éster metílico:ácido fórmico:peróxido de hidrogênio, 1:1:4. Inicialmente pesou-se 70g do éster, e em seguida adicionou-se 50 ml de tolueno, para que pudesse ser evitadas as reações paralelas e também um maior controle de temperatura no sistema. Posteriormente, adicionou-se vagarosamente 9,95 ml de ácido fórmico e por último foi gotejado no sistema por um período de 30 min 77,14 ml de peróxido de hidrogênio. A reação se processou durante 24 h, sob agitação constante e a temperatura ambiente (adaptado DOLL *et al.*, 2017). Após o tempo reacional transcorrido, colocou-se o produto em um funil. A fase orgânica foi lavada com uma solução de bicarbonato de sódio 5%, para a remoção de ácido fórmico e peróxido não reagidos, esse processo foi realizado até a neutralização do meio (pH=7,0). Por último, o tolueno foi removido do meio através do rotaevaporador (modelo R-215, Alemanha) sob pressão reduzida a 80°C por 1 h.

3.3.3 Reação de abertura de anel do epóxido do éster metílico

3.3.3.1 Testes preliminares

3.3.3.1.1 Quanto ao tipo de catalisador

As reações de abertura do anel epóxido dos estéres metílicos produzidos na etapa 3.6 foram realizadas utilizando o carbonato de glicerol produzido na etapa 3.3.1. Considerou-se uma razão molar epóxido:carbonato de glicerol de 1:3. As reações foram processadas em um sistema de refluxo em atmosfera de N₂, por 24h e uma temperatura de 100 °C e carga de catalisador 1% p/p em relação a massa total do sistema. Quanto aos catalisadores foram testados diferentes tipos, pois para a reação havia a necessidade de catalisador com metais apresentando subníveis p e d disponíveis para que os mesmos pudessem atuar como um ácido Lewis, sendo assim foram escolhidos, Al₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅ e NbOPO₄ e uma reação sem a utilização de catalisador (RS/cat), para que pudesse ser avaliado o de melhor desempenho para a reação de abertura de anel.

3.3.3.1.2 Estudo da reação em função do tempo

Após a escolha do catalisador, realizou-se um estudo da reação para que pudesse ser avaliado o melhor tempo reacional, tendo em vista que o tempo definido anteriormente, foi pré-estabelecido como o máximo de tempo considerado aceitável para essa reação.

O estudo da reação em função do tempo se processou nas seguintes condições, razão molar epóxido:carbonato de glicerol 1:3, temperatura 100°C, carga de catalisador 1% p/p, em relação a massa total do sistema. Foram realizadas reações para os tempos, 0, 1, 4, 8, 12, 16 e 24 h. Após as amostras serem coletadas, as mesmas foram centrifugadas, para que o catalisador fosse separado do produto desejado (modelo CAPSULEFUGE PMC – 880, Japão), a 6000 rpm por 20 min.

3.3.3.1.3 Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental utilizando o *software Statistica*® 10 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA), com o objetivo de otimizar o processo reacional. Após a definição do melhor catalisador, na etapa 3.6.1.1. e do tempo ótimo na etapa 3.6.1.3. foram estabelecidas as seguintes condições de pontos máximos e mínimos para o planejamento, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Níveis do planejamento de composto central (CCD)

Ponto	Razão molar (epóxido:carbonato de glicerol) X1	Carga de catalisador (%) X2	Temperatura (°C) X3
Mínimo (-1)	1:1	0,5	80
Central (0)	1:2	1,0	100
Máximo (+1)	1:3	1,5	120

Fonte: autoria própria.

O ajuste do modelo proposto foi realizado de acordo com a Equação (1), que avalia os efeitos lineares, quadráticos e de interação entre as variáveis, que foi usado para obter as superfícies de resposta para as variáveis.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum X_{ii} X_i^2 \quad \text{Equação 1}$$

Onde, Y é a variável de resposta; β_0 é a constante; β_i é o coeficiente do efeito linear; e X_i e X_j são os níveis codificados das variáveis X_i e X_j

O *software Statistica*® 10 (Statsoft, Tulsa, OK, EUA) foi utilizado para a realização da análise estatística da $A_{FTIR (C-O-C)}$, índice de acidez e turbidez (com base na atuação do inibidor em relação a salmoura) dos produtos desenvolvidos. A análise estatística do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA). Já a significância para os coeficientes de regressão e as probabilidades associadas, $p(t)$, foram determinados pelo teste t de Student; a significância da equação do modelo de segunda ordem foi determinada por Teste F de Fisher. A variância explicada pelo modelo foi dada pelos coeficientes de determinação, R^2 .

Para estudar o efeito das variáveis: razão molar, carga de catalisador (g) e temperatura, realizou-se planejamento de composto central (CCD), com três pontos centrais, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: planejamento composto central (CCD)

Ensaio	Valores Normalizados			Valores absolutos		
	Temperatura	Razão molar	Carga de catalisador	Temperatura (°C)	Razão molar	Carga de catalisador (%)
1	-1	-1	-1	80	1:1	0,5
2	-1	-1	1	80	1:1	1,5
3	-1	1	-1	80	1:3	0,5
4	-1	1	1	120	1:3	1,5
5	1	-1	-1	120	1:1	0,5
6	1	-1	1	120	1:1	1,5
7	1	1	-1	120	1:3	0,5
8	1	1	1	80	1:3	1,5
9	-1	0	0	120	1:2	1,0
10	1	0	0	100	1:2	1,0
11	0	-1	0	100	1:1	1,0
12	0	1	0	100	1:3	1,0
13	0	0	-1	100	1:2	0,5
14	0	0	1	100	1:2	1,5
15	0	0	0	100	1:2	1,0
16	0	0	0	100	1:2	1,0
17	0	0	0	100	1:2	1,0

Fonte: autoria própria.

3.4 Aplicação do inibidor de incrustação produzido

Após a obtenção do produto desejado (inibidor de incrustação) na etapa anterior foi realizado testes visando a aplicação do mesmo, utilizando uma salmoura produzida no laboratório, simulando a água de formação e de injeção nos poços de petróleo, com o intuito de avaliar o desempenho do inibidor.

3.4.1 Preparação da salmoura sintética

Para simular a salmoura foram preparadas duas soluções salinas sintéticas (salmouras), sendo uma catiônica (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} e K^+), com o intuito de simular a água de formação e outra aniônica (SO_4^{-2} , HCO_3^- e Cl^-) para simular a água de injeção presentes nos poços de petróleo. A Tabela 4 apresenta as concentrações de sais utilizada para cada solução.

Tabela 4: Composição da salmoura sintética

Solução	Composição	Concentração (g/L)
Catiônica (referente a água de formação)	NaCl	76,50
	CaCl ₂ .2H ₂ O	92,21
	MgCl ₂ .6H ₂ O	14,42
	BaCl ₂ .2H ₂ O	0,04
	SrCl ₂ .H ₂ O	6,31
	KCl	11,59
Aniônica (referente a água de injeção)	NaCl	76,50
	NaHCO ₃	1,18
	Na ₂ SO ₄	0,68

Fonte: ROSA *et al.*, 2015

3.4.2 Avaliação do desempenho de inibição do produto gerado (inibidor)

O teste foi realizado em frascos Scott, no qual inicialmente foi adicionado 60 ml da solução catiônica e 60 ml da aniônica, previamente preparadas no item 3.4.1, obtendo-se a

salmoura sintética. Em seguida, considerou-se as seguintes condições (em termos de adição de inibidor) para os ensaios, 0 (sem inibidor) e para os demais utilizando o inibidor foram consideradas as seguintes concentrações 500, 1000 e 20000 ppm. Por último, os frascos foram colocados em um Shaker (modelo SL – 222), a 170 rpm por 240 min. Foram coletadas alíquotas nos tempos 0, 30, 60, 120 e 240 min para avaliação da turbidez, no Turbidímetro Microprocessado (modelo DML – 2000B). Os testes foram avaliados para as temperaturas de 30 °C e 60 °C com o intuito de estudar o desempenho do inibidor para diferentes temperaturas.

3.5 Métodos analíticos (carbonato de glicerol) e (éster metílico, epóxido e produto final)

3.5.1 Cromatografia Gasosa (CG)

As amostras foram diluídas utilizando um padrão interno de nanodecanoato de metila. Da seguinte forma:

- 30 mg de amostra;
 - 1 ml da solução de padrão interno de nanodecanoato de metila diluído em hexano, para uma concentração de 2 mg/ml;
- Avaliação dos produtos obtidos

A cromatografia gasosa permitiu a análise do carbonato de glicerol e ésteres metílicos, para a obtenção de teor de FAME e seletividade de carbonato de glicerol e para a análise composicional do óleo de mamona, utilizando o cromatógrafo modelo VARIAN 450-GC. Este equipamento é composto por uma coluna capilar VARIAN CP-WAX (de 60 metros, 0,25 milímetros de diâmetro e 0,25µm de espessura de película) e detector de ionização de chama (FID).

As condições de análises estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5- Condições das análises por cromatografia gasosa	
Parâmetros	Condições
Temperatura de injeção	250°C
Temperatura da interface	280°C
Temperatura inicial	70°C
Rampa de aquecimento	50°C/min
Volume de injeção	2µL
Razão de split	1/50
Tempo final da isoterma	44 minutos

Fonte: autoria própria.

A seletividade do carbonato de glicerol foi calculada com base na Equação 2:

$$\text{Seletividade (carbonato de glicerol)} = \frac{C_{cg}}{C_{cg} + C_g} \quad \text{Equação 2}$$

onde C_{cg} é a concentração de um carbonato de glicerol selecionado; C_g e C_{cg} são as concentrações (mol/L) de glicerol e carbonato de glicerol.

O teor de FAME foi obtido por meio da Equação 2:

$$T\% = \frac{(\Sigma A)}{ANI} \times \frac{CNM \times VEI}{m} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde: T% é o teor de FAME (% m/m); ΣA é a área total dos picos dos ésteres, exceto o nanodecanoato de metila; ANI é a área do pico correspondente ao nanodecanoato de metila; CNM é a concentração, em mg/mL, da solução do nanodecanoato de metila; VEI é o volume, em mililitros, da solução do nanodecanoato de metila; m é a massa, em miligramas, da amostra (ésteres metílicos).

3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é considerada uma técnica de caracterização, no sentido de identificar e /ou determinar características estruturais, em relação a grupos funcionais e ligações presentes em uma amostra. Além das informações qualitativas, a análise FTIR permite a determinação semiquantitativa de componentes em uma amostra ou mistura, seja ela sólida, líquida, gasosa ou em solução.

O método de refletância total atenuada (ATR) foi aplicado para avaliação do carbonato de glicerol obtido no primeiro estudo e também foi utilizado no segundo estudo para acompanhar a conversão da $A_{FTIR (C-O-C)}$ na reação de abertura de anel. Por meio dessa metodologia as amostras são depositadas diretamente na porta material do aparelho, e um cristal de Germânio que 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 cm^{-1} .

O cálculo para a obtenção da $A_{FTIR (C-O-C)}$ foi realizado utilizando o *software OriginPro*. Inicialmente, a banda na região de 2900 cm^{-1} foi normalizada, tendo em vista que essa não iria sofrer alterações, pois corresponde aos “terminais” da molécula, após isso foi integrado a banda na região de 840 cm^{-1} correspondente ao epóxido, obtendo-se a área correspondente ao mesmo, essa quantificação foi definida de acordo com trabalho realizado por MOREIRA *et al.*, 2020.

3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear - RMN - é uma técnica de pesquisa que investiga as propriedades magnéticas de determinados núcleos atômicos. Com base no fenômeno da ressonância nuclear, eles podem fornecer informações detalhadas sobre a estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico das moléculas.

Os espectros de Hidrogênio (^1H) foram registrados qualitativamente e quantitativamente usando um espectrômetro BrukerAvance DRX-500 na frequência de 500 Hz, a amostra de carbonato de glicerol, obtido no primeiro estudo e os produtos gerados nos testes preliminares da reação de abertura de anel epóxido, estudo da variação da temperatura com o tempo e produto final (inibidor de incrustação), obtido no segundo estudo foram

analisadas utilizando como solvente o cloroformio deuterado e água deuterada (CDCl_3 99,9 % e D_2O da marca Sigma-Aldrich Chemical Company).

3.5.4 Índice de acidez

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 grama de amostra e é expresso em termos do número de miligrama de hidróxido de potássio por grama de amostra (mg KOH/g). A acidez de uma amostra também pode ser calculada em termos da porcentagem dos ácidos graxos livres.

A análise consistiu em pesar 0,25 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Posteriormente, adicionou-se 10 mL de etanol anidro e 4 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína 1 % p/v. Titulou-se com uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,01 N padronizada até o surgimento de uma coloração levemente róseo que persiste por 30 segundos.

O índice de acidez foi realizado para os produtos obtidos no planejamento CCD, com intuito de acompanhar a variação da acidez de acordo com a mudança dos parâmetros reacionais. Esse índice foi obtido de acordo com a Equação 4.

$$\text{Índice de acidez} \left(\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{(V - V_{\text{branco}}) \times N \times 56,11}{M} \quad \text{Equação 4}$$

onde: V é o volume gasto da solução etanólica de KOH 0,01 N padronizada na titulação da amostra (mL); V_{branco} é o volume gasto da solução etanólica de KOH 0,01 N padronizada na titulação do branco (mL); N é a normalidade real da solução etanólica de KOH; M é a massa da amostra (g).

3.5.5 Índice de Iodo

O índice de iodo é capaz de mensurar grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nas amostras e é expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por cem gramas da amostra ($\text{gI}_2/100\text{g}$). Sob determinadas condições, o iodo pode ser introduzido

nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triacilglicerol. Por essa razão, quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo (MENDONÇA et al, 2008).

Inicialmente pesou-se 0,25 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 20 mL de clorofórmio e 25 mL da Solução de Wijs, posteriormente colocou-se o erlenmeyer em um ambiente escuro por 30 min. Após o descanso foi adicionado 10 mL da solução de iodeto de potássio 20% p/p. Por fim, titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada até o surgimento de uma coloração amarelada, foi gotejado 1 mL do indicador de amido 5% p/p, prosseguiu-se a titulação até o desaparecimento total da coloração. Os ensaios foram realizados para as amostras de ésteres metílicos de mamona e para o epóxido dos ésteres, para ser avaliada a eficiência da etapa de epoxidação. Esse índice foi obtido de acordo com a Equação 5.

$$\text{Índice de iodo} \left(\frac{\text{gI}_2}{100\text{g}} \right) = \frac{[(B-A) \times N \times Fc \times 12,69]}{M} \quad \text{Equação 5}$$

onde: B é o volume gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada na titulação da amostra (mL); A é o volume gasto da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada na titulação do branco (mL); Fc é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada; M é a massa da amostra (g).

3.5.6 *Análise de Termogravimétrica*

A análise termogravimétrica é um método que determina a mudança de peso das amostras em função da mudança de temperatura. Parâmetros como tempo, peso e temperatura são essenciais (PARTHASARATHY *et al.*, 2013). Esta técnica possibilita identificar as temperaturas em que ocorrem alterações provocadas por aquecimento do material, o que permite estabelecer a faixa de temperatura em que amostra inicia seu processo de decomposição. Permite também acompanhar a evolução das reações de desidratação, entre outras informações.

As análises foram realizadas em um equipamento Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851, sob atmosfera de N₂ (fluxo de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800 °C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

3.5.7 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A Microscopia Eletrônica de Varredura permite uma análise da microestrutura de amostras, podendo ser empregado em diversos campos do conhecimento, pois, além de gerar imagens com aspecto tridimensional e com alta resolução, fornece informações sobre a natureza química do material, além de permitir a identificação da estrutura, da morfologia, dos elementos químicos e da topografia da superfície da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). O MEV possibilitará observar a modificação do cristal do sal após a utilização do inibidor produzido.

As análises morfológicas dos cristais foi realizada em um equipamento Microscopia de Varredura Eletrônica (Quanta 450-FEG), modelo Polaron SC500, operando a 20 kV.

3.5.8 *Turbidez da salmoura sintética antes e após a utilização do inibidor*

Os testes de turbidez foram realizados utilizando os produtos obtidos com base no planejamento CCD, no qual foi observado a capacidade de “remoção” dos sais presentes na salmoura quando em contato com produtos reacionais.

Para os testes pesou-se 20 mg de produto reacional (“inibidor”) em um tubo de ensaio e em seguida adicionou-se 10 mL de salmoura sintética, previamente preparada, na etapa 3.6. Colocou-se em um agitador rotativo por 20 min, a temperatura ambiente. Após o tempo transcorrido as amostras foram lidas no equipamento Turbidímetro Microprocessado (DLM – 2000 B).

3.5.9 Avaliação dos catalisadores

Para o catalisador foram realizadas as caracterizações de BET e sítios ácidos, com o objetivo de avaliar os catalisadores utilizados.

3.5.9.1 Adsorção e dessorção de nitrogênio

Para o catalisador utilizado nas reações de abertura de anel foi realizada medição da área específica e o volume de poros por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2020.

A área específica (S_{BET}) foi calculada utilizando o método BET (Braunauer, Emmet e Teller). Já a distribuição do tamanho de poros foi obtida pela equação BJH (Barret, Joyner e Hallender). Inicialmente foi realizado um pré-tratamento sob vácuo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, até pressão correspondente a 2mmHg/min .

3.5.9.2 Sítios ácidos

A identificação dos sítios ácidos foi realizada por adsorção de piridina seguida de espectroscopia de infravermelho. Inicialmente, foi pesado aproximadamente 10 mg de amostra que foram previamente tratadas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas em fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$. Posteriormente, a piridina foi adsorvida por 1 hora à temperatura de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por último a piridina fissorvida foi então removida aquecendo os catalisadores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr e analisadas por espectroscopia de infravermelho na faixa de $1800 - 1400\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 variações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

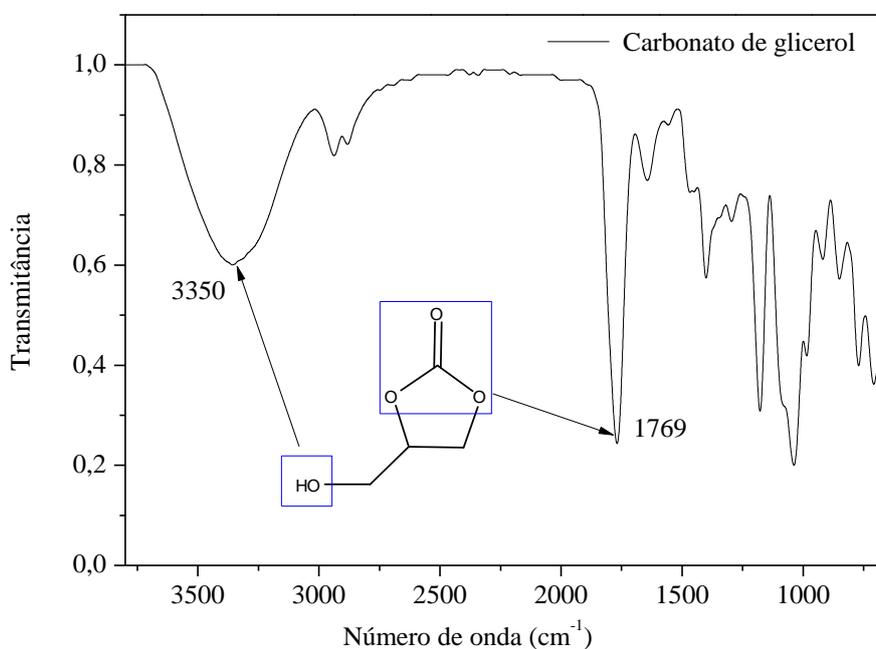
4.1 Estudo de produção e otimização do carbonato de glicerol e ésteres metílicos

4.1.1 Caracterização do carbonato de glicerol (GC) produzido

Após a produção do Carbonato de glicerol, técnicas de caracterização foram realizadas com o objetivo de confirmar a formação do produto. Inicialmente, a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, na qual foi investigada a presença do carbonato cíclico.

Na Figura 18 está apresentado o espectro de FTIR do carbonato de glicerol, na qual é possível notar uma forte banda na região 1769 cm^{-1} , indicando a presença do carbonato cíclico (-OCOO-).

Figura 18 - Espectro de FTIR do carbonato de glicerol

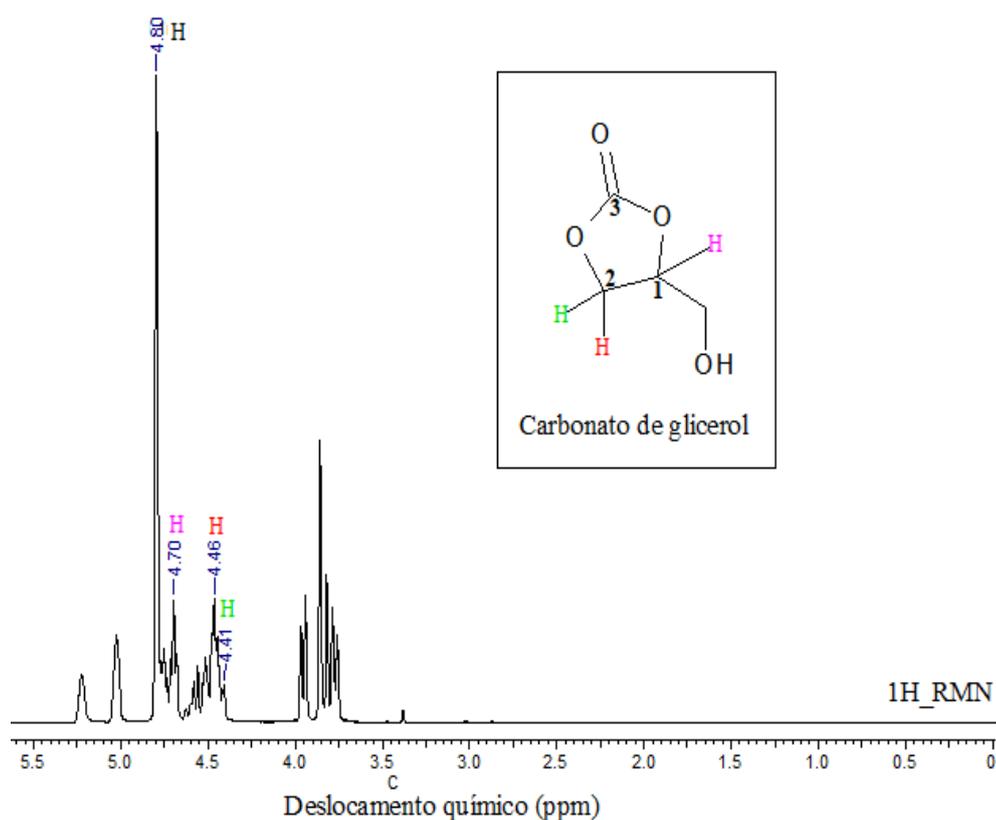


Fonte: autoria própria.

Em seguida, foi analisado o espectro de ^1H -RMN do carbonato de glicerol, apresentado na Figura 19. Observa-se a presença de sinais diferentes, em 4,41, 4,46, 4,7 e 4,8

ppm que são correspondentes aos hidrogênios ligados respectivamente, aos dois hidrogênios que estão ligados ao carbono 2, o terceiro está ligado ao carbono 1 e o último ao oxigênio da hidroxila, corrobora com o resultado encontrado por KAUR *et al.*, 2018 que também evidenciou sinais na mesma região para a molécula do carbonato de glicerol. Observou-se também a presença de outros sinais no espectro na região entre 3,75 e 4,0 ppm, que foram atribuídas a presença de glicerol não reagido e também dos possíveis intermediários formados.

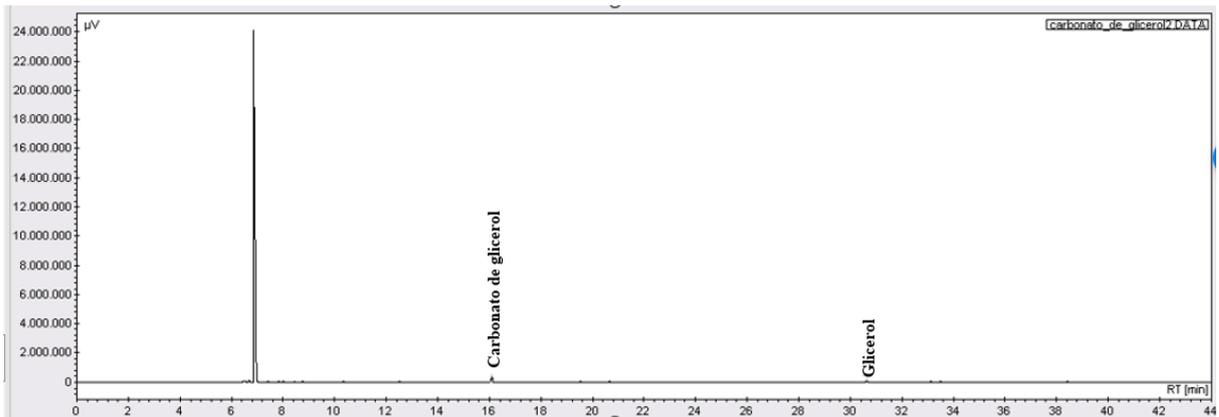
Figura 19 - Espectro de ^1H -RMN do carbonato de glicerol



Fonte: autoria própria.

A amostra de carbonato de glicerol também foi avaliada por meio da cromatografia gasosa, para que fosse possível obter tempo de retenção da molécula durante a corrida. Observou-se para o carbonato de glicerol um tempo de retenção de 16,25 min, como mostra a Figura 20. Um outro dado obtido foi com relação a seletividade do carbonato de glicerol, o qual apresentou um valor de 0,89.

Figura 20 - Cromatograma do carbonato de glicerol



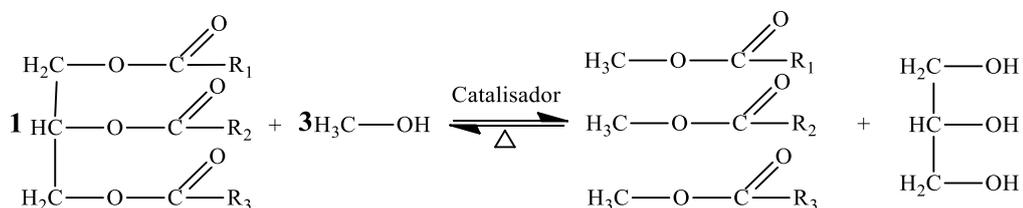
Fonte: autoria própria.

4.1.2 Etapas reacionais para obtenção de carbonato de glicerol

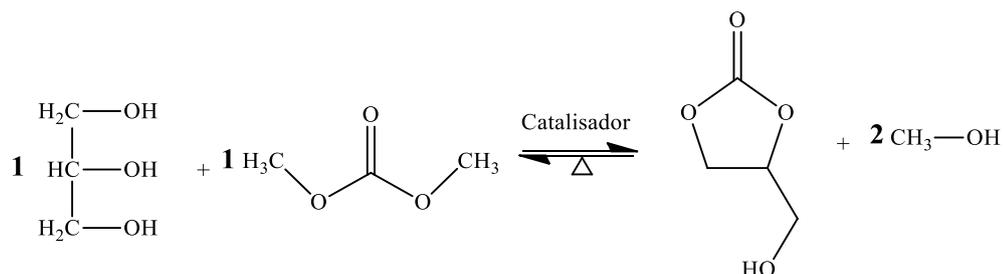
Inicialmente, as reações para a produção de carbonato de glicerol e ésteres metílicos foram realizadas em uma única etapa, porém não foi observada a formação do CG, conforme relatado por DHAWAN *et al.*, 2018. Então, definiu-se que a reação seria processada em duas etapas conforme mostra a Figura 21. Na primeira etapa, ocorreu a reação de transesterificação entre o triglicerídeo (óleo de coco) e o metanol formando ésteres e glicerol. Na etapa 2 *in situ*, houve uma reação entre o glicerol gerado na etapa 1 e o dimetil carbonato (DMC) formando o carbonato de glicerol (CG).

Etapa 1

Figura 21 - Reação de transesterificação



Etapa 2



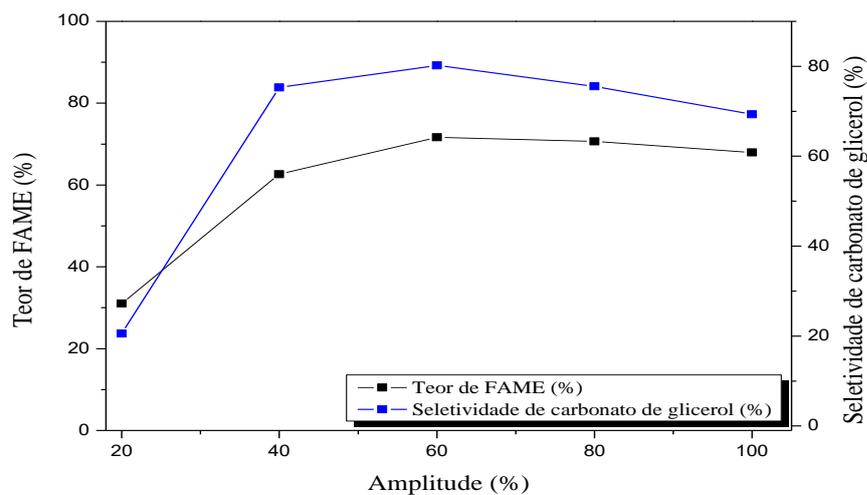
Fonte: DHAWAN *et al.*, 2018.

4.1.3 Estudos da influência da utilização do ultrassom para a reação de transesterificação

4.1.3.1 Estudo da influência dos parâmetros do ultrassom

A Figura 22 ilustra o efeito da aplicação do ultrassom na reação de transesterificação para síntese de ésteres metílicos e carbonato de glicerol, avaliando os parâmetros quanto ao teor de FAME e seletividade CG. É possível observar que o aumento da amplitude resultou em um aumento no teor de FAME e seletividade do carbonato de glicerol, atingindo valores de teor em torno de 72 %, para o primeiro e seletividade em torno de 81 % para o segundo, na amplitude de 60 %. Esse comportamento pode ser explicado de acordo com os estudos realizados por GHARAT & RATHOD, 2013, o aumento dos eventos de cavitação contribui para a melhoria da transferência de massa e conseqüentemente aumenta a formação de biodiesel. Porém, para valores superiores a 60% observou-se certa estabilidade com relação ao teor de FAME e uma diminuição com relação à seletividade do carbonato de glicerol. Este comportamento pode estar relacionado à baixa razão molar glicerol/DMC (1/4), o que dificulta o processamento posterior da reação. Com base nesse estudo, foi possível definir a amplitude ideal que foi aplicada para os estudos posteriores.

Figura 22 - Reação de transesterificação usando ultrassom, ciclo 0,5 e amplitude variando de 0 a 100%, usando razão molar óleo de coco:glicerol:DMC de 1:4:4, catalisador 1,0 % em peso e tempo de reação de 2 h.



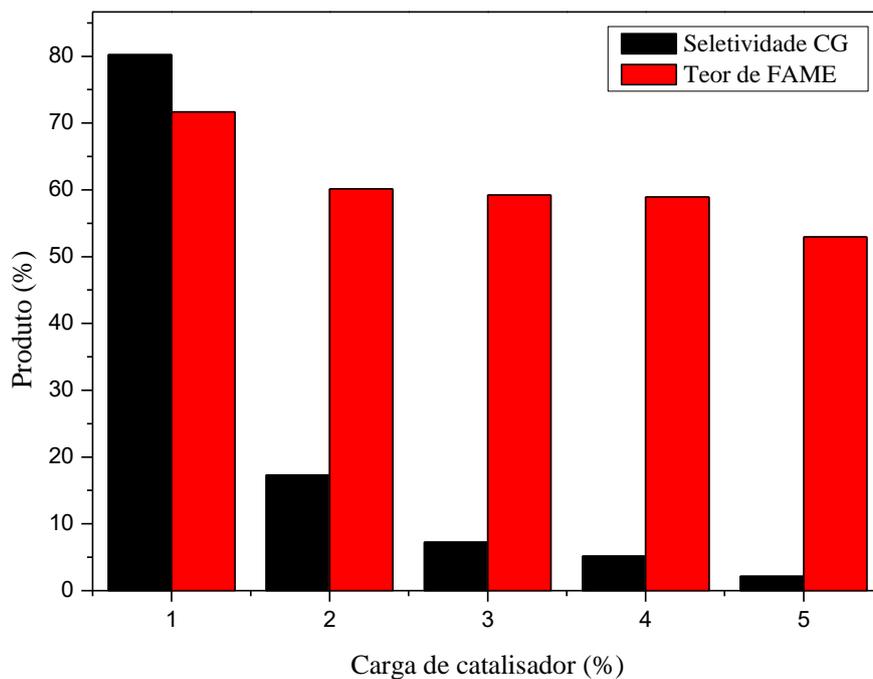
Fonte: autoria própria.

4.1.3.2 Avaliando a carga de catalisador

Também foi avaliado a influência da carga do catalisador nas reações assistidas por ultrassom. As condições de relação molar óleo de coco:metanol (1/4), óleo de coco/DMC (1/4), amplitude 60% (com base no estudo anterior) e tempo de reação 2h foram mantidas fixas, variando apenas a carga do catalisador de 1 – 5% p/p.

O aumento da carga do catalisador levou a uma redução no teor de FAME e na seletividade do carbonato de glicerol conforme mostrado na Figura 23. Este resultado pode ser explicado pela baixa solubilidade do catalisador (metóxido de sódio) no DMC, tornando uma catálise mais heterogênea e consequentemente reduzindo a conversão do FAME, do glicerol e, portanto, ocasionando uma redução na seletividade do carbonato. Portanto, os melhores resultados foram observados usando carga de catalisador de 1% em peso, atingindo o teor de FAME de 71,68% e uma seletividade de CG de 80,22%.

Figura 23 - Reação de transesterificação usando ultrassom, como 0,5 ciclo e amplitude de 60%, usando razão molar de óleo de coco/DMC de 1:4, variando de 1,0 - 5% em peso de catalisador e tempo de reação de 2 h.



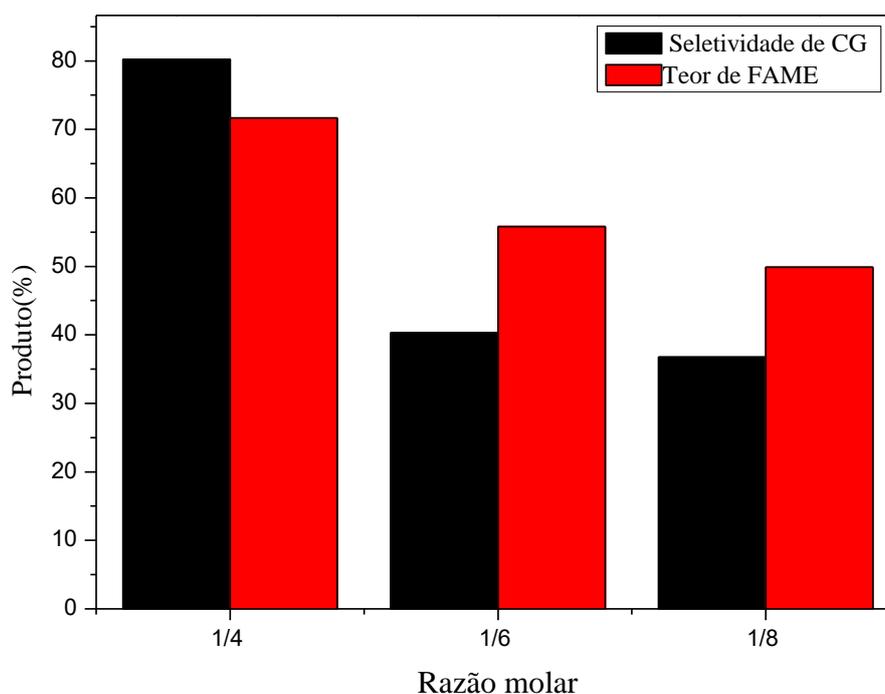
Fonte: autoria própria.

4.1.3.3 Avaliando a razão molar óleo de coco:metanol:DMC

Os experimentos relacionados a razão molar óleo de coco:glicerol:DMC, variando de 1:4:4 a 1:4:8 da razão molar, e outros parâmetros: amplitude, carga de catalisador, tempo de reação e razão molar óleo/metanol foram fixados.

Conforme mostra a Figura 24, notou-se que o excesso DMC, considerando as condições estudadas, em proporções maiores pode provocar uma diluição do meio reacional diminuindo os "choques" efetivos entre as moléculas. Como resultado foi observada uma redução no teor de FAME e, conseqüentemente uma redução na seletividade do carbonato de glicerol, tendo em vista a menor disponibilidade de moléculas de glicerol para reagirem. Para a maior proporção de 1/8 óleo de coco/DMC, obteve-se o menor valor de teor de FAME apresentou valores de 49,89% e a seletividade chegou a 36,74%. Para a menor proporção 1/4 (óleo de coco/DMC) foram atingidos os maiores valores de teor e seletividade sendo 80,22% em relação ao teor de FAME e 71,68 para seletividade de carbonato de glicerol.

Figura 24 - Reação de transesterificação usando ultrassom, como 0,5 ciclo e amplitude de 60%, usando razão molar de óleo de coco/glicerol variando de 1:4 a 1:8, variando de 1,0% em peso de catalisador e tempo de reação de 2 h

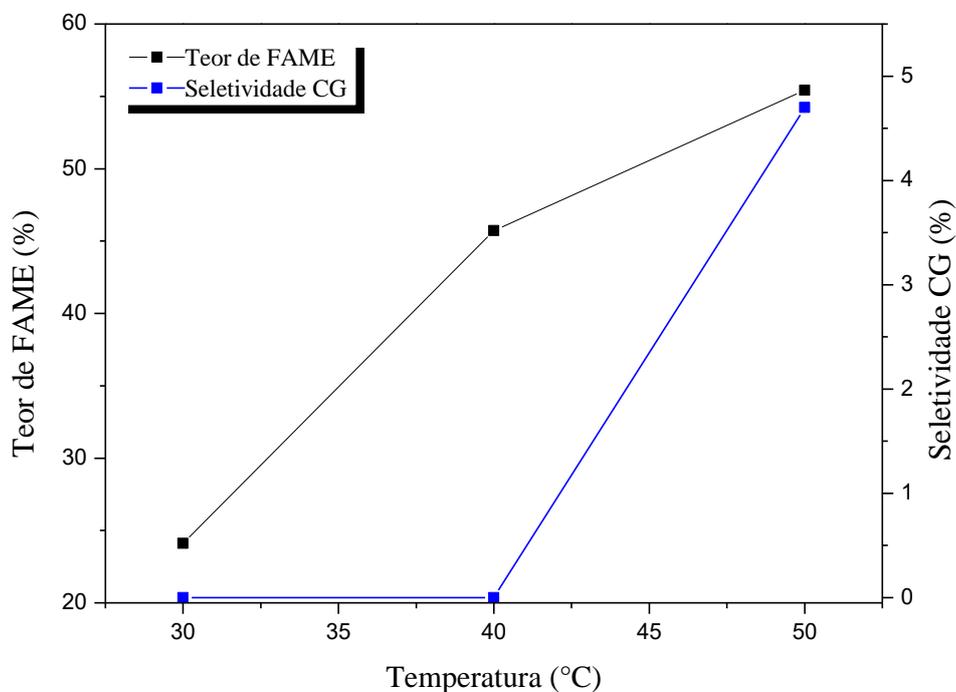


Fonte: autoria própria.

4.1.4 Estudo da reação de transesterificação por meio “convencional” utilizando temperatura

Durante a realização das reações assistidas por ultrassom foram registradas as temperaturas atingidas em cada sistema, para que ao final houvesse uma faixa de temperatura para que as reações convencionais fossem realizadas. Observou-se que as temperaturas registradas variaram entre 30°C-50°C, portanto, definiu-se que os experimentos seriam realizados nas temperaturas de 30°C, 40°C e 50°C e as condições reacionais foram estabelecidas com base no melhor ponto obtido no experimento assistido por ultrassom. A razão molar óleo de coco:metanol:DMC (1:4:4), carga de catalisador de 1% p/p e tempo de reação de 2h foram mantidos. A Figura 25 mostra os resultados obtidos em função da variação de temperatura.

Figura 25 - Estudo da reação de transesterificação "convencional" utilizando razão molar óleo de coco/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 2h e variando de 30 - 50 °C.



Fonte: autoria própria.

Com base na Figura 25, é possível notar que a variação da temperatura não foi suficiente, para atingir elevados valores de teor de FAME e seletividade de CG, visto que a quantidade de energia disponível provavelmente não foi suficiente para ultrapassar a barreira da energia de ativação.

Observou-se que nas melhores condições a 50 °C, houve um teor de FAME de 55,42 % e uma baixa seletividade de 4,7 % CG. Nas demais temperaturas testadas, não houve formação de CG, este resultado possivelmente está ligado a baixa energia disponibilizada para o sistema.

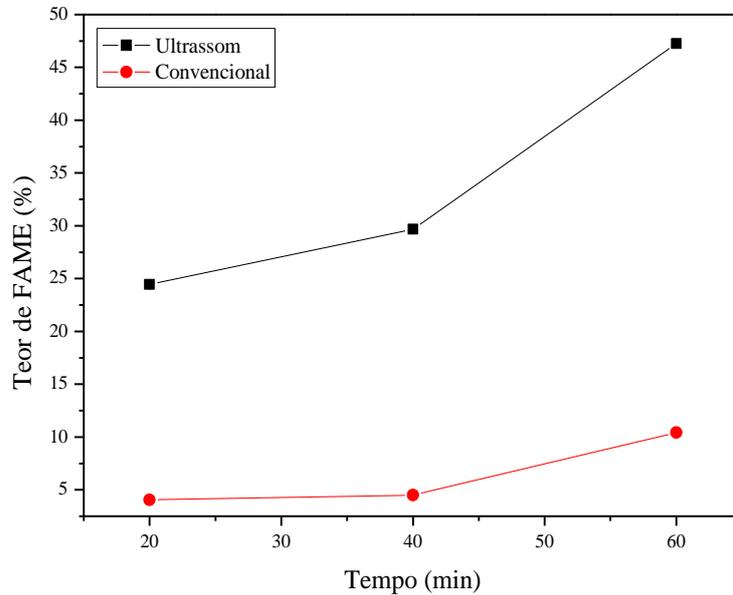
4.1.5 Obtenção de carbonato de glicerol via ultrassom e convencional

A melhor condição obtida para realizar os experimentos foi razão molar glicerol:DMC (1:4), 1% de metóxido de sódio p/p, tempo 1h, 0,5 ciclo e 60 % da frequência, para o ultrassom. Para a reação convencional foram as mesmas condições, porém sem a utilização do ultrassom e considerando uma temperatura de 35 °C, que foi a temperatura observada para o melhor ponto.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 26, referente ao comportamento da conversão do glicerol, na qual é possível observar que a reação assistida por ultrassom apresentou melhores resultados, quando comparada a convencional, que pode ser justificado pelo do ultrassom possibilitar ao meio reacional condições de temperatura e pressão que são favoráveis para o processamento da reação, atingindo valores próximos a 50% de conversão. Já a reação convencional, apresentou valores baixos de conversão de aproximadamente 10,5 %, que pode ser justificado pela baixa quantidade de energia fornecida, inviabilizando efetivamente a reação.

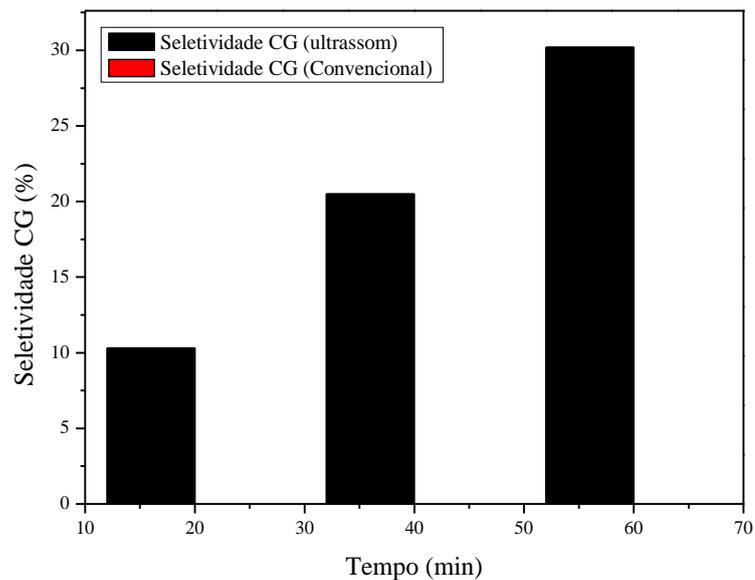
A Figura 27 apresenta o a seletividade obtida para o carbonato de glicerol. Observou-se que para o sistema convencional não houve formação de carbonato de glicerol, que pode ser justificada pela baixa energia fornecida ao sistema. Entretanto para a reação realizada com o ultrassom houve formação de carbonato de glicerol em comportamento crescente com o passar do tempo.

Figura 26 - Estudo comparativo da reação de conversão do glicerol por via "convencional e ultrassom" utilizando razão molar glicerol/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 1h. Para o ultrassom 0,5 de ciclo e 60% de frequência e para a convencional



Fonte: autoria própria.

Figura 27 - Estudo comparativo da seletividade de carbonato de glicerol em relação as reações "convencional e ultrassom" utilizando razão molar glicerol/DMC de 1:4, 1,0% em peso de catalisador, tempo de reação de 1h. Para o ultrassom 0,5 de ciclo e 60% de frequência



Fonte: autoria própria.

4.2 Estudo da reação de abertura de anel epóxido com carbonato de glicerol para obtenção do inibidor de incrustação

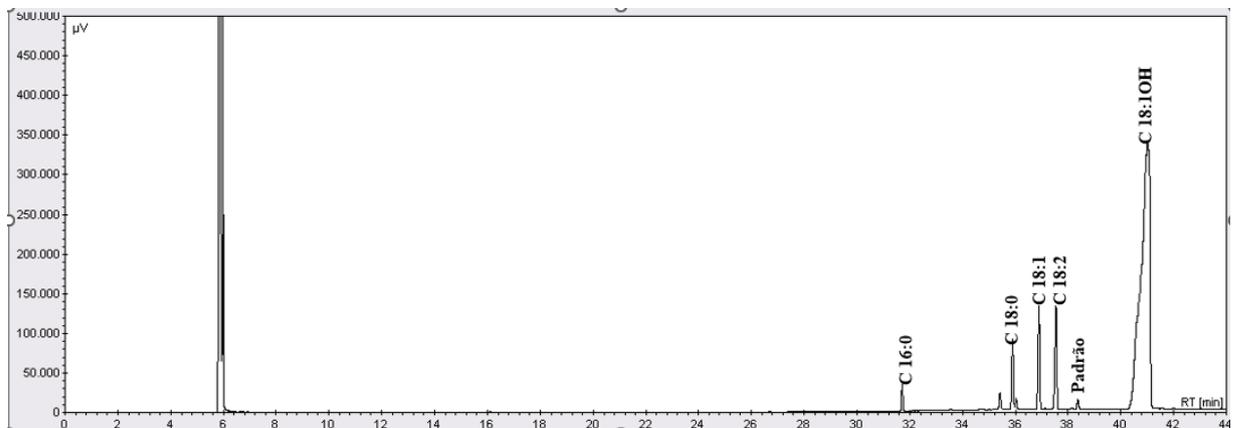
4.2.1 Caracterização do óleo de mamona, ésteres metílicos (biodiesel), epóxido dos ésteres metílicos e produto final (inibidor)

4.2.1.1 Composição dos ésteres metílicos e análise comparativa entre epóxido do éster metílico e o óleo de mamona

A partir do óleo de mamona foi possível produzir os ésteres metílicos, para que pudesse ser avaliada a composição do óleo por cromatografia gasosa e também para a obtenção dos ésteres metílicos que foram utilizados na etapa seguinte, de epoxidação.

Com base na Figura 28 foi possível obter uma composição de 87,4% de C18:1OH, 6,3% C18:2, 3,97% de C18:1, 1,01 de C18:0 e 1,32% C16:0. É uma conversão de teor de FAME de aproximadamente de 80%.

Figura 28 - Cromatograma dos ésteres metílicos derivados do óleo de mamona



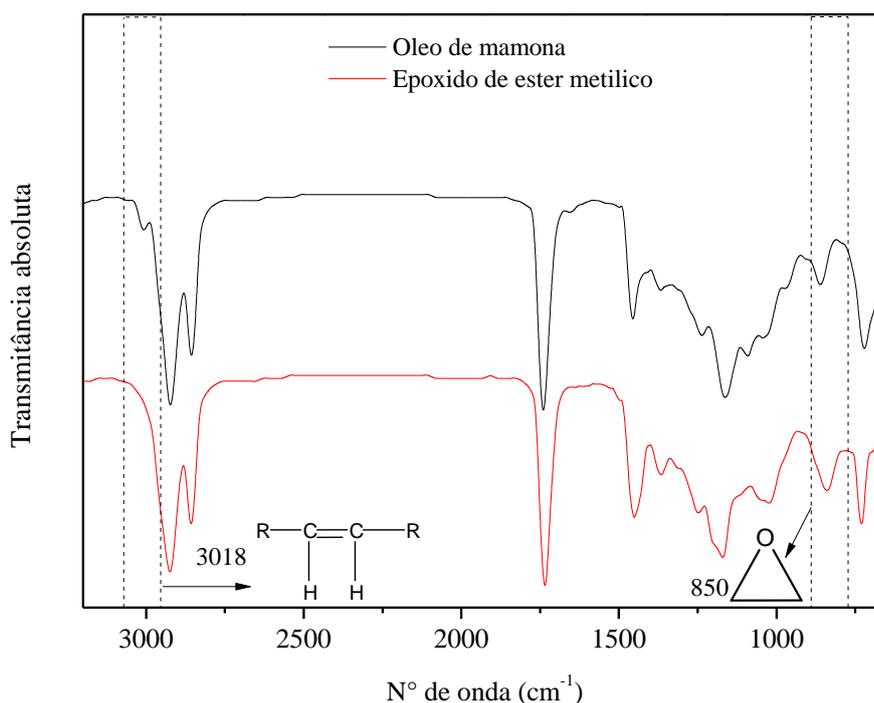
Fonte: autoria própria.

Como já comentado na metodologia, para essa etapa do trabalho foi utilizado óleo de mamona, devido a presença da insaturação que é uma estrutura necessária para reações de abertura de anel.

Inicialmente foi realizada a caracterização de FTIR para o óleo de mamona e o epóxido dos ésteres metílicos de mamona. A Figura 30 apresenta comparativamente o reagente inicial (óleo de mamona) e produto que foi utilizado na abertura de anel, o epóxido. Para Figura 29 destaca-se a banda em 3018 cm^{-1} presente no óleo, que corresponde a ligação

C-H dos alcenos, confirmando a insaturação presente, que foi suprimida no espectro do epóxido, confirmando que ocorreu uma reação na insaturação. Outra banda que também foi evidenciada está presente na região de 850 cm^{-1} que corresponde a ligação C-O presente no grupamento epóxido, mostrando a efetividade da reação de epoxidação.

Figura 29 - Espectro de FTIR das amostras do óleo de mamona e do epóxido do éster metílico



Fonte: autoria própria.

Para a confirmação da remoção da insaturação dos ésteres metílicos foi realizado o índice de iodo e obteve-se um valor de aproximadamente 96% de conversão, validando assim os resultados de ¹H RMN e FTIR obtidos.

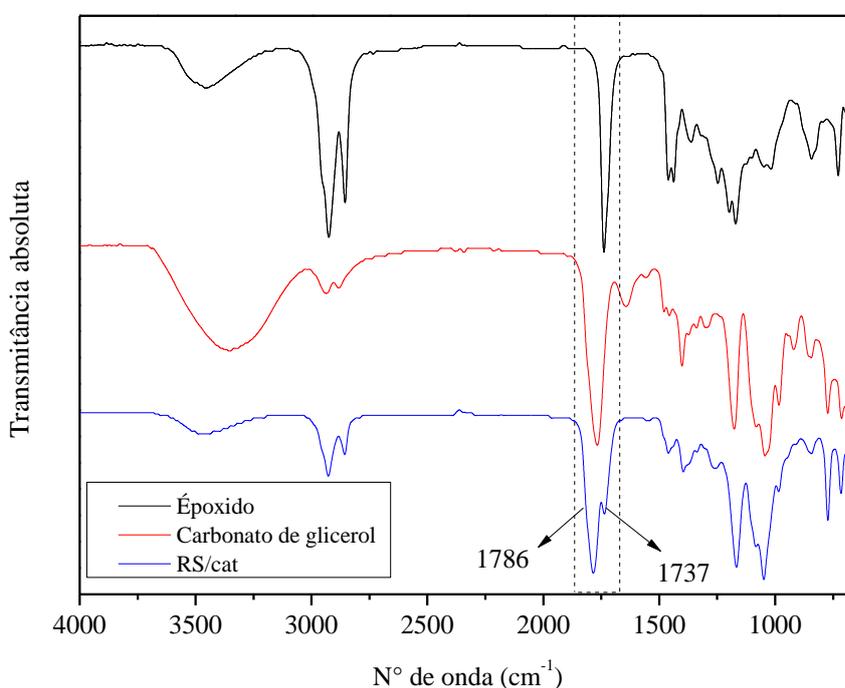
4.2.2 Testes preliminares - Reação de abertura de anel

4.2.2.1 Reação sem catalisador (RS/cat)

Os testes preliminares foram caracterizados por meio do FTIR e confirmados utilizando o RMN.

Inicialmente foi realizada uma reação sem catalisador (RS/cat), para que pudesse ser observado como a reação se comportaria sem a presença do mesmo. Notou-se, como mostra a Figura 30, o surgimento de bandas em 1737 e 1786 cm^{-1} no produto da RS/cat, que correspondem respectivamente, a ligação C=O da carbonila presente no éster e a -OCOO- existente no carbonato cíclico, indicando assim, que de fato o carbonato de glicerol abriu o anel epóxido, provando a efetividade da reação. Contudo, vale ressaltar que os picos destacados praticamente se sobrepõem, talvez esse comportamento seja explicado pelo fato de as condições reacionais não favorecerem uma elevada abertura do anel epóxido.

Figura 30 - Espectro de FTIR comparativo das amostras de óleo epóxido do ricinoleato de metila, carbonato de glicerol e a reação sem catalisador (RS/cat)



Fonte: autoria própria.

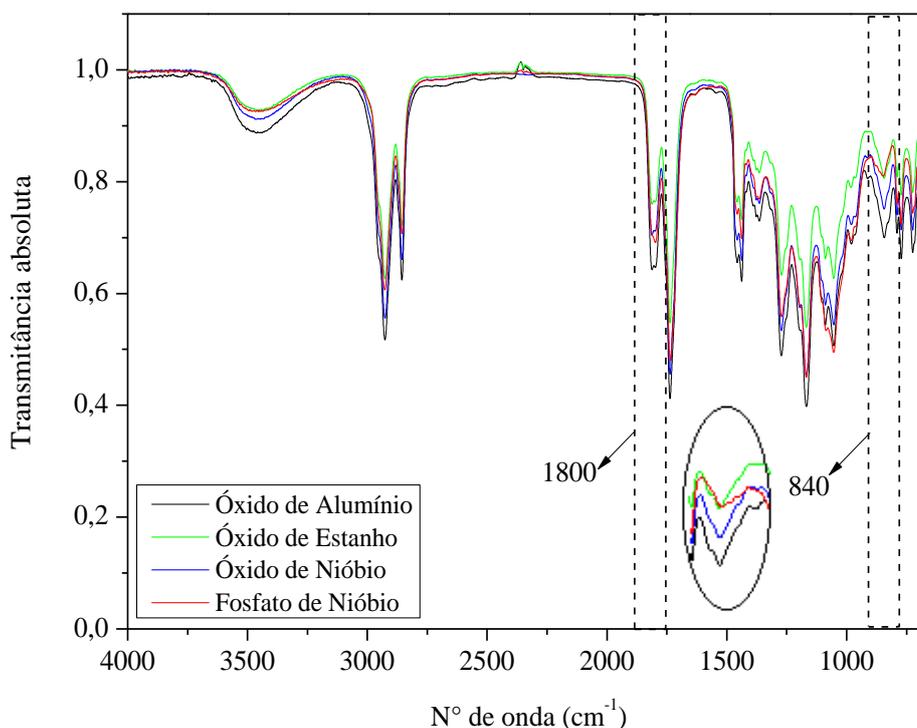
4.2.2.2 Reação utilizando Al_2O_3 , SnO_2 , Nb_2O_5 e $NbPO_5$

Após a reação sem catalisador (RS/cat) foram testados inicialmente 4 catalisadores ácidos, dentre eles óxidos e fosfato apresentando em sua composição diferentes metais como, Al, Sn e Nb. Visando observar tanto a efetivação da abertura do anel a partir do carbonato de glicerol, quanto a $A_{FTIR (C-O-C)}$.

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos por meio dos 4 ensaios realizados. Foram evidenciadas as bandas em 1750 cm^{-1} e em 1800 cm^{-1} , discutidas anteriormente, porém mais pronunciadas e ligeiramente deslocadas, esse deslocamento possivelmente foi ocasionado pela maior presença do grupo $-OCOO-$ existente no carbonato cíclico.

Outra região em destaque foi a de 840 cm^{-1} que corresponde a ligação C-O do anel epóxido, e foi com base nessa banda que se calculou a $A_{FTIR (C-O-C)}$ para cada ensaio (de acordo com a etapa 4.2.2.2), como mostra a Tabela 6.

Figura 31 - Reação de abertura de anel epóxido, usando razão molar epóxido/carbonato de glicerol variando de 1:3, 1,0% p/p de catalisador (Al_2O_3 , SnO_2 , Nb_2O_5 e $NbOPO_4$) e tempo de reação de 24h



Fonte: autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 6 permitiram que fosse definido o tipo de catalisador que seria utilizado para otimizar a reação, que para essa reação o material que apresentou melhor desempenho foi o NbOPO₄, apresentando 100% de conversão do epóxido de éster metílico, mensurado em relação a A_{FTIR (C-O-C)}.

Tabela 6 – Resultado da avaliação da abertura do anel epóxido de éster metílico, avaliado em relação a A_{FTIR (C-O-C)}

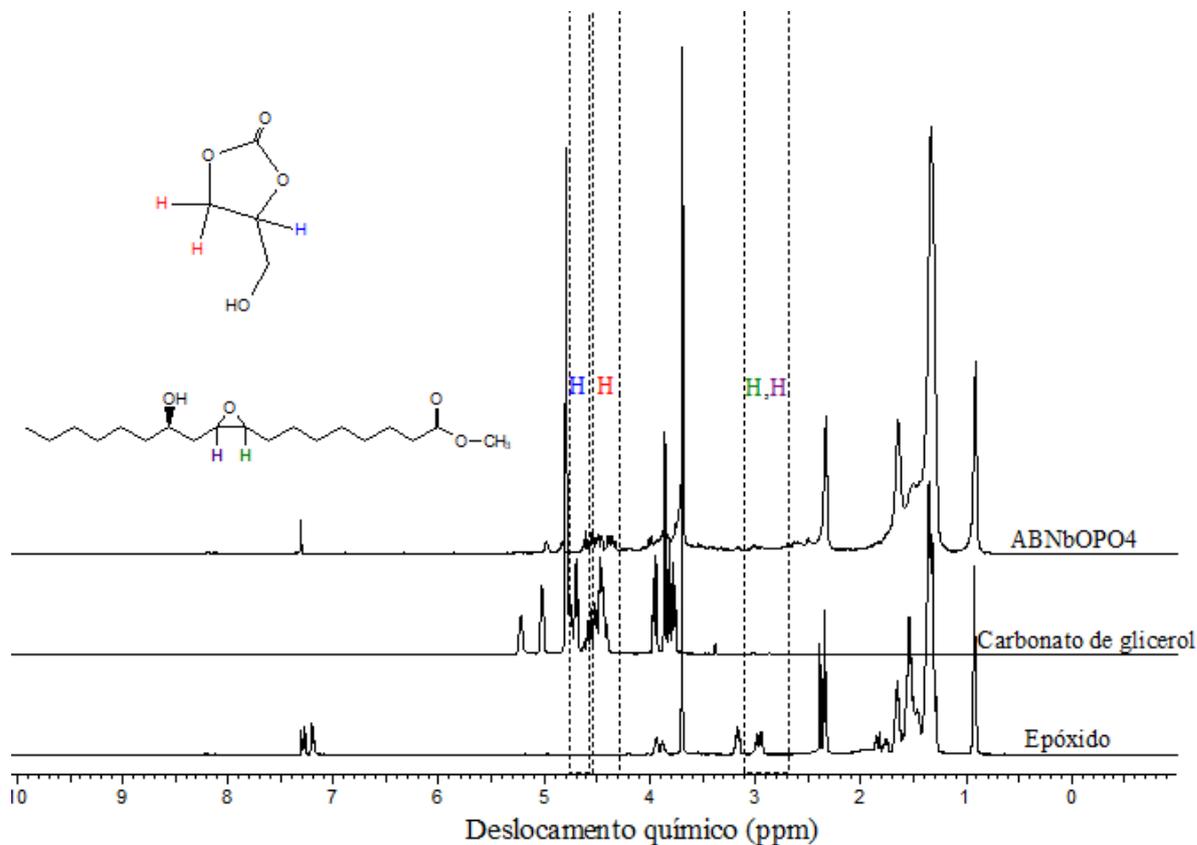
Catalisador	A _{FTIR (C-O-C)} (%)
SnO ₂	75,96
NbOPO ₄	100
Nb ₂ O ₅	77,14
Al ₂ O ₃	69,58

Fonte: autoria própria.

Para confirmação do resultado obtido por meio do FTIR foi realizada a análise de ¹H RMN, apresentada na Figura 33. De acordo com os estudos realizados por RIOS *et al.*, 2020, o deslocamento químico correspondente ao sinal do epóxido do ricinoleato se apresenta na região entre 2,90–3,10 ppm (–CH₂–CHOH–CH₂–), região observada em destaque na Figura 30. Outra região evidenciada na mesma Figura 32, corresponde (–O–H2CCH–O–) aos hidrogênios presentes no anel do carbonato, que apresentam um deslocamento químico em 4,5 e 4,8, respectivamente, resultado corroborado por KAUR *et al.*, 2018.

Notou-se que para o espectro da reação de abertura do anel epóxido utilizando o NbOPO₄ (ABNbOPO₄) como catalisador, houve um desaparecimento do deslocamento químico da região do epóxido, e um aparecimento na região do carbonato de glicerol, comprovando assim a efetividade da reação e resultado obtido por meio do FTIR.

Figura 32 - Espectro comparativo de ^1H -RMN em relação ao epóxido do ricinoleato e o produto da reação ABNbOPO_4



Fonte: autoria própria.

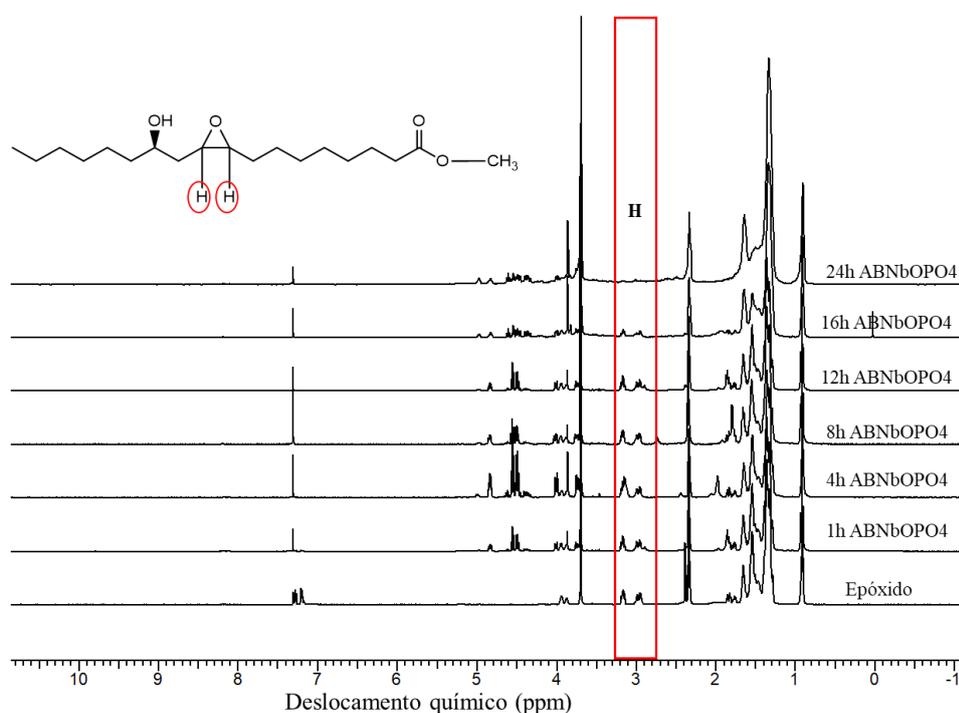
É importante ressaltar que para a análise de FTIR, percebe-se um “traço” de epóxido no espectro da reação utilizando o NbOPO_4 , entretanto após a análise de RMN observou o total desaparecimento da região do epóxido, logo concluiu-se que esse “residual” observado corresponde a um outro tipo de grupamento que vibra na mesma região, porém não corresponde a presença de epóxido.

4.2.2.3 Estudo da reação em função do tempo

Após a escolha do catalisador foi realizado um estudo da conversão do epóxido de éster metílico, em relação a $A_{\text{FTIR}}(\text{C-O-C})$, em função do tempo, para que pudesse ser definido qual o melhor tempo reacional. Com base na área em destaque da Figura 33, constatou-se que o deslocamento químico correspondente ao epóxido (na região de 2,9-3,1 ppm) só foi

totalmente suprimido com 24h de reação. Portanto, para que todo o anel oxirano fosse convertido foi necessário um tempo total de 24h dentro das condições reacionais definidas.

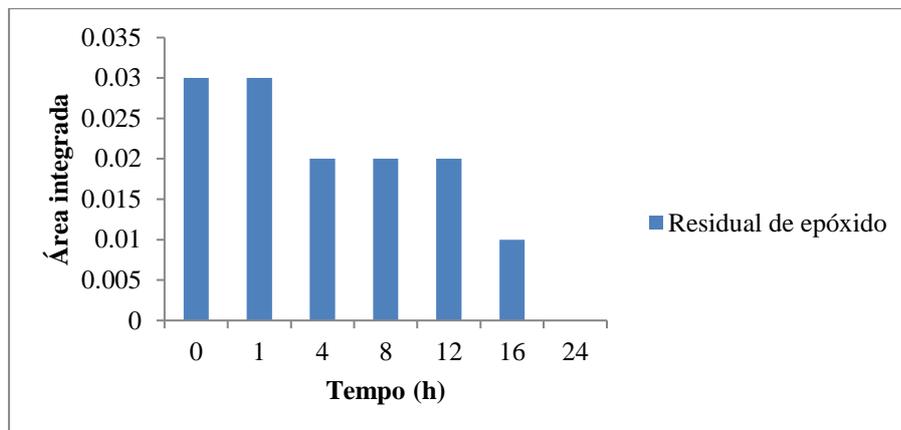
Figura 33 - Espectro comparativo de ^1H -RMN em relação ao epóxido do ricinoleato e o produto da reação ABNbPO₄ obtidos após o estudo do comportamento da reação em função do tempo de 24h



Fonte: autoria própria.

Após a construção da Figura 34, foi realizada a integração da área referente ao residual de epóxido para cada espectro nos diferentes tempos. Observou-se que na primeira hora de reação não houve mudança na região correspondente ao anel oxirano, somente a partir de 4 horas de reação foi observado um residual de aproximadamente 66%, que implicou em uma conversão em torno de 33%. Com 16h de reação foi observado um residual em torno 33%, que corresponde a um percentual de epóxido convertido em torno de 66%. Somente após 24h não detectado mais nenhum residual da mesma, como mostra a Figura 35.

Figura 34 - Residual de epóxido em função do tempo, obtido a partir dos espectros de ^1H RMN



Fonte: autoria própria.

Durante a realização da etapa 4.3.2.3. observou-se que o produto da reação de abertura do anel (ABNbOPO_4), coletado após 24h apresentava um caráter ácido, comportamento que não foi observado até 16h de reação. Essa condição pode ser explicada com base na Figura 35.

Possivelmente a ABNbOPO_4 ocorreu em duas etapas, houve inicialmente a reação de abertura no anel epóxido pelo carbonato de glicerol, tendo em vista que o tensionamento apresentado por um anel de 3 é muito superior ao sofrido por anel de quatro átomos, com isso houve o favorecimento para a formação do Produto 1. Após 16h de reação, devido as condições reacionais, dentre elas a quantidade em excesso de carbonato de glicerol, possibilitou que a mesma continuasse a se processar, viabilizando a Reação 2, em que o anel do carbonato presente no Produto 1 foi aberto com reagente em excesso promovendo a formação dos Produtos 2, 3 e 4.

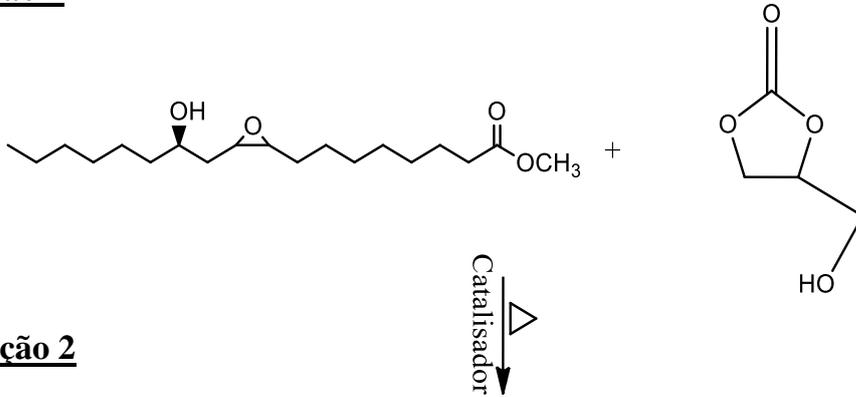
Os Produtos 2, 3 e 4 podem apresentar um comportamento ácido devido a presença do grupamento OH, destacado em vermelho na Figura 35, pois por efeito indutivo essa hidroxila pode conferir a molécula um caráter ácido.

Figura 35 - Reação proposta para abertura do anel epóxido do éster metílico com carbonato de glicerol

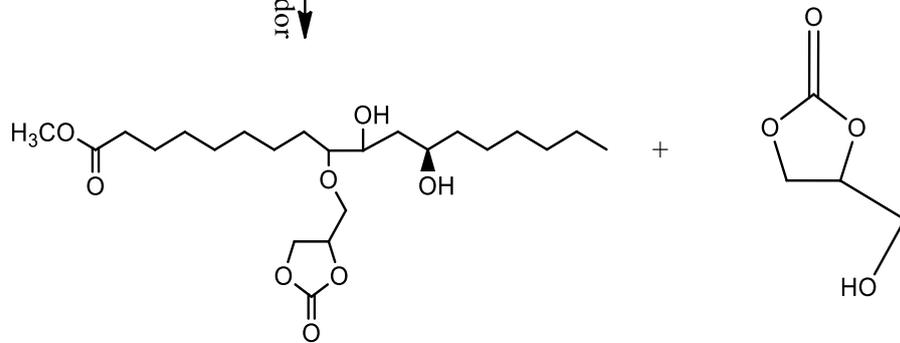
Reação 1

Epóxido

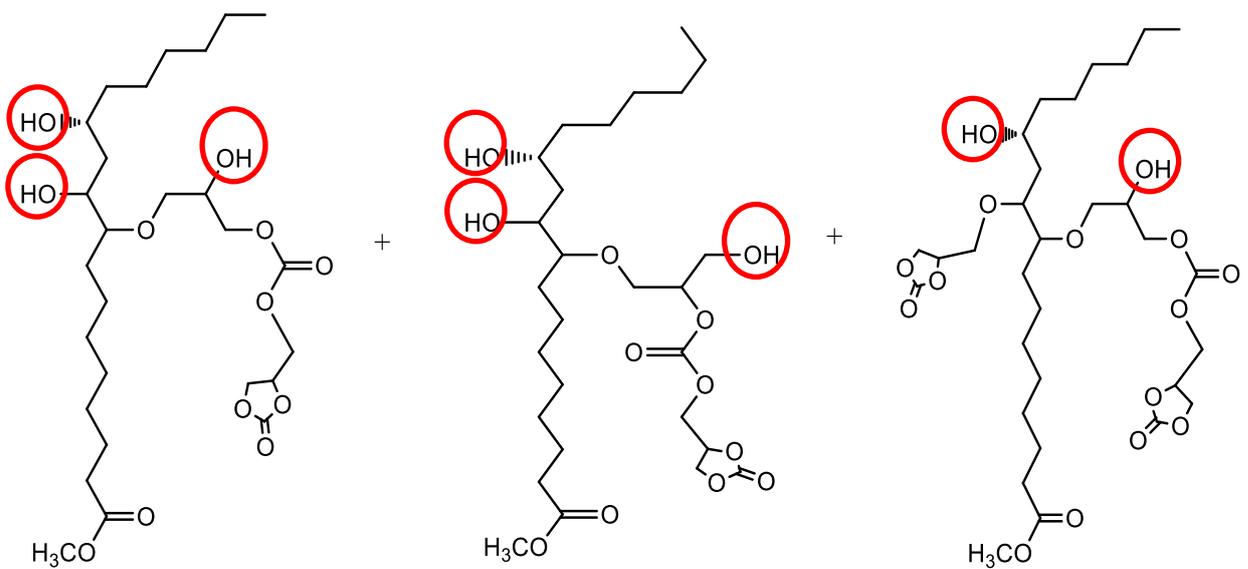
Carbonato de glicerol



Reação 2



Produto 1



Produto 2

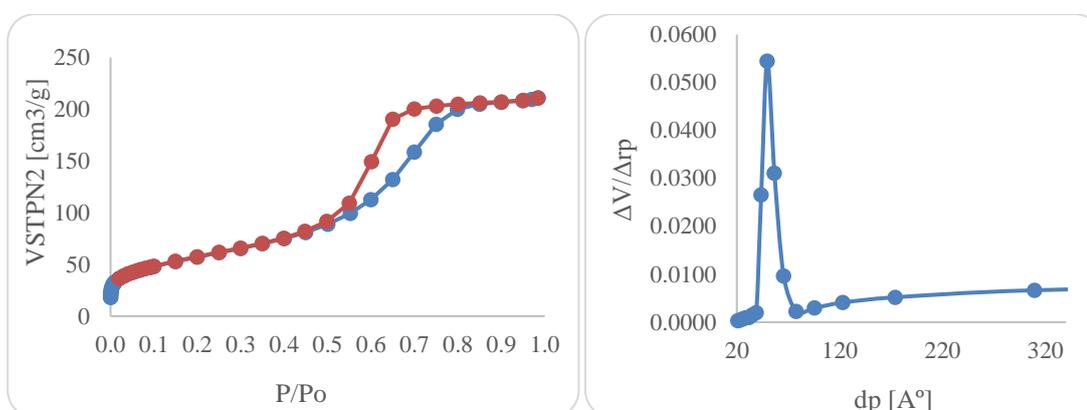
Produto 3

Produto 4

4.2.3 Caracterização do NbOPO₄

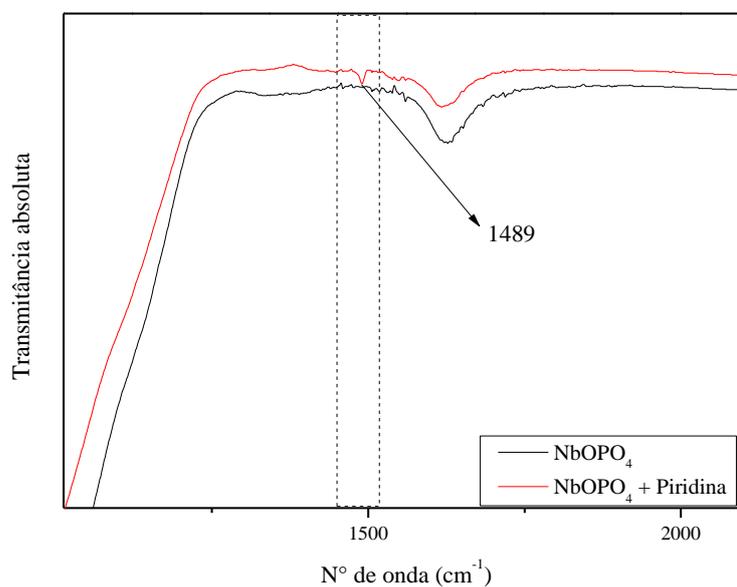
Com base na caracterização do Fosfato de Nióbio (NbOPO₄) obteve-se a Figura 36 (a) e (b) que representa as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do fosfato de nióbio e as curvas de distribuição de tamanho médio de poros, respectivamente. A isoterma do catalisador NbOPO₄ (Figura 36 (a)) pode ser classificada como do tipo IV com histerese do tipo H1, típica de materiais mesoporosos de acordo com a classificação de Brunauer-Emmett-Teller (THOMMES et al., 2015). O perfil de adsorção-dessorção sugere a presença de mesoporos relativamente uniformes. A presença de microporos é pouco expressiva devido à baixa adsorção de N₂ em pressões relativas de até 0,2. O catalisador NbOPO₄ exibiu área superficial de 204 m² g⁻¹ e distribuição monomodal, com mesoporosidade na faixa entre 40 a 80 Å (Figura 36 (b)).

Figura 36 - (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e (b): diâmetro médio de poros do NbOPO₄



Fonte: autoria própria.

Também foi realizada avaliação dos sítios ácidos do catalisador, o NbOPO₄. Ficou evidenciada o aparecimento de uma banda na região de 1489 cm⁻¹, como mostra a Figura 37, que corresponde aos modos vibracionais tanto da piridina protonada quanto da piridina coordenada, portanto o catalisador apresenta tanto sítios ácidos de Brønsted, quanto de Lewis, resultado também observado por BASSAN *et al.*, 2013.

Figura 37 - Espectros de infravermelho obtidos após a adsorção de piridina no NbOPO₄.

Fonte: autoria própria.

4.2.4 Avaliação da abertura do anel oxirano por meio da A_{FTIR} (C-O-C)

Com o objetivo de determinar a razão molar, temperatura, e carga de catalisador para a avaliação da abertura do anel oxirano por meio da A_{FTIR} (C-O-C), um planejamento CCD foi realizado e os resultados estão apresentados na Tabela 7. É possível observar que os ensaios apresentaram elevados valores relacionados a abertura do anel oxirano por meio da análise da A_{FTIR} (C-O-C), sendo atingido valores máximos nos experimentos 2, 6, 8, 9, 10, 11 e 12.

Tabela 7 – Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação a abertura do anel oxirano por meio da avaliação da $A_{FTIR (C-O-C)}$

Ensaio	Valores absolutos			% de abertura do anel oxirano avaliado a partir da $A_{FTIR (C-O-C)}$ Experimental
	Temperatura (°C)	Razão molar	Carga de catalisador (%)	
1	80	1:1	0,5	85,09
2	80	1:1	1,5	100
3	80	1:3	0,5	73,62
4	120	1:3	1,5	99,95
5	120	1:1	0,5	87,47
6	120	1:1	1,5	100
7	120	1:3	0,5	79,46
8	80	1:3	1,5	100
9	120	1:2	1,0	100
10	100	1:2	1,0	100
11	100	1:1	1,0	100
12	100	1:3	1,0	100
13	100	1:2	0,5	75,75
14	100	1:2	1,5	87,78
15	100	1:2	1,0	86,27
16	100	1:2	1,0	87,14
17	100	1:2	1,0	85,16

Fonte: autoria própria.

Em um intervalo de confiança de 90%, a análise estatística do modelo foi feita pelo teste estatístico de Fisher para análise de variância. O valor de F calculado 4,21 foi

significativo ($p < 0,004$). O ajuste do modelo foi verificado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,90$) implicando que as variações amostrais de até 90% são atribuídas às variáveis independentes e podem ser explicadas pelo modelo sugerindo uma representação satisfatória do processo e uma boa correlação entre os resultados experimentais e os valores teóricos previstos pelo modelo polinomial das equações 05-07.

$$Z=216,38-34,76*X_1+6,44*X_1^2+112,13*X_2-47,17*X_2^2+0,022*100,0*X_1-0,10*100,0*X_2+4,86*X_1*X_2-151,04 \quad \text{Equação 5}$$

$$Z=216,38-3,12*X_3+0,016*X_3^2+112,13*X_2-47,17*X_2^2+0,022*2,0*X_3-0,10*X_3*X_2+4,86*2,0*X_2-43,75 \quad \text{Equação 6}$$

$$Z=216,38-3,12*X_3+0,016*X_3^2-34,76*X_1+6,44*X_1^2+0,022*X_3*X_1-0,10*1,0*X_3+4,85*1,0*X_1+64,95 \quad \text{Equação 7}$$

Em que, Z é a avaliação da abertura do anel oxirano do éster metílico; e X_1 , X_2 , X_3 são os códigos valores de razão molar, carga de catalisador e temperatura de reação, respectivamente.

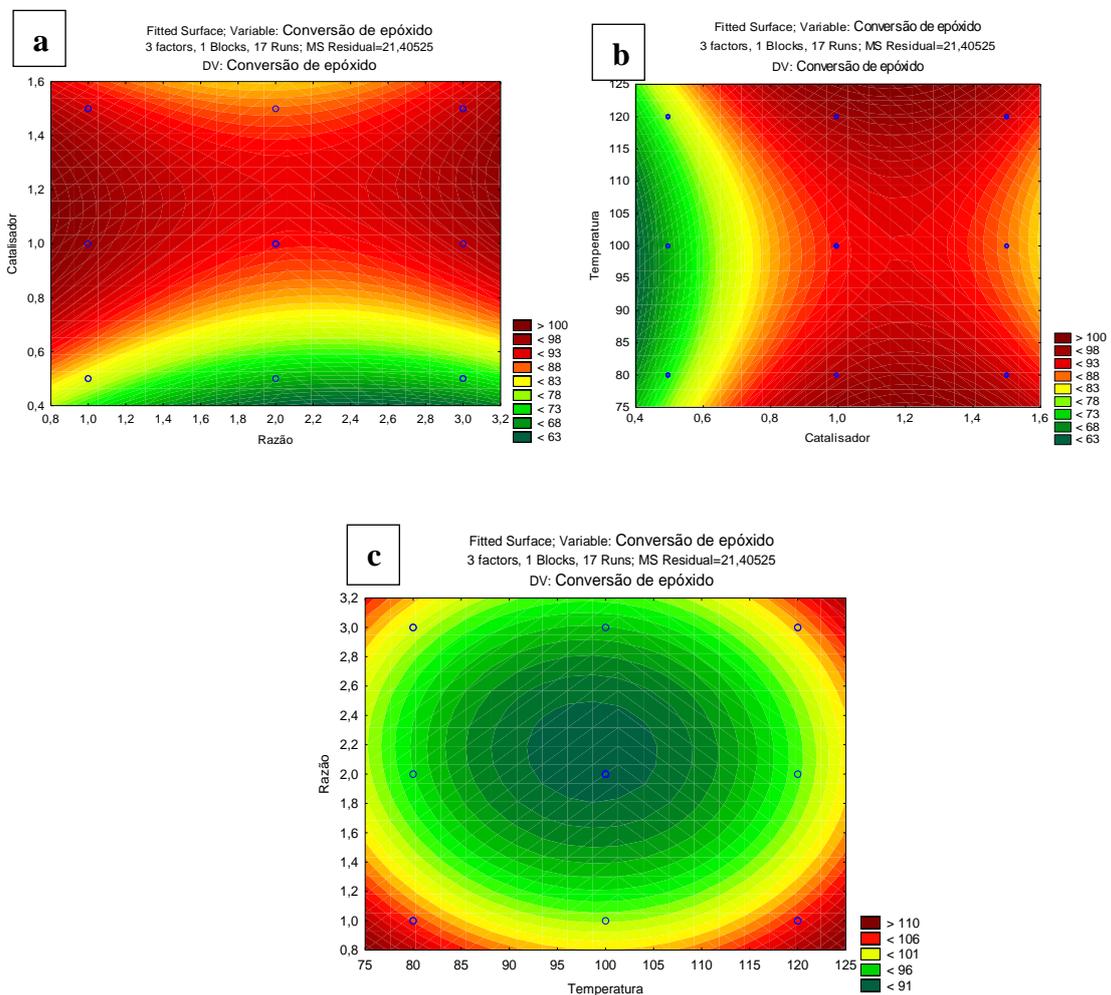
O valor máximo da abertura do anel oxirano por meio da $A_{FTIR (C-O-C)}$ foi obtida para os pontos 2, 6, 8, 9, 10, 11 e 12. Entretanto, foram analisadas as condições de cada ensaio para ser observado dentro das necessidades reacionais o melhor ponto do planejamento. A primeira condição analisada foi com relação a quantidade de carbonato de glicerol, tendo em vista a estequiometria da reação 1:2, logo seria o mínimo necessário para que a reação se processe. Outro fator está relacionado a temperatura, pois quanto maior a temperatura, maior será a possibilidade da ocorrência de reações paralelas, possibilitando a formação de produtos indesejados e também um maior gasto energético. Diante do exposto foi em relação as condições reacionais, o ponto ótimo foi 1:2 (epóxido/carbonato de glicerol), 100 °C e 1,0% de catalisador p/p, obtendo uma abertura de anel oxirino, considerando a $A_{FTIR (C-O-C)}$ foi de 100%.

De acordo com o *software Statistica® 10* o ponto otimizado seria para as seguintes condições, 1,1% de catalisador p/p, 1:2 (epóxido/carbonato de glicerol) e 99,9 °C, obtendo um valor teórico de abertura de anel oxirano por $A_{FTIR (C-O-C)}$ de 91,92. Como a condição ótima definida no planejamento experimental foi semelhante ao ponto otimizado, definiu-se que o mesmo já seria o otimizado, validando os experimentos. Obtendo-se uma

porcentagem de abertura do anel oxirano de $100 \pm 8,08\%$, o que mostra uma boa correlação entre o experimental e o resultados estatisticamente previstos.

Para avaliar a influência da razão molar (epóxido/carbonato de glicerol), temperatura e carga de catalisador em relação a abertura do anel oxirano, avaliado por meio da AFTIR (C-O-C), foram obtidas as superfícies de resposta apresentadas abaixo, Figura 38.

Figura 38 - Superfícies de resposta relativas à abertura do anel oxirano. Considerando 1:1–1:3 (epóxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C



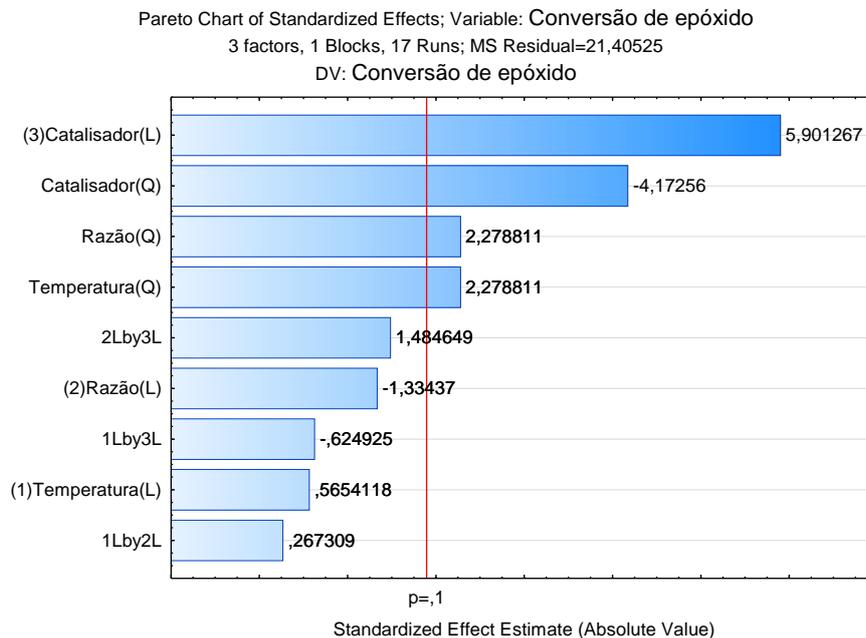
Fonte: autoria própria.

De acordo com a Figura 38 (a) e (b), pode-se afirmar que a abertura do anel epóxido aumenta, à medida que a quantidade de carga de catalisador utilizado aumentar, pois, a quantidade de sítios ativos no meio também aumenta viabilizando o meio para que a reação ocorra e conseqüentemente viabilizando uma maior abertura do anel.

Com relação a Figura 38 (c) é possível notar que a abertura do anel epóxido se mantém elevada apenas em condições mais baixas de razão molar, esse comportamento pode ser explicado pelos choques mais efetivos entre as moléculas, quando maior a razão molar mais “diluído” o sistema, dificultando o processamento da reação. Entretanto, com relação a temperatura observou-se que para condições mais brandas e mais elevadas há um favorecimento na abertura do anel epóxido), porém para temperaturas mais elevadas pode haver o favorecimento de reações paralelas que não são favoráveis para o sistema.

A Figura 39 apresenta o gráfico de pareto que permite analisar os efeitos das variáveis sobre a abertura do anel epóxido, na qual pode ser observado que a carga de catalisador foi a variável independente que mais afetou positivamente a abertura, significando que mudar ao nível da variável de -1 para 1 (ou de $0,5$ para $1,5\%$ p/p) aumentou significativamente a resposta.

Figura 39 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação a abertura do anel oxirano



Fonte: autoria própria.

4.2.5 Índice de acidez

Tendo em vista o comportamento ácido observado no produto reacional final, foi avaliado o parâmetro índice de acidez, visando assim como para o item 4.4. determinar a razão molar, temperatura, e carga de catalisador para o índice de acidez. Um CCD foi

realizado e os resultados estão presentes na Tabela 8. É possível observar que o ensaio que apresentou a resposta mais elevada foi o 6, com um índice de 16,73 mg de KOH/g.

Tabela 8 – Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação ao índice de acidez

Ensaio	Valores absolutos			Índice de acidez (mg KOH/g) Experimental
	Temperatura (°C)	Razão molar	Carga de catalisador (%)	
1	80	1:1	0,5	4,61
2	80	1:1	1,5	7,68
3	80	1:3	0,5	2,65
4	120	1:3	1,5	8,21
5	120	1:1	0,5	13,06
6	120	1:1	1,5	16,73
7	120	1:3	0,5	7,78
8	80	1:3	1,5	12,97
9	120	1:2	1,0	4,75
10	100	1:2	1,0	13,08
11	100	1:1	1,0	4,82
12	100	1:3	1,0	12,46
13	100	1:2	0,5	9,93
14	100	1:2	1,5	5,56
15	100	1:2	1,0	4,42
16	100	1:2	1,0	4,30
17	100	1:2	1,0	4,20

Fonte: autoria própria.

Para um intervalo de confiança de 90%, a análise estatística do modelo foi feita pelo teste estatístico de Fisher para análise de variância. O valor de F calculado 1,34 foi significativo ($p < 0,053$). O ajuste do modelo foi verificado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,70$) implicando que as variações amostrais de até 70% são atribuídas às variáveis independentes e podem ser explicadas pelo modelo sugerindo uma representação satisfatória do processo e uma boa correlação entre os resultados experimentais e os valores teóricos previstos pelo modelo polinomial das Equações 8 - 10 abaixo.

$$Z=27,82-0,56*X_1+0,004*X_1^2+2,06*X_3+1,38*X_3^2+0,05*X_1*X_3+0,003*1,00*X_1+1,00*1,0*X_3-1,62$$

Equação 8

$$Z=27,82+0,064*X_1+1,38*X_1^2+3,58*X_2+1,95*X_2^2+0,05*100,00*X_1+0,003*100,00*X_2+1,00*X_1*X_2-14,38$$

Equação 9

$$Z=27,82-0,56*X_2+0,004*X_2^2-3,58*X_3+1,95*X_3^2-0,05*2,0*X_2+0,003*X_2*X_3+1,0*2,0*X_3+1,40$$

Equação 10

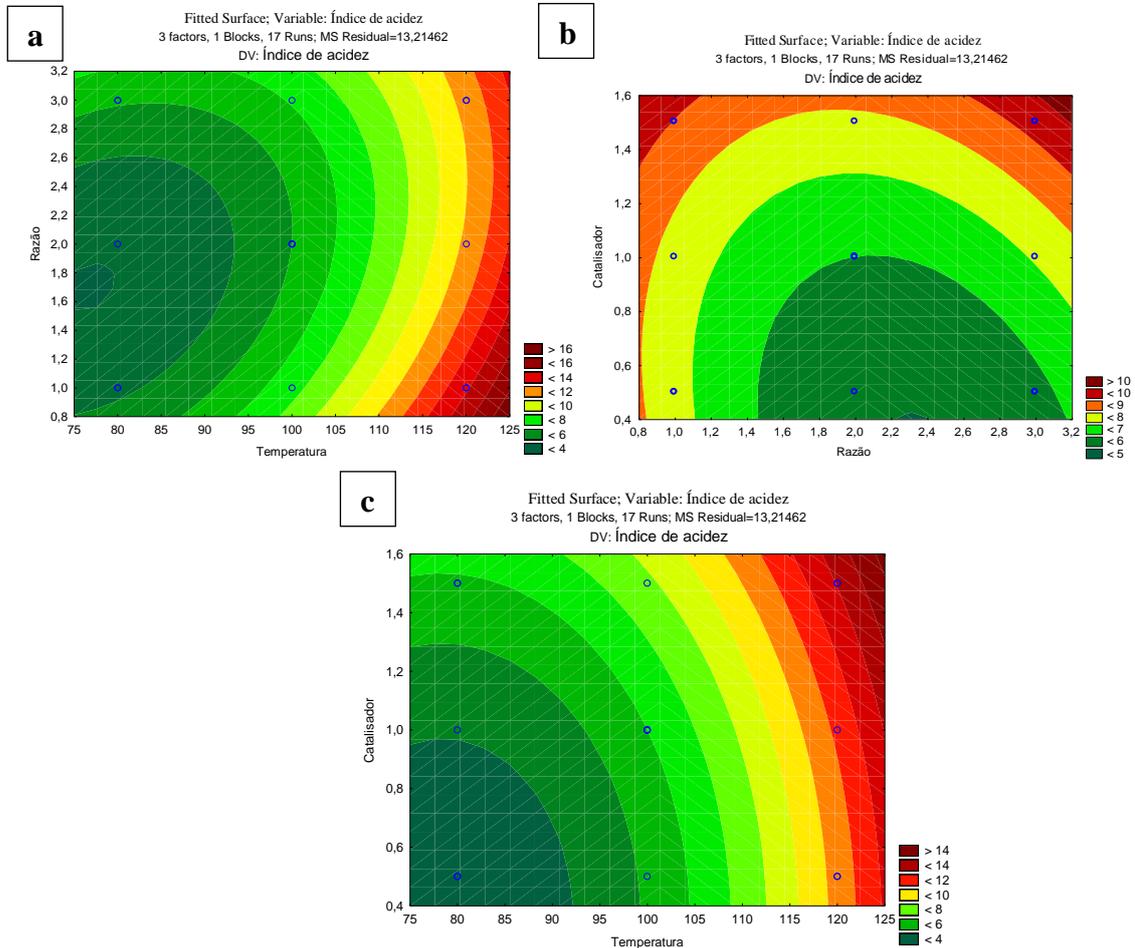
Em que, Z é o índice de acidez; e X_1 , X_2 , X_3 e são os códigos valores de razão molar, carga de catalisador e temperatura de reação, respectivamente.

Ao avaliar a resposta de índice de acidez obtida de acordo coma a Tabela 8 foi possível observar que para o valor mais alto, 16,73 mg KOH/g, as condições reacionais apresentadas eram 120 °C, 1:1 razão molar (epóxido:carbonato de glicerol) e 1,5% de carga de catalisador p/p.

A partir do *software Statistica® 10* obteve-se ponto ótimo em 0,35% de catalisador p/p, 1:1,96 (epóxido/carbonato de glicerol) e 78,5 °C, apresentando como resposta um índice de acidez teórico de 3,23 mg KOH/g, obtendo um valor experimental de 2,92 mg KOH/g, validando os experimentos. Obtendo-se um índice de acidez de $2,92 \pm 9,59$ %, o que mostra uma boa correlação entre o experimental e o resultados estatisticamente previstos.

Para estudar a influência gerada pela razão molar (epóxido/carbonato de glicerol), temperatura e carga de catalisador sob o índice de acidez, obteve-se as superfícies de resposta apresentadas abaixo, Figura 40.

Figura 40 - Superfícies de resposta relativas ao índice de acidez. Considerando 1:1–1:3 (epoxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C



Fonte: autoria própria.

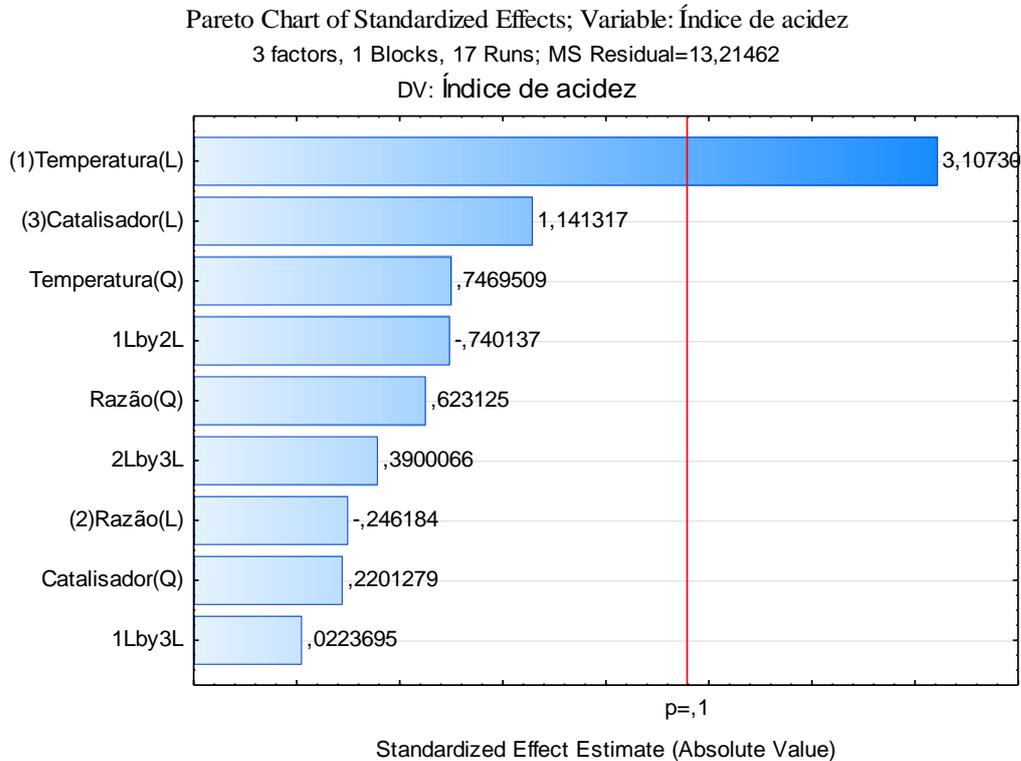
De acordo com a Figura 40 (a) e (c), nota-se que à medida que a temperatura aumenta uma melhor resposta em relação ao índice de acidez é obtida, possivelmente causada pelo aumento dos choques efetivos entre as moléculas e também a abertura do anel do carbonato, gerando moléculas com grupamentos hidroxila, que irão por efeito indutivo aumentar a acidez do produto final.

Com relação a Figura 40 (b) constatou-se que o aumento da carga de catalisador provoca uma melhor resposta em relação ao índice de acidez apresentando valores mais altos, que pode ser ocasionado pelo aumento da quantidade de sítios ativos favorecendo a reação.

A Figura 41 apresenta o gráfico de pareto que permite analisar os efeitos das variáveis sobre o índice de acidez, a temperatura foi a única variável independente que afetou

positivamente o índice de acidez, significando que mudar o nível da variável de -1 para 1 (ou de 80 para 120 °C) elevou a resposta significativamente.

Figura 41 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação ao índice de acidez



Fonte: autoria própria.

4.3 Aplicação do inibidor de incrustação produzido

4.3.1 Turbidez (com relação a salmoura sintética antes e após a utilização do inibidor)

O parâmetro turbidez avaliado, teve como objetivo analisar o comportamento do inibidor em relação a solução salina, para que assim pudesse ser definido melhor ponto que seguiria para a etapa de aplicação. Um planejamento CCD foi realizado e os resultados estão presentes na Tabela 9. É possível observar que o ensaio que apresentou a melhor resposta foi o 12, com uma turbidez de 9,25 NTU, apresentando um valor abaixo 10 NTU.

Tabela 9 – Resultados do planejamento de composto central (CCD) em relação a turbidez

Ensaio	Valores absolutos			Turbidez (NTU) Experimental
	Temperatura (°C)	Razão molar	Carga de catalisador (%)	
1	80	1:1	0,5	22,86
2	80	1:1	1,5	9,64
3	80	1:3	0,5	66,4
4	120	1:3	1,5	17,77
5	120	1:1	0,5	9,72
6	120	1:1	1,5	12,33
7	120	1:3	0,5	19,56
8	80	1:3	1,5	9,48
9	120	1:2	1,0	58,8
10	100	1:2	1,0	9,59
11	100	1:1	1,0	24,15
12	100	1:3	1,0	9,25
13	100	1:2	0,5	29,45
14	100	1:2	1,5	29,10
15	100	1:2	1,0	40,5
16	100	1:2	1,0	40,2
17	100	1:2	1,0	44,38

Fonte: autoria própria.

Para um intervalo de confiança de 90%, a análise estatística do modelo foi feita pelo teste estatístico de Fisher para análise de variância. O valor de F calculado 1,98 foi

significativo ($p < 0,036$). O ajuste do modelo foi verificado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,80$) implicando que as variações amostrais de até 80% são atribuídas às variáveis independentes e podem ser explicadas pelo modelo sugerindo uma representação satisfatória do processo e uma boa correlação entre os resultados experimentais e os valores teóricos previstos pelo modelo polinomial das Equações 10.

$$Z=65,36-1,72*X_2+0,005*X_2^2+106,02*X_1-15,53*X_1^2-0,27*X_2*X_1+0,69*1,0*X_2-12,42*1,0*X_1-46,90$$

Equação 10

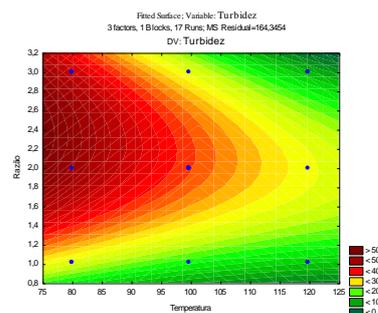
Em que, Z é a turbidez; e X₁ e X₂ e são os códigos valores de razão molar e temperatura de reação, respectivamente.

A avaliação da resposta em relação turbidez obtida de acordo com a Tabela 9 observou-se que o valor mais baixo de turbidez foi de 9,25 NTU, para as condições reacionais apresentadas eram 100 °C, 1:3 razão molar (epóxido:carbonato de glicerol) e 1,0% de carga de catalisador p/p.

Com base no *software Statistica® 10* obteve-se o ponto ótimo em 1,35% de catalisador p/p, 1:1,76 (epóxido/carbonato de glicerol) e 127 °C, apresentando como resposta uma turbidez teórica de 25,35 NTU, após a realização do experimento foi observado um valor experimental de 23,22 NTU, validando os experimentos. Obtendo-se uma turbidez de 23,22 ± 8,4 %, o que mostra uma boa correlação entre o experimental e o resultados estatisticamente previstos.

Para estudar a influência gerada pela razão molar (epóxido/carbonato de glicerol) e temperatura sob a turbidez, obteve-se as superfícies de resposta apresentadas abaixo, Figura 42.

Figura 42 - Superfícies de resposta relativas à turbidez apresentada pela salmoura sintética após o uso do inibidor. Considerando 1:1–1:3 (epoxido/carbonato de glicerol, carga de catalisador 1 – 5% p/p. As reações foram realizadas de 80–120 °C

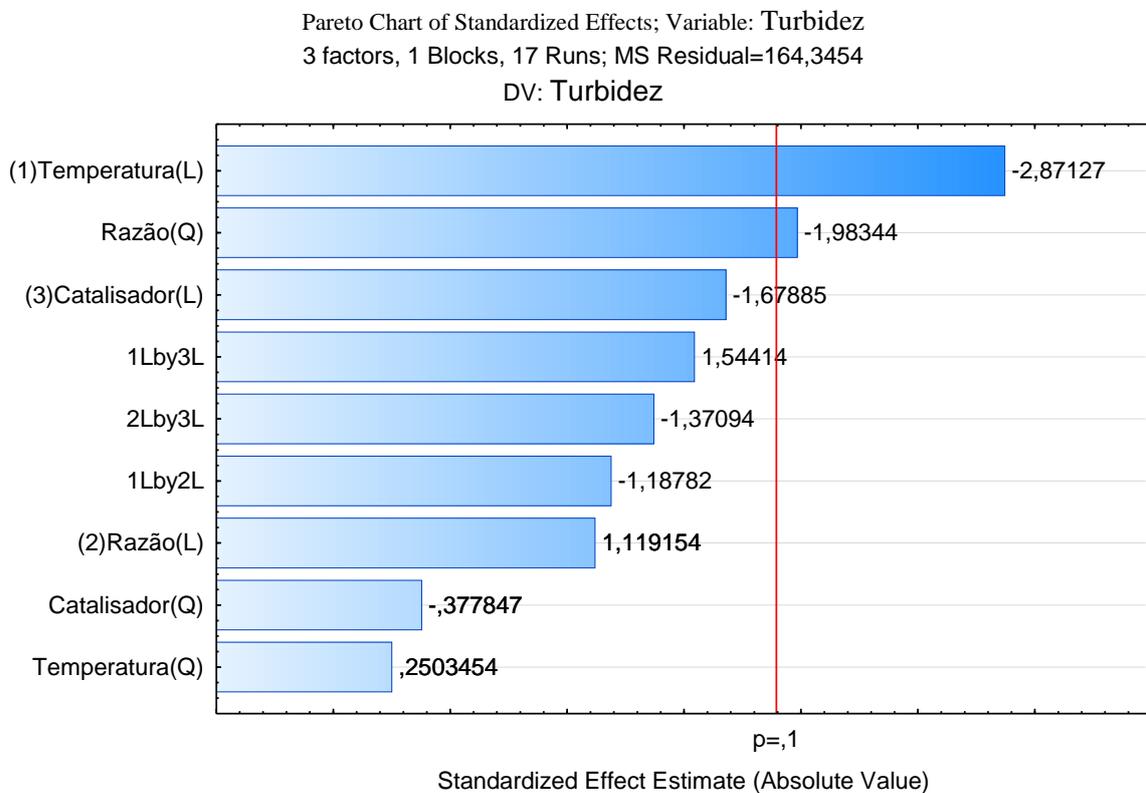


Fonte: autoria própria.

Na Figura 42 nota-se que à medida que a razão molar aumenta a resposta em relação a turbidez é melhor, possivelmente ocasionada pela reação mais efetiva, possibilitando uma maior presença de grupamentos OH viabilizando a ação do inibidor. Para a variável temperatura foi observado que independe o valor da temperatura a reação.

O gráfico de pareto apresentado na Figura 43 possibilitou avaliar os efeitos das variáveis sobre a turbidez, a temperatura e a razão molar são variáveis independentes que afetaram positivamente a turbidez, significando que mudar o nível da variável de -1 para 1 (ou de 80 para 120 °C) e (1:1 – 1:3) elevou a resposta significativamente.

Figura 43 - Gráfico de pareto obtido em relação ao efeito das variáveis em relação a turbidez



Fonte: autoria própria.

4.3.2 Caracterização do produto final (inibidor)

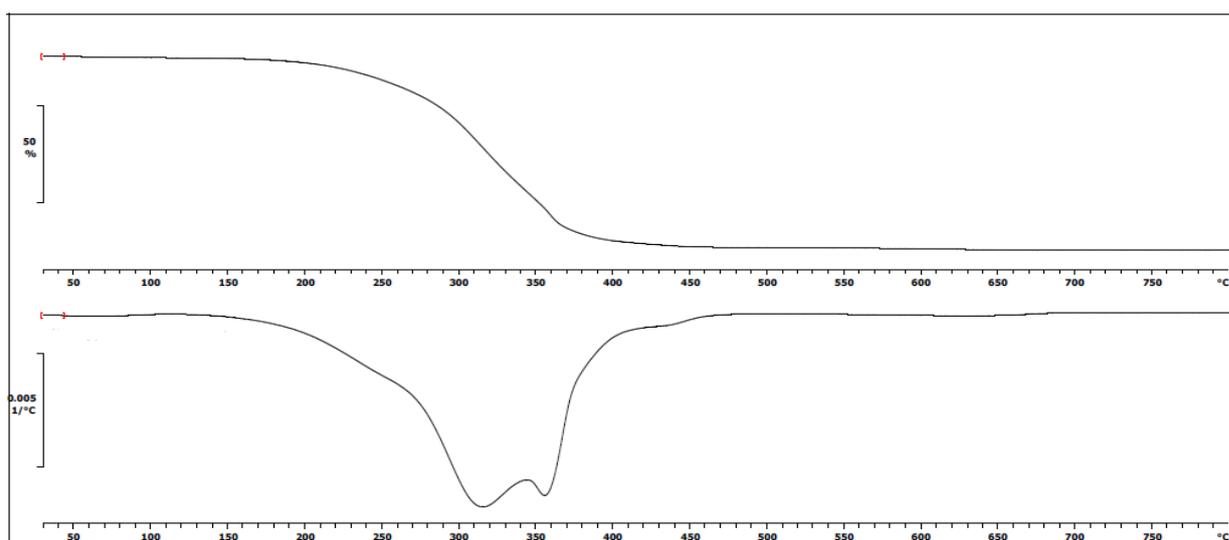
Após a escolha do melhor produto para atuar como inibidor, o produto foi caracterizado por meio do TGA e CGMS.

4.3.2.1 Análise Termogravimétrica do inibidor produzido

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de observar a temperatura de decomposição do composto produzido (inibidor), tendo em vista que temperatura dos poços de petróleo apresentam temperaturas em torno de 90 °C, logo a molécula necessita se manter estável termicamente em temperaturas mais elevadas.

Com base na curva TG (Figura 44) é possível observar que a molécula apresenta uma estabilidade térmica até aproximadamente 215 °C, apresentando um bom resultado diante da necessidade de uma estabilidade a temperaturas mais elevadas devido as condições de aplicação.

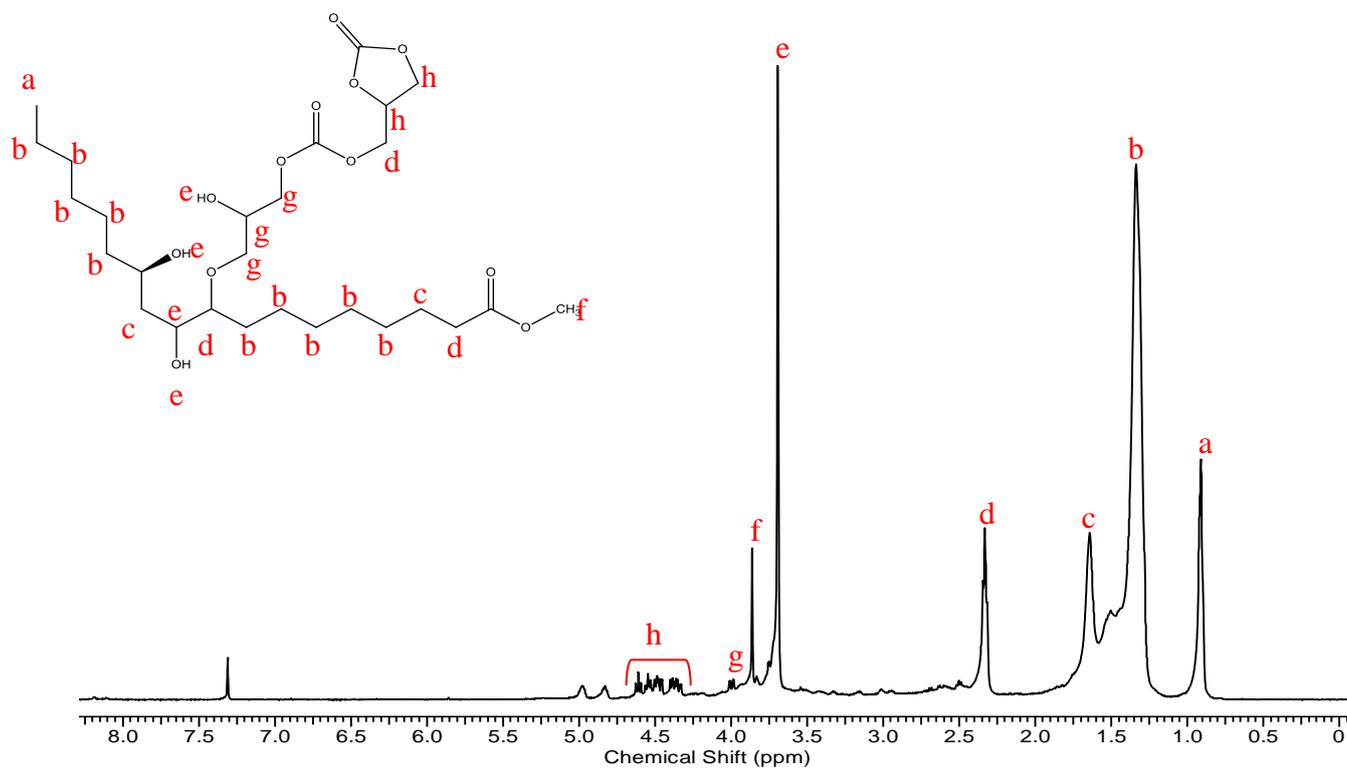
Figura 44 – Curva de TGA do inibidor produzido



Fonte: autoria própria.

4.3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Para o produto com melhor desempenho diante da salmoura sintética foi realizada a análise de RMN para avaliar e confirmar o produto gerado ao término da reação. A molécula obtida está descrita na Figura 45 e com os deslocamentos químicos detalhados na Tabela 10.

Figura 45 – Espectro $^1\text{H_RMN}$ do inibidor produzido

Fonte: autoria própria

Tabela 10 – Deslocamentos químicos do espectro de $^1\text{H_RMN}$ do inibidor produzido

Deslocamento químico	Identificação no espectro	Grupo ressonante
0,91	a	Metila, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
1,34-1,64	b, c	Alifáticos, $\text{H}_2\text{C-CH}_2\text{-CH}_2$
2,33	d	Alifática, $\text{OC-CH}_2\text{-}$; $\text{-CH}_2\text{-C-O}$
3,69	e	Hidroxila, O-CH
3,86	f	Metil éster, O-CH_3
4,01	g	-C-O-(C=O) ; $\text{OH-C-(CH}_2\text{)}_2\text{}$; CH-C-O-
4,36-4,61	h	Carbonato, -HCO(C=O)OCH-

Fonte: autoria própria

Os deslocamentos químicos descritos na Tabela 10 foram baseados no trabalho desenvolvido por PAIANO, M. 2015, reportou uma molécula com os mesmos grupamentos químicos, possibilitando assim uma comparação entre as mesmas, tendo vista que, na literatura não havia o estudo realizado para a produção dessa molécula, foi necessário se basear em uma molécula com estrutura similar para que pudesse ser avaliado o espectro do produto final obtido, corroborando assim para análise desses resultados.

Foram observados que além dos deslocamentos químicos da molécula alvo de estudo, também houve a presença de outros deslocamentos que provavelmente são correspondentes a presença de moléculas provenientes de reações paralelas que podem ter ocorrido durante o processo reacional, vale ressaltar que o produto final não foi purificado, com isso era esperado o surgimento de outros deslocamentos no espectro de $^1\text{H_RMN}$.

4.3.3 Aplicação do inibidor

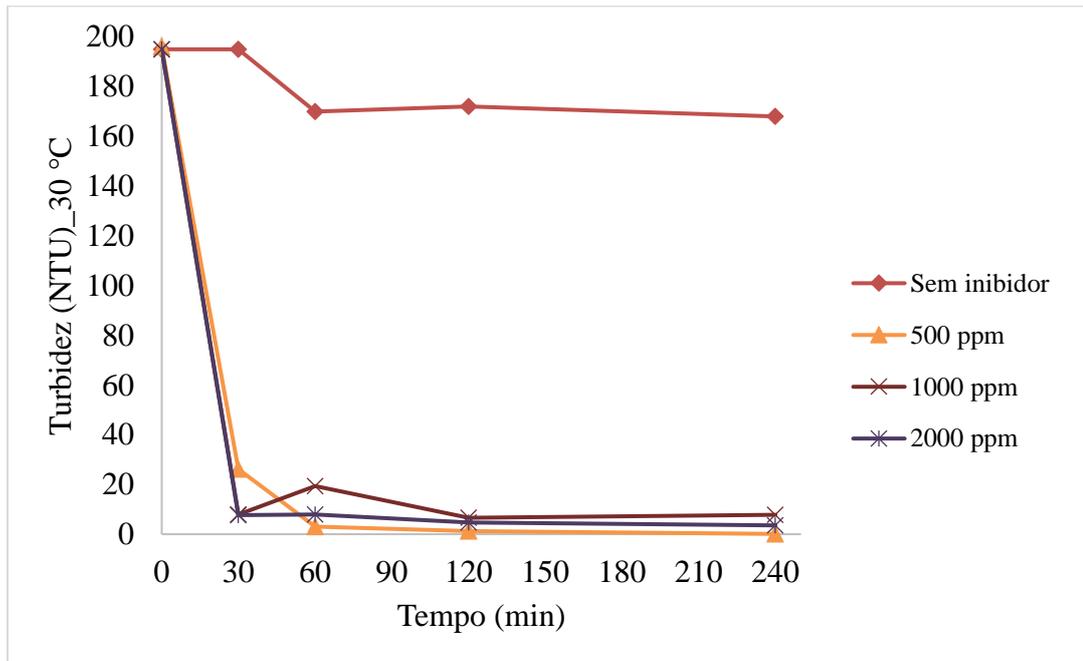
Os ensaios para aplicação do inibidor produzido foram conduzidos utilizado como base estudos realizados por ZAO *et al.*, 2022 e ROSA *et al.*, 2015. Os mesmos foram conduzidos em um shaker, com ensaios em batelada e variando temperatura para simular as condições no poço de petróleo.

4.3.3.1 Ensaio à 30 °C

Após a caracterização foram realizados testes pra observar o comportamento do inibidor para as diferentes concentrações 500, 1000 e 2000 ppm, em relação a salmoura sintética produzida no item 3.4.1. O teste inicial realizado foi a 30 °C, considerando os tempos de 30, 60, 120 e 240 min. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 45. É possível observar que com o decorrer do tempo houve uma redução na turbidez do ensaio sem inibidor, isso se deve ao fato de parte do sal ter ficado preso ao frasco Scott provocando uma leve redução na turbidez. Com relação aos ensaios com inibidor, foi possível notar que houve uma redução bastante significativa para todas as concentrações escolhidas, apresentando valores em todos os pontos inferior 10 NTU, após ter decorrido todo tempo estipulado (240 min). Foi observado que o melhor ensaio foi utilizando 500ppm de inibidor e teve como resposta uma turbidez de 0,12 NTU, possivelmente essa melhor resposta foi obtida para a menor concentração (500 ppm) pelo fato de a baixa temperatura ter dificultado a

solubilidade do inibidor na salmoura para concentrações mais elevadas, reduzindo seu poder de atuação.

Figura 46 – Ensaio de avaliação de turbidez para pontos sem inibidor, 500, 1000 e 2000 a 30 °C



Fonte: autoria própria

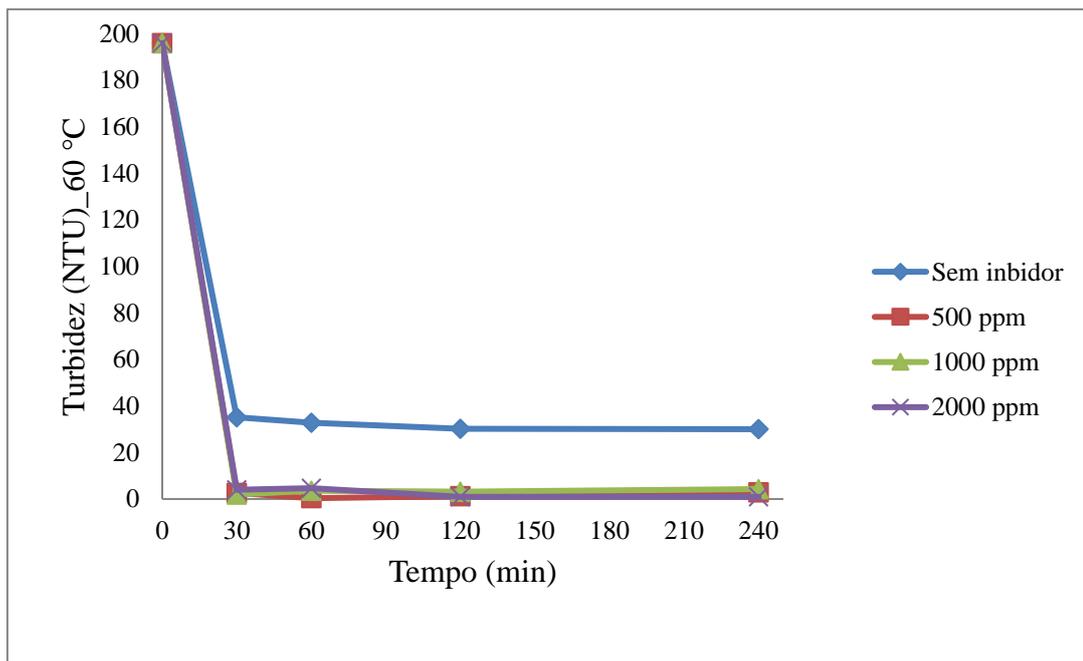
4.3.3.2 Ensaio à 60 °C

Também foram avaliados ensaios, com relação a turbidez, considerando as mesmas concentrações e tempos do item 4.3.3.1, porém a uma temperatura de 60 °C, para estudar o desempenho do inibidor para temperaturas mais altas. Os resultados obtidos estão descritos na Figura 46. Nota-se que o ensaio sem inibidor apresentou valores de turbidez inferior, aos ensaios do item 4.3.3.1, isso provavelmente ocorreu pelo fato da temperatura mais elevada viabilizar solubilização do sal, sendo assim reduzindo a turbidez quando comparada ao ensaio anterior. Já avaliando os ensaios com o inibidor foi possível observar que para as concentrações de 500 e 1000 ppm apresentou uma menor redução de turbidez para valores de 19,94 e 23,82, respectivamente ao término dos 240 min. Entretanto, para a concentração mais elevada de 2000 ppm foi observado uma redução da turbidez para um valor inferior a 10 NTU, sendo observado um resultado de 0,94 NTU. O aumento da

concentração do inibidor para uma temperatura mais elevada provocou uma influência positiva no sistema melhorando o desempenho de atuação do mesmo.

Após a realização dos experimentos realizados, tanto a 30, quanto a 60 °C concluiu-se que o inibidor produzido atua como um quelante, tendo em vista a redução do parâmetro turbidez avaliado. Essa observação também foi reportada pelo estudo realizado PESSIN; DESSINGES, 2010, em que um poliol apresenta um comportamento quelante, quanto inibidor, pois o mesmo consegue complexar bem os cátions da solução salina. Entretanto, ainda foi necessário avaliar o comportamento dos cristais do sal, pois o mesmo também poderia atuar modificando a superfície do cristal. As análises realizadas no MEV possibilitaram o estudo em relação ao comportamento da morfologia do sal após a exposição ao inibidor.

Figura 47 – Ensaios de avaliação de turbidez para pontos sem inibidor, 500, 1000 e 2000 ppm a 60 °C



Fonte: autoria própria

4.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

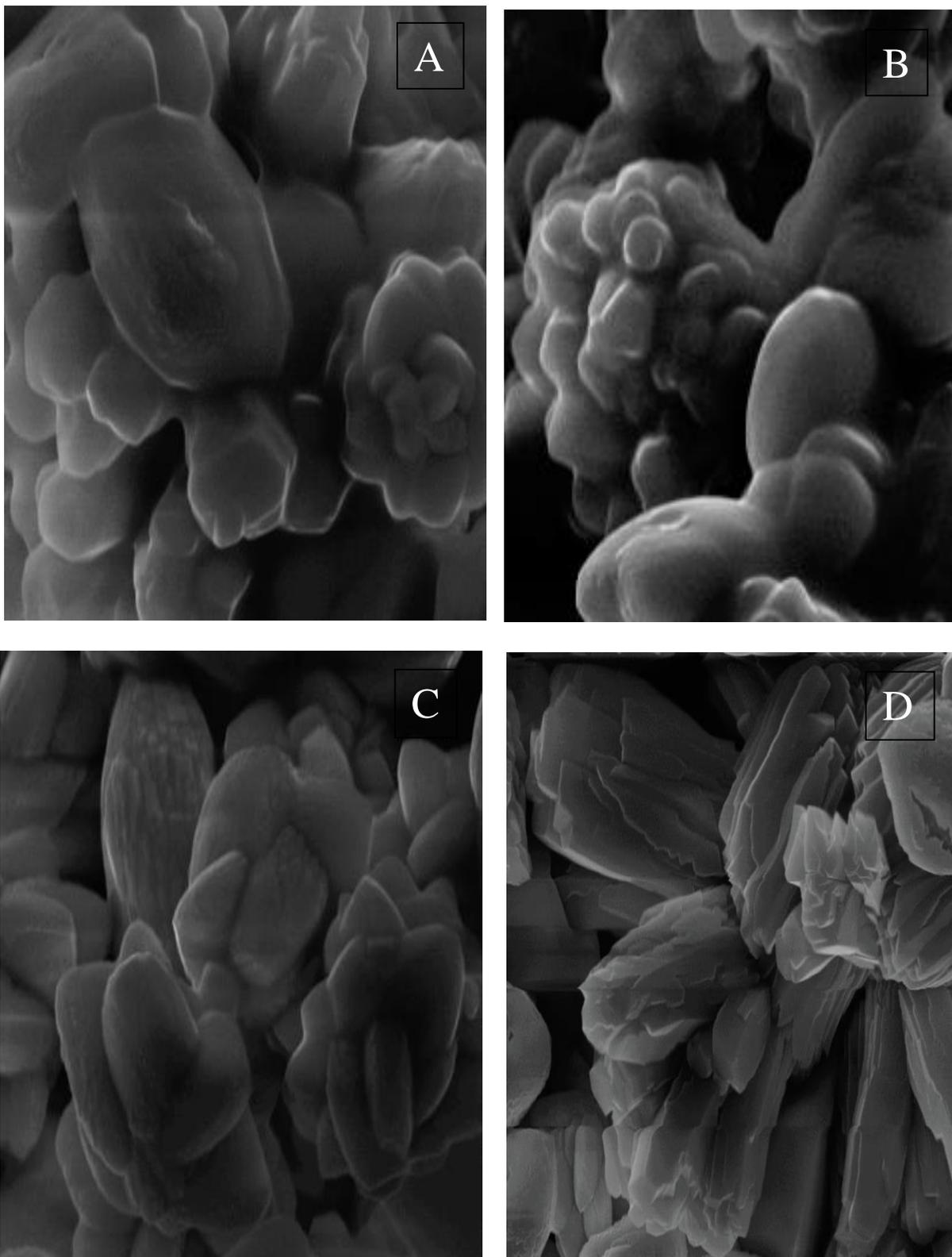
Após a realização dos ensaios, as soluções foram filtradas e seguidamente colocadas em uma estufa para que o sal presente fosse seco, e assim pudesse ser avaliada a morfologia do mesmo após os experimentos com e sem inibidor.

Após a secagem foi realizada a análise de MEV para que pudesse ser avaliada a morfologia do cristal, antes e após a salmoura ser submetida à presença do inibidor, e assim ser possível entender o mecanismo de atuação do mesmo perante o sal. A Figura 48 (A) apresenta o cristal do ensaio sem inibidor, na qual é possível observar o cristal formado inicialmente sem nenhuma modificação (observando-se que o sal inicial apresenta uma morfologia mais arredondada), sendo assim esse foi o parâmetro de comparação para os sais obtidos após os ensaios que foram submetidos, considerando as concentrações de inibidor (500 ppm-B), (1000 ppm-C) e (2000 ppm-D).

Com base na análise das superfícies morfológicas do sal após os ensaios realizados com o inibidor, notou-se que para as concentrações mais baixas (500 e 1000 ppm), como mostra a Figura 48 (B e C) não houve modificação na morfologia do sal em relação ao ensaio sem inibidor, provavelmente em baixas concentrações o inibidor se comporta apenas como um quelante, apenas complexando os íons em solução, tendo em vista que houve uma redução da turbidez da salmoura para ambos os ensaios à 30 e 60 °C. Entretanto, ao analisar a Figura 48 (D), referente ao ensaio submetido a uma concentração de 2000 ppm (em relação à concentração do inibidor) percebeu-se uma modificação na estrutura do cristal (observando-se uma estrutura de superfície sem arredondamento e escamosa), apresentando um comportamento de estrutura diferenciado em relação aos demais ensaios de concentração mais baixa de inibidor e do sem adição de inibidor.

O inibidor desenvolvido desempenhou um comportamento para a concentração mais elevada tanto de quelante, por apresentar um comportamento semelhante aos de concentrações mais baixas, com uma redução significativa de turbidez, quanto como modificador de cristal, provocando uma modificação na estrutura do sal, de acordo com as imagens apresentadas pelo MEV. Esse comportamento de modificação na superfície do sal também foi observado pelo estudo desenvolvido por ZHAO *et al.*, 2022, porém para uma molécula contendo nitrogênio, que é mais usualmente utilizada no mercado. Portanto, a molécula desenvolvida nesse estudo (sem a presença de N e P) desempenhou um papel semelhante aos compostos mais utilizados no mercado.

Figura 48 – MEV da morfologia do cristal dos sais após o ensaio em batelada as amostras sem inibidor (A) e com inibidor nas concentrações de 500 (B), 1000(C), 2000(D) ppm



Fonte: autoria própria

5 CONCLUSÕES

Ao final do trabalho foi possível observar que o ultrassom utilizado intensifica o processo de reação, possibilitando uma melhor velocidade de reação, obtendo o objetivo inicialmente desejado. Gerando uma reação com dois produtos, em tempo reduzido, em relação à metodologia convencional.

A influência da amplitude, relação glicerol/DMC molar, carga do catalisador e reação convencional foram avaliadas. Os resultados do teor de FAME apresentados ao usar ultrassom saíram em torno de 72 % e seletividade para carbonato de glicerol em torno de 80 %. Os valores obtidos em relação a reação convencional para a primeira apresentaram um valor em torno de 55 % e para a segunda de 4,7%. A partir da comparação dos resultados, é possível observar que o uso do ultrassom otimizou a produção de FAME e carbonato de glicerol.

Os produtos finais foram caracterizados por Cromatografia Gasosa, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Ressonância Magnética.

A aplicação do carbonato de glicerol na reação de abertura do anel do epóxido de ricinoleato de metila foi eficiente atingindo valores máximos de abertura do anel epóxido avaliado por meio do FTIR, de acordo com o limite de detecção do equipamento.

A molécula gerada como produto final, apresentou características importantes para a aplicação desejada, para que a mesma atue como inibidor de incrustação. Os produtos reacionais foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier Ressonância Magnética.

Após a avaliação do planejamento CCD para o parâmetro turbidez definiu-se que, o melhor ponto com as condições de razão molar 1/3 (epóxido/carbonato de glicerol), 1% de carga de catalisador, 100 °C, para esse ponto foi obtida uma turbidez de 9,25 NTU.

Para o melhor ponto do planejamento CCD foi realizada as caracterizações de TGA e ¹H-RMN.

Os ensaios em batelada, conduzidos no shaker foram realizados considerando as seguintes condições, sem inibidor e com inibidor para as concentrações, 500 ppm, 1000 ppm e 2000ppm, apresentaram resultados bastante significativos (com valores abaixo de 10 NTU) até o tempo de 240 min, para o ensaio a 60 °C, o que mostra que para temperaturas mais elevadas o inibidor apresenta um bom desempenho.

Após os ensaios em batelada, o sal “residual” foi analisado por MEV e observou-se que houve uma modificação nos cristais para os pontos com maior concentração de inibidor.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar da reação para obtenção do carbonato de glicerol utilizando óleo de soja, por ser a fonte de triglicérido mais utilizada no Brasil para a produção de biodiesel;
- Estudar da reação de transesterificação utilizando o glicerol bruto e DMC;
- Propor o mecanismo de atuação do inibidor produzido, em relação aos cátions da solução;
- Estudar mais variações de concentração de inibidor;
- Realizar ensaios em batelada à 90 °C para observar o comportamento do inibidor na temperatura apresentada do poço de petróleo;
- Estudar do comportamento do inibidor produzido em protótipos que simulem o comportamento da molécula no poço de petróleo.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, B.; KAILASAM, K.; SANGWAN, R. S.; ELUMALAI, S. Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Punjab, v. 82, p. 2408-2425, fev. 2018.
- AMJAD, Z.; KOUTSOUKOS, P. G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. **Desalination**, North Canton, v. 335, p. 55-63, fev. 2014.
- ANTONY, A.; LOW, J. H.; GRAY, S.; CHILDRESS, A. E.; LE-CLECH, P.; LESLIE, G. Scale Formation and Control in High Pressure Membrane Water Treatment Systems: A Review. **Journal of membrane science**, Sidney, v. 383, n. 1-2, p. 1-16, nov. 2011.
- ARCANJO, M. R. A.; DA SILVA JR., I. J.; CAVALCANTE JR., C. L.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; PANIAGUA, M.; MELERO, J. A.; VIEIRA, R. S. Glycerol valorization: conversion to lactic acid by heterogeneous catalysis and separation by ion Exchange chromatography. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, Fortaleza, v. 14, p. 357-370, nov. 2020.
- ARCANJO, M. R. A.; FERNANDES, F. A. N.; SILVA, J. I. J. Separation of lactic acid produced by hydrothermal conversion of glycerol using ion-exchange chromatography. **Adsorption Science & Technology**, Fortaleza, v. 33, p. 139-151, fev. 2015
- 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**, Penang, v. 16, p. 2671-2686, jun. 2012.
- BASSAN, I. A.; NASCIMENTO, D. R.; SAN GIL, R. A.; DA SILVA, M. I. P.; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JR A. C.; ONFROY, T.; LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel processing technology**, Rio de janeiro, v. 106, p. 619-624, fev. 2013.
- BATISTELLA, L.; LERIN, L. A.; BRUGNEROTTO, P.; DANIELLI, A. J.; TRENTIN C. M.; POPIOLSKI, A.; Treichel, H.; Oliveira, J. V.; Oliveira, D. Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system. **Ultrasonics Sonochemistry**, Erechim, v. 19, p. 452-458, mai. 2012.
- BECKER, J. R. Corrosion & Scale Handbook. – 1 ed.- Tulsa: Penn Well Publishing Company, 1998.
- BISATTO, R.; PICOLI, V. M.; PETZHOLD, C. L. Evaluation of different polymeric scale inhibitors for oilfield application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Porto Alegre, v. 213, p. 110331, jun. 2022.
- 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**, Oxon, v. 238, p. 618-628, dez 2018.
- CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T. D.; AVIZ, E. O. D., ARAÚJO, J. F. D.; SILVA, A. P. D.; FREITAS, M. C. C. D.; CORREIA, L. M. Uma revisão da utilização de

catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel/A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, Breves, v. 4, p. 240-276, fev. 2020.

PESSIN, JEAN-L.; DESSINGES, MARIE N. **Composição para tratamento de poços, método para produção de uma composição para tratamento de poços, e método de fraturamento de uma formação subterrânea**. Depositante: Schlumberger Technology B. V. BR n. PI 0609052-4 B1. Depósito: 02 mar. 2006. Concessão: 17 fev. 2010.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. *Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms*. – 1 ed.- Virgínia: **Springer Science & Business Media**, 2007.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; DE CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, Santa Maria, v. 212, p. 101-107, jan. 2018.

CHANGMAI, B.; LASKAR, I. B.; ROKHUM, L. Microwave-assisted synthesis of glycerol carbonate by the transesterification of glycerol with dimethyl carbonate using *Musa acuminata* peel ash catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Assam, v. 102, p. 276-282, set. 2019.

CHITWOOD, H. C.; FREURE, B. T. The reaction of propylene oxide with alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, Virgínia, v. 68, p. 680-683, abr. 1946.

CHONG, C. C.; AQSHA, A.; AYOUB, M.; SAJID, M.; ABDULLAH, A. Z.; YUSUP, S.; ABDULLAH, B. A review over the role of catalysts for selective short-chain polyglycerol production from biodiesel derived waste glycerol. **Environmental Technology & Innovation**, Perak, v. 19, p. 100859, ago. 2020.

CLEMENTS, J. H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Texas, v. 42, p. 663-674, fev. 2003.

CRUDO, D.; BOSCO, V.; CAVAGLIÀ, G.; GRILLO, G.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G. Biodiesel production process intensification using a rotor-stator type generator of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics sonochemistry**, Turin, v. 33, p. 220-225, nov. 2016.

CRUZ, C.; KRASLAWSKI, A.; CISTERNAS, L. A. Scaling problems and control technologies in industrial operations: Technology assessment. **Separation and Purification Technology**, Antofogasta, v. 207, p. 20-27, dez. 2018.

DAWODU, F. A.; AYODELE, O. O.; XIN, J.; ZHANG, S. Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. **Renewable Energy**, Beijing, v. 68, p. 581-587, ago. 2014.

DE MORAIS, S. C.; BEZERRA, B. G.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. D. C. Evaluation of polyelectrolytic complexes based on poly (epichlorohydrin-co-dimethylamine) and poly (4-styrene-sulfonic acid-co-maleic acid) in the delivery of polyphosphates for the control of CaCO₃ scale in oil wells. **Journal of Molecular Liquids**, Rio de Janeiro v. 339, p. 116757, out. 2021.

DE MORAIS, S. C.; DE LIMA, D. F.; FERREIRA, T. M.; DOMINGOS, J. B.; DE SOUZA, M. A. F.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. D. C. Effect of pH on the efficiency of sodium

hexametaphosphate as calcium carbonate scale inhibitor at high temperature and high pressure. **Desalination**, Natal, v. 491, p. 114548, out. 2020.

DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparo de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** – única ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEMIREL, Y.; NGUYEN, N. Economic Analysis of Biodiesel and Glycerol Carbonate Production Plant by Glycerolysis. **Journal of Sustainable Bioenergy Systems**, Nebraska v.3, p. 209-216, set. 2013.

DERAHMAN, A.; ABIDIN, Z. Z.; CARDONA, F.; BIAK, D. R.; TAHIR, P. M.; ABDAN, K.; LIEW, K. E. Epoxidation of jatropha methyl esters via acidic ion exchange resin: Optimization and characterization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Selangor, v. 36, p. 959-968, abr. 2019.

DHAWAN, M. S.; YADAV, G. D. Insight into a catalytic process for simultaneous production of biodiesel and glycerol carbonate from triglycerides. **Catalysis today**, Mumbai, v. 309, p. 161-171, jun. 2018.

DIANA, M.; HIDAYAT A. **Performance of Indion ion exchange resin as solid catalyst for the esterification of oleic acid with glycerol.** – única ed. Yogyakarta: AIP Publishing LLC, 2019. 020067 p.

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}PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41 catalysts prepared by supercritical impregnation. **Molecular Catalysis**, Jiangsu, v. 461, p. 1-9, dez. 2018.

DOLL, K. M.; CERMAK, S. C.; KENAR, J. A.; WALTER, E. L.; ISBELL, T. A. Derivatization of castor oil based estolide esters: Preparation of epoxides and cyclic carbonates. **Industrial Crops and Products**, Illinois, v. 104, p. 269-277, out. 2017.

DOS SANTOS FERREIRA, J.; VOLSCHAN, I.; CAMMAROTA, M. C. Co-digestion of sewage sludge with crude or pretreated glycerol to increase biogás production. **Environmental Science and Pollution Research**, Rio de Janeiro, v. 25, p. 21811-21821, mai. 2018.

DSHUZHEN, S.; LIPING, Z.; XIN, M.; CONG, M.; ZHONG, X. Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, Shanghai, v. 50, p. 99-107, abr. 2014.

FERNANDES, R. S.; SANTOS, W. D.; DE LIMA, D. F.; DE SOUZA, M. A. F.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. C. Application of water-soluble polymers as calcium carbonate scale inhibitors in petroleum wells: A uni-and multivariate approach. **Desalination**, Natal, v. 515, p. 115201, nov. 2021.

FIAMETTI, K. G.; SYCHOSKI, M. M.; DE CESARO, A.; FURIGO JR, A.; BRETANHA, L. C.; PEREIRA, C. M.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Ultrasound irradiation promoted efficient solvent-free lipase-catalyzed production of mono-and diacylglycerols from olive oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, Erechim, v. 18, p. 981-987, set, 2011.

FIAMETTI, K. G.; USTRA, M. K.; DE OLIVEIRA, D.; CORAZZA, M. L.; FURIGO JR, A.; OLIVEIRA, J. V. Kinetics of ultrasound-assisted lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in solvent-free system. **Ultrasonics Sonochemistry**, Erechim, v. 19, p. 440-451, mai. 2012.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Tradução: Verônica Calado, Evaristo C. Biscaia Jr; Revisão Técnica Frederico W. Tavares. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRINGUELLI, F.; PIERMATTI, O.; PIZZO, F.; VACCARO, L. Ring opening of epoxides with sodium azide in water. A regioselective pH-controlled reaction. **The Journal of Organic Chemistry**, Perugia, v. 64, p. 6094-6096, mar. 1999.

GALLETTI, A. M. R.; SBRANA, G. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Genova, v. 151, p. 233-243, fev. 2000.

GHARAT, N.; RATHOD, V. K. Ultrasound assisted enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. **Ultrasonics sonochemistry**, Mumbai, v. 20, p. 900-905, mai. 2013.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. **Ultrasonics sonochemistry**, Mumbai, v. 12, p. 21-27, jan. 2005.

GU, J.; GAO, Y.; XU, X.; WU, J.; YU, L.; XIN, Z.; SUN, S. Biodiesel production from palm oil and mixed dimethyl/diethyl carbonate with controllable cold flow properties. **Fuel**, Shanghai, v. 216, p. 781-786, mar. 2018.

GUDMUNDSSON, J. S. **Flow Assurance Solids in Oil and Gas Production**. 1 ed. London: CRC Press/Balkema, 2018.

HANSEN, T.; VERMEEREN, P.; HAIM, A.; VAN DORP, M. J.; CODÉE, J. D.; BICKELHAUPT, F. M.; HAMLIN, T. A. Regioselectivity of Epoxide Ring-Openings via SN2 Reactions Under Basic and Acidic Conditions. **European Journal of Organic Chemistry**, Amsterdam, v. 2020, p. 3822-3828, mai. 2020.

HU, L.; HU, X.; TAN, Z.; GUO, L.; WU, J.; WEI, J.; QI, J.; ZOU, C. A combination of citric acid-dopamine-epichlorohydrin polymer and linear carboxymethyl β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymer as an eco-friendly scale inhibitor in artificial seawater. **Journal of Molecular Liquids**, Chongqing, v. 366, p. 120263, nov. 2022.

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, dez. 2018.

HUSNA, U. Z.; ELRALES, K. A.; SHUHILI, J. A.B.M.; ELRYES, A. A. A Review: The Utilization Potency of Biopolymer as an Eco-Friendly Scale Inhibitors. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, Perak, v. 12, p. 1075 – 1094, nov. 2021.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. **Fuel**, Kyoto, v. 97, p. 670-677, jul. 2012.

JAFAR MAZUMDER, M. A. A review of green scale inhibitors: Process, types, mechanism and properties. **Coatings**, Dhahran, v. 10, p. 928, set. 2020.

JONES, F.; OGDEN, M. I. Controlling crystal growth with modifiers. **CrystEngComm**, Perth, v. 12, p. 1016-1023, dez. 2010.

JUNG, J. M.; OH, J. I.; KWON, D.; PARK, Y. K.; ZHANG, M., LEE, J.; KWON, E. E. Synthesis of fatty acid methyl esters via non-catalytic transesterification of avocado oil with dimethyl carbonate. **Energy Conversion and Management**, Seoul, v. 195, p. 1-6, set. 2019.

KAI, T.; MAK, G. L.; WADA, S.; NAKAZATO, T.; TAKANASHI, H.; UEMURA, Y. Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide catalyst prepared by crystallization. **Bioresource technology**, Kagoshima, v. 163, p. 360-363, jul. 2014.

KAMAL, M. S.; HUSSEIN, I.; MAHMOUD, M.; SULTAN, A. S.; SAAD, M. A. Oilfield scale formation and chemical removal: A review. **Journal of petroleum science and engineering**, Dhahran, v. 171, p. 127-139, dez. 2018.

KANG, S.; MIAO, R.; GUO, J.; FU, J. Sustainable production of fuels and chemicals from biomass over niobium based catalysts: A review. **Catalysis Today**, Guangdong v. 374, p. 61-76, ago. 2021.

KAUR, A.; PRAKASH, R.; ALI, A. ¹H NMR assisted quantification of glycerol carbonate in the mixture of glycerol and glycerol carbonate. **Talanta**, Patiala, v. 178, p. 1001-1005, fev. 2018.

KAUR, J.; SARMA, A. K.; JHA, M. K.; GERA, P. Valorization of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. **Biotechnology Reports**, Punjab, v. 27, p. e00487, set. 2020.

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, dez. 2018.

KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2014.

KHORMALI, A.; BAHLAKEH, G.; STRUCHKOV, I.; KAZEMZADEH, Y. Increasing inhibition performance of simultaneous precipitation of calcium and strontium sulfate scales using a new inhibitor—Laboratory and field application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Gonbad Kavous, v. 202, p. 108589, jul. 2021.

KHORMALI, A.; SHARIFOV, A. R.; TORBA, D. I. Increasing efficiency of calcium sulfate scale prevention using a new mixture of phosphonate scale inhibitors during waterflooding. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Saint Petersburg, v. 164, p. 245-258, mai. 2018.

KODEL, K. A.; ANDRADE, P. F.; VALENÇA, J.V. B.; SOUZA, D. N. Study on the Composition of Mineral Scale in Oil Wells. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. São Cristovão, v. 81, p. 1-6, jan. 2012.

- 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**, Kuala Lumpur, v. 63, p. 533-555, set. 2016.
- KONG, P. S.; PÉRÈS, Y.; WAN DAUD, W. M. A.; COGNET, P.; AROUA, M. K. Esterification of glycerol with oleic acid over hydrophobic zirconia-silica acid catalyst and commercial acid catalyst: optimization and influence of catalyst acidity. **Front Chem**, Lancaster, v. 7, p. 1–11, abr. 2019.
- KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J. P. SO₃H-containing functional carbon materials: synthesis, structure, and acid catalysis. **Chemical reviews**, Umeå, v. 119, p. 11576-11630, out. 2019.
- KURLE, Y. M.; ISLAM, M. R.; BENSON, T. J. Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate. **Fuel processing technology**, Beaumont, v. 114, p. 49-57, out. 2013.
- KWON, E. E.; YI, H.; JEON, Y. J. Boosting the value of biodiesel byproduct by the non-catalytic transesterification of dimethyl carbonate via a continuous flow system under ambient pressure. **Chemosphere**, Busan, v. 113, p. 87-92, out. 2014.
- LEE, J.; JUNG, J. M.; OH, J. I.; OK, Y. S.; KWON, E. E. Establishing a green platform for biodiesel synthesis via strategic utilization of biochar and dimethyl carbonate. **Bioresource technology**, Seoul, v. 241, p. 1178-1181, out. 2017.
- LEMOS, 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, set. 2018.
- LI, J.; TANG, M.; YE, Z.; CHEN, L.; ZHOU, Y. Scale Formation and Control in Oil and Gas Fields: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, Chengdu, v. 38, n. 5, p. 661-670, abr. 2017.
- LI, J.; WANG, T. Coupling reaction and azeotropic distillation for the synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Beijing v. 49, p. 530-535, mai. 2010.
- 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, jan. 2019.
- LIU, Y.; DAI, Z.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B.; ZHANG, P. Investigation of sorptive interaction between phosphonate inhibitor and barium sulfate for oilfield scale control. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Macau, v. 208, p. 109425, jan. 2022.
- LOERTSCHER, B. M.; ZHANG, Y.; CASTLE, S. L. Exploration of an epoxidation–ring-opening strategy for the synthesis of lyconadin A and discovery of an unexpected Payne rearrangement. **Beilstein journal of organic chemistry**, Provo, v. 9, p. 1179-1184, jun. 2013.
- LONG, F. A.; PRITCHARD, J. G. Hydrolysis of Substituted Ethylene Oxides in H₂O₁₈ Solutions¹. **Journal of the American Chemical Society**, Ithaca, v. 78, p. 2663-2667, jun. 1956.

- MACEDO R. G. M. A.; MARQUES, N. N.; PAULUCCI, L. C. S.; CUNHA, J. V. M.; VILLETTI, M. A.; CASTRO, B. B.; BALABAN, R. C. Water-Soluble Carboxymethyl chitosan as Green Scale Inhibitor in Oil Wells. **Carbohydrate Polymers**, Natal, v. 215, p. 137-142, jul. 2019.
- MAINA, S.; KACHRIMANIDOU, V.; LADAKIS, D.; PAPANIKOLAOU S.; DE CASTRO A. M.; KOUTINAS A. Evaluation of 1,3-propanediol production by two *Citrobacter freundii* strains using crude glycerol and soybean cake hydrolysate. **Environmental Science and Pollution Research**, Atenas, v. 26, p. 35523-35532, jul. 2019.
- Martin, C. A.; Visentainer, J. V.; de OLIVEIRA, C. C.; Matsushita, M.; de SOUZA, N. E. Trans Polynsaturated Fatty Acid Contents in Brazilian Refined Soybean Oil. **Analytical Sciences**, Marigá, v. 22, p. 631, abr. 2006.
- MATUŁA, I.; DERCZ, G.; BARCZYK, J. Titanium/Zirconium functionally graded materials with porosity gradients for potential biomedical applications. **Materials Science and Technology**, Chorzów, v. 11, p. 972-977, nov. 2019.
- MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of Biolubricants from Vegetable Oils via Chemical Modification. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, Nova Scotia, v. 36, p. 1-12, abr. 2016.
- MENA-CERVANTES, V. Y.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R.; TISCAREÑO-FERRER, A. Development of a green one-step neutralization process for valorization of crude glycerol obtained from biodiesel. **Environmental Science and Pollution Research**, Cidade do México, v. 27, p. 28500-28509, ago. 2020.
- MENDONÇA, M. A.; BORGIO, L. A.; ARAÚJO, W. M. C.; NOVAES, M. R. C. G. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. **Comunicação em Ciências da Saúde**, Brasília, v. 19, p. 115- 112, jun. 2008.
- MENZRI, R.; GHIZELLAOUI, S.; TLILI, M. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: thiamine and pyridoxine. **Desalination**, Soliman, v. 404, p. 147-154, fev. 2017.
- MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. São Carlos, **Talanta**, v. 77, p. 593-605, dez. 2008.
- MOORE, Lucas; SANDERS, Laura. **Scale-inhibiting polymers and methods for preventing scale formation**. U.S. Patent Application n° 14/786,370, 3 mar. 2016.
- MOREIRA, J. D. B. D.; DE REZENDE, D. B.; PASA, V. M. D. Deoxygenation of Macauba acid oil over Co-based catalyst supported on activated biochar from Macauba endocarp: A potential and sustainable route for green diesel and biokerosene production. **Fuel**, Belo Horizonte, v. 269, p. 117253, jun. 2020.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant**, Peoria, v. 45, p. 229-266, mar. 2009.
- MPELWA, M.; TANG, Shan-Fa. State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. **Petroleum Science**, Geita, v. 16, p. 830-849, mar. 2019.
- NICOLAU, A.; SAMIOS, D.; PIATNICK, C. M. S.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; CHAGAS, A. L. On the Polymerisation of the Epoxidised Biodiesel: The Importance of the

Epoxy Rings Position, the Process and the Products. **European polymer journal**, Bento Gonçalves, v. 48, p. 1266-1278, jul. 2012.

NOMANBHAY, N.; ONG, M.Y.; CHEW, K.W.; SHOW, P.L.; LAM, M.K.; CHEN, W.H. Organic carbonate production utilizing crude glycerol derived as by-product of biodiesel production: a review. **Energies**, Tainan v. 13, p. 1483, mar. 2020.

OBIED, M.A.; ALKHALDI, M.H.; MUBARAK, T.A.; YAMI, I.S.; SAHMAN, F. **Polymer-based Scale Inhibitors for Seawater Injection Operations in High-Salinity Formation Water** Reservoirs. International Petroleum Exhibition and Conference 11., 2015, Abu Dhabi. Anais [Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference]. Abu Dhabi: UAE, 2015. Tema: E&P GEOSCIENCE: ADVANCES IN REGIONAL GEOLOGY AND BASIN STUDIES. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEADIP/proceedings/15ADIP/1-15ADIP/Abu%20Dhabi,%20UAE/180624>>. Acesso em: 18 jan. 2023.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMIREZ-LOPEZ, C.; BELSUÉ, M. A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical. **Organic Process Research & Development**, Madrid, v. 16, p. 389-399, jan. 2012.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, Kasugai, v. 27, p. 87-133, fev. 2002.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Glycerol carbonate synthesis from glycerol and dimethyl carbonate using trisodium phosphate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Penang, v. 68, p. 51-58, nov. 2016.

OKOYE, P. U.; LONGORIA, A.; SEBASTIAN, P. J.; WANG, S.; LI, S.; HAMEED, B. H. A review on recent trends in reactor systems and azeotrope separation strategies for catalytic conversion of biodiesel-derived glycerol. **Science of the Total Environment**, Morelos, v. 719, p. 134595, jun. 2020.

OLAJIRE, A. A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Ogbomoso, v. 135, p. 723-737, nov. 2015.

UNIVERSIDADE DA DAKOTA DO NORTE. Dakota: UDN, 2021. Disponível: <https://opengeology.org/Mineralogy/4-crystals-andcrystallization>. Acesso em: 18 dezembro 2022.

PADWA, A.; MURPHREE, S. S. Epoxides and aziridines-a mini review. **Arkivoc**, Atlanta, v. 3, p. 6, jul. 2006.

PANCHAL, B. M.; DESHMUKH, S. A.; PANCHAL, D. S.; SHARMA, M. R. Kinetics of the transesterification of non-edible Thevetia peruviana seed oil with dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Egyptian journal of petroleum**, Aurangabad, v. 26, n. 2, p. 363-370, jun. 2017.

PANCHAL, B. M.; DHOOT, S. B.; DESHMUKH, S. A.; SHARMA, M. R.; KACHOLE, M. S. Production of DMC-BioD from Pongamia pinnata seed oil using dimethyl carbonate. **Fuel**, Aurangabad, v. 109, p. 201-205, jul. 2013.

- PANCHAL, T. M.; PATEL, A.; CHAUHAN, D. D.; THOMAS, M.; PATEL, J. V. A. Methodological Review on BioLubricants from Vegetable Oil Based Resources. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Gujarat, v. 70, p. 65-70, abr. 2017.
- 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, mai. 2018.
- PARKER, R. E; ISAACS, N. S. Mechanisms of epoxide reactions. **Chemical reviews**, Southampton, v. 59, p. 737-799, ago. 1959.
- PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S.; AROCKIAM, L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. **Biomass and Bioenergy**, Tamil Nadu, v. 58, p. 58-66, nov. 2013.
- 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, mar. 2016.
- POCKER, Y.; RONALD, B. P.; ANDERSON, K. W. Epoxides in vicinal diol dehydration. 7. A mechanistic characterization of the spontaneous ring opening process of epoxides in aqueous solution: Kinetic and product studies. **Journal of the American Chemical Society**, Seattle, v. 110, p. 6492-6497, set. 1988.
- POPOV, K.; OSHCHEPKOV, M.; AFANAS'EVA, E.; KOLTINOVA, E.; DIKAREVA, Y.; RÖNKKÖMÄKI, H. A new insight into the mechanism of the scale inhibition: DLS study of gypsum nucleation in presence of phosphonates using nanosilver dispersion as an internal light scattering intensity reference. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Oulu, v. 560, p. 122-129, jan. 2019.
- RAMAN, A. A. A.; TAN, H. W.; BUTHIYAPPAN, A. Two-Step Purification of Glycerol as a Value Added by Product From the Biodiesel Production Process. **Frontiers in Chemistry**, Kuala Lumpur, v. 7, p. 1-9, nov. 2019.
- RATHORE, V.; TYAGI, S.; NEWALKAR, B.; BADONI, R. P. Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics study. **Fuel**, Greater Noida, v. 140, p. 597-608, jan. 2015.
- REGUERA, F. M.; ARAUJO, L. R. R. D.; PICARDO, M. C.; BELLO, F. D. O.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. D. A. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Materials Research**, Natal, v. 7, p. 343-348, jun. 2004.
- REIS, M. I. P. DA SILVA, F. C., ROMEIRO, G. A., ROCHA, A. A., FERREIRA, V. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 3, p. 2-13, abr. 2011.
- RIOS, Í. C.; CORDEIRO, J. P.; ARRUDA, T. B. M. G.; RODRIGUES, F. E. A.; UCHOA, A. F. J.; LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE JR, C. L.; RICARDO, N. M. P. S. Chemical modification of castor oil fatty acids (*Ricinus communis*) for biolubricant applications: An alternative for Brazil's green market. **Industrial crops and products**, Fortaleza, v. 145, p. 112000, mar. 2020.

ROLFE, A.; SAMARAKOON, T. B.; HANSON, P. R. Formal [4+ 3] epoxide cascade reaction via a complementary ambiphilic pairing strategy. **Organic letters**, Kansas, v. 12, p. 1216-1219, fev.2010.

ROSA, C. M. D.; MENGER, R. K.; GOMES, M. T.; OLIVEIRA, C. Comportamento de reagentes inibidores de incrustação aplicados na perfuração de poços de petróleo. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, p. 514-522, jun. 2015.

RUAN, G.; LIU, Y.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B.; ZHANG, P. Sodium chloride (halite) mineral scale threat assessment and scale inhibitor evaluation by two common jar test based methods. **Journal of Water Process Engineering**, Macau, v. 43, p. 102241, out. 2021.
SAHANI, S.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Critical review on production of glycerol carbonate from byproduct glycerol through transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Varanasi, v. 60, p. 67-88, dez. 2020.

SÁNCHEZ, D. B.; SALDARRIAGA, J. F.; CARO, S. Chemical and thermodynamic properties of palm oil-based materials and their impact on recycled binder blends. **Construction and Building Materials**, Bogotá, v. 348, p. 128490, set. 2022.

SCHNEIDER, C. Synthesis of 1, 2-difunctionalized fine chemicals through catalytic, enantioselective ring-opening reactions of epoxides. **Synthesis**, Leipzig, v. 2006, p. 3919-3944, set. 2006.

SENTHILMURUGAN, B.; RADHAKRISHNAN, J. S.; ARANA, V.; AL-FOUDARI, M. High Temperature Kinetic Scale Inhibitor for Flow Assurance Application. **International Journal of Petroleum Science and Technology**, Ahmadi, v. 13, p. 21-38, abr. 2019.

SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JONES JUNIOR, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 28, p. 103-110, fev. 2005.

SMITH, J. G. Synthetically useful reactions of epoxides. **Synthesis**, Massachusetts, v. 1984, p. 629-656, ago. 1984.

SUN, Z.; XU, L.; CHEN, Z.; WANG, Y.; TUSIIME, R.; CHENG, C.; ZHANG, H. Enhancing the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with thermoplastic polysulfone. **Polymers**, Shanghai, v. 11, n. 3, p. 461, mar. 2019.

SYAMSUDDIN, Y.; HAMEED, B. H. Synthesis of glycerol free-fatty acid methyl esters from Jatropha oil over Ca–La mixed-oxide catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Penang, v. 58, p. 181-188, jan. 2016.

SYAMSUDDIN, Y.; MURAT, M. N.; HAMEED, B. H. Transesterification of Jatropha oil with dimethyl carbonate to produce fatty acid methyl ester over reusable Ca–La–Al mixed-oxide catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 106, p. 1356-1361, 2015.

TAMOŠIŪNAS, A.; VALATKEVIČIUS, P.; GIMŽAUSKAITĖ, D.; JEGUIRIM, M.; MĖČIUS, V.; AIKAS, M. Energy recovery from waste glycerol by utilizing thermal water vapor plasma. **Environmental Science and Pollution Research**, Penang, v. 24, p. 10030-10040, dez. 2017

TANG, Y.; CHENG, Q.; CAO, H.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; LI, H. Coupling transesterifications for no-glycerol biodiesel production catalyzed by calcium oxide. **Comptes Rendus Chimie**, Xi'an Shaanxi, v. 18, p. 1328-1334, dez. 2015.

TENG, W. K.; NGOH, G. C.; YUSOFF, R.; AUROA, M. K. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. **Energy Conversion and Management**, Kuala Lumpur, v. 88, p. 484-497, dez. 2014.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**, Flórida, v. 87, p. 1051–1069, jul. 2015.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and sustainable energy reviews**, Uttarakhand, v. 62, p. 1063-1071, set. 2016.

VILOTIJEVIC, I.; JAMISON, T. F. Epoxide-opening cascades in the synthesis of polycyclic polyether natural products. **Angewandte Chemie International Edition**, Massachusetts, v. 48, p. 5250-5281, jul. 2009.

VIVEK, N.; SINDHU, R.; MADHAVAN, A.; ANJU, A. J.; CASTRO, E.; FARACO, V.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in the production of value added chemicals and lipids utilizing biodiesel industry generated crude glycerol as a substrate –Metabolic aspects, challenges and possibilities: An overview. **Bioresource Technology**, Kerala, v. 239, p. 507–517, set. 2017.

WANG, H.; LU, P. Liquid–Liquid Equilibria for the System Dimethyl Carbonate + Methanol + Glycerol in the Temperature Range of (303.15 to 333.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Wuhan, v.57, p. 582-589, set. 2012.

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, fev. 2019.

WU, Y.; SONG, X.; ZHANG, J.; LI, S.; YANG, X.; WANG, H.; LIJING, G.; JIN, Z.; XIAO, G. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and diethyl carbonate over CeO₂-CdO catalyst: the role of Ce⁴⁺ doped into CdO lattice. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Nanjing, v. 87, p. 131-139, jun. 2018.

XIE, G.; XIAO, Y.; BAI, Y.; LUO, Y.; WANG, R.; GU, S. Synthesis of alkyl polyamine with different functional groups and its montmorillonite swelling inhibition mechanism: Experiment and density functional theory simulation. **Applied Clay Science**, Chengdu, v. 230, p. 106715, nov. 2022.

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**, Hangzou, v. 243, p. 455-462, abr. 2019.

YANG, C.; ZHANG, F.; LEI, N.; YANG, M.; ZHAO, X.; WANG, A. Understanding the promotional effect of Au on Pt/WO₃ in hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol. **Chinese Journal of Catalysis**, Liaoning, v. 39, p. 1366-1372, ago. 2018.

YUAN, X.; DONG, S.; ZHENG, Q.; YANG, W.; HUANG, T. Novel and efficient curcumin based fluorescent polymer for scale and corrosion inhibition. **Chemical Engineering Journal**, Xi'na, v. 389, p. 124296, jun. 2020.

YUDIN, A. K. **Aziridines and epoxides in organic synthesis**. 1 ed. Weinheim: WILEY VCH, 2006.

ZHANG, B.; ZHANG, L.; LI, F.; HU, W.; HANNAM, P. M. Testing the formation of Ca-phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca-phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water. **Corrosion science**, Shanghai, v. 52, p. 3883-3890, dez. 2010.

ZHANG, C.; WU, D.; REN, H. Economical production of vitamin K₂ using crude glycerol from the by-product of biodiesel. **Scientific Reports**, JiNan, v. 10, p. 5959, abr. 2020.

ZHANG, H.; PING, L. X.; GANG, L. X.; YAN, T. P.; PING, L. X.; YANG, M. J.; TANG, Y. Biodegradable carboxymethyl inulin as a scale inhibitor for calcite crystal growth: Molecular level understanding. **Desalination**, QinHai, v. 381, p. 1-7, mar. 2016.

ZHANG, L.; SHENG, B.; XIN, Z.; LIU, Q.; SUN, S. Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. **Bioresource Technology**, Shanghai, v. 101, p. 8144-8150, nov. 2010.

ZHANG, T.; SHAHBAZ, K.; FARID, M. M. Glycerolysis of free fatty acid in vegetable oil deodorizer distillate catalyzed by phosphonium-based deep eutectic solvent. **Renewable Energy**, Auckland, v. 160, p. 363-373, jul. 2020.

ZHANG, Y. L.; ZHAO, C. X.; LIU, X. D.; LI, W.; WANG, J. L.; HU, Z. G. Application of poly (aspartic acid-citric acid) copolymer compound inhibitor as an effective and environmental agent against calcium phosphate in cooling water systems. **Journal of applied research and technology**, Baoding, v. 14, p. 425-433, dez. 2016.

ZHAO, J. L.; ZHANG, M. L.; ZHANG, Z. K.; MA, C.; CAO, Z. Y.; NI, S. F.; XU, Y. Polyaspartic acid-capped (4-[(2-aminoethyl) amino] - 4-oxobutanoic acid as an efficient and green gypsum scale inhibitor and its scale inhibition mechanism. **Desalination**, Kaifeng, v. 543, p. 116101, dez. 2022.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, Poznan, v. 78, p. 47-64, fev. 2003.