UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DANILO CÉSAR LEITE SILVA

PRODUÇÃO DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA LOIRA VIA CATÁLISE SÓLIDA, UTILIZANDO CATALISADOR GLICEROL-CARBONO-SULFONADO

Rio de Janeiro
2017

Danilo César Leite Silva

PRODUÇÃO DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA LOIRA VIA CATÁLISE SÓLIDA, UTILIZANDO CATALISADOR GLICEROL-CARBONO-SULFONADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientadores:

Eduardo Falabella, DSc.
Márcio Portilho, DSc.

Rio de Janeiro
2017

CIP - Catalogação na Publicação

S586p

Silva, Danilo César Leite
Produção de Triacetina a partir da glicerina loira via catálise sólida, utilizando catalisador glicerol-carbono-sulfonado / Danilo César Leite Silva. -- Rio de Janeiro, 2017.
125 f.

Orientador: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar.
Coorientador: Marcio de Figueiredo Portilho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Glicerina Loira. 2. Catalisador Carbono Sulfonado. 3. Aditivação do Biodiesel. 4. Catálise Sólida. 5. Biorrefinarias. I. Sousa-Aguiar, Eduardo Falabella, orient. II. Portilho, Marcio de Figueiredo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Danilo César Leite Silva

Produção de triacetina a partir da glicerina loira via catálise sólida, utilizando catalisador glicerol-carbono-sulfonado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc., EQ/UFRJ - Orientador

Marcio de Figueiredo Portilho, D.Sc.,Petrobras/CENPES - Orientador

Prof. Maria Letícia Murta Valle, D.Sc., EQ/UFRJ

Raquel Vieira Santana da Silva, D.Sc., IQ/UFRJ

Prof. Gilberto Alves Romeiro, D.Sc., UFF

Rio de Janeiro
2017

À minha esposa, Giselle.
Às minhas filhas, Laura e Luiza.
Aos meus pais, Antonio e Conceição.
Aos meus irmãos, Oséas e Jessé.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de viver e a força para realizar.

A minha esposa Giselle pelo apoio, companheirismo e por me fazer acreditar.

Aos meus pais, Antonio e Conceição, por tudo que fizeram para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, Oséas e Jessé, pela amizade.

Aos meus professores e orientadores Falabella e Márcio pela orientação, apoio, disponibilidade e amizade nesses anos. E, principalmente, por acreditarem nesse projeto.

Aos professores do Mestrado Profissional pelo empenho e dedicação, responsáveis diretos pelo sucesso deste curso.

A Petrobras. Em especial a equipe da Usina de Biodiesel de Montes Claros (UBMC), na pessoa do ex gerente setorial, Edson Eustáquio, pela ajuda fundamental na realização deste trabalho.

Aos colegas do Mestrado Profissional pelo companheirismo.

A todos que contribuíram de alguma forma para que esse projeto fosse alcançado.

RESUMO

SILVA, Danilo César Leite. **Produção de triacetina a partir da glicerina loira via catálise sólida, utilizando catalisador glicerol-carbono-sulfonado**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

A expansão da indústria do biodiesel a partir da década passada revolucionou o mercado do glicerol. A produção de glicerina loira, colateral ao biodiesel, em um curto espaço de tempo alcançou uma magnitude muito superior àquela demandada por suas aplicações tradicionais. O aumento no portfólio da indústria gliceroquímica se tornou a alternativa mais plausível para equilibrar oferta e demanda, mobilizando a academia e indústria na proposição de rotas para aproveitamento e agregação de valor a este coproduto. Neste sentido, o presente trabalho propõe uma rota integrada para produção de triacetina a partir da glicerina loira. A triacetina, possui um maior valor agregado e pode ser utilizada como aditivo para o próprio biodiesel, reduzindo a necessidade de se desenvolver outros nichos de mercado. A aditivação do biodiesel melhora seus parâmetros de escoamento, fato que permite o uso progressivo de matérias graxas menos nobres, reduzindo o impacto do preço da matéria-prima na estrutura de custos dessa indústria. A rota proposta teve como núcleo a catálise em fase sólida, mediada por catalisador carbono sulfonado, de natureza ácida, preparado em etapa preliminar. O preparo se baseia na carbonização parcial e sulfonação da própria glicerina loira por ácido sulfúrico. A preparação do catalisador foi conduzida sob diversas temperaturas de carbonização, sendo 220 °C o valor onde se obteve a melhor relação entre rendimento mássico e densidade de sítios ácidos. A síntese de triacetina, uma esterificação seriada do glicerol por ácido acético, foi conduzida inicialmente em caráter investigativo, variando-se as condições reacionais e o tipo de catalisador, obtendo-se as acetinas nos mais variados graus de conversão. Foi utilizado o planejamento saturado de Plackett-Burman na seleção do catalisador e dos parâmetros reacionais que mais impactaram na conversão e seletividade à triacetina, apontando o excesso de ácido acético e o catalisador CAT-220, como os fatores preponderantes. O refinamento dessa pesquisa exploratória foi realizado experimentando-se diversas razões de CAT-220 e ácido acético, obtendo-se valores ótimos de produção. A triacetina produzida no escopo otimizado foi utilizada na aditivação, em diversas concentrações de amostras de biodiesel, avaliando-se a redução dos parâmetros

de escoamento e interferência em outros não correlatos. A aditivação até 1% apresentou redução em 60% do valor de Ponto de Entupimento de Filtro a Frio sem, no entanto, impactar negativamente os outros parâmetros.

Palavras-chave: Triacetina, glicerina loira, catálise sólida, glicerol-carbono-sulfonado, biodiesel, Plackett-Burman.

ABSTRACT

SILVA, Danilo César Leite. **Production of triacetin from crude glycerol by solid catalysis route, using glycerol-carbon-sulfonated catalyst**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The introduction and expansion of the biodiesel industry during the past decade has revolutionized the glycerol market. The crude glycerol production, biodiesel byproduct, in a short time reached a magnitude far greater than that demanded by its traditional applications. The increase in the glycerochemical industry portfolio has become the most plausible alternative to balance supply and demand, mobilizing academy and industry in proposing routes for use and value added to this byproduct. This work proposes an integrated and technological route to triacetin production based on crude glycerin. Triacetin, besides having a higher added value, can be used as additive for biodiesel itself, reducing the need to develop other markets. The additivation of biodiesel enchances its flow parameters, which allows the increasing use of less noble greases, like beef tallow, reducing the impact of its price on the biodiesel cost structure. The proposed route was based on solid phase catalysis using a carbon-sulfonated catalyst of acid nature, prepared in the preliminary stage. The preparation is based on the partial carbonization and sulphonation of the same type of glycerin by sulfuric acid. The catalyst preparation was conducted under different carbonization temperatures, being 220 °C the value where the best ratio between mass yield and density of acid sites was obtained. The synthesis of triacetin, a serial esterification of glycerol by acetic acid, was conducted initially in investigative mode, varying the reaction conditions and the type of catalyst, obtaining acetins in the most varied yields and triacetin selectivity. Plackett-Burman's saturated planning was used to choose the catalyst and the reaction parameters that most affected the conversion and selectivity to triacetin, indicating the excess of acetic acid and the catalyst CAT-220, as the preponderant factors. The refinement of this exploratory research was performed by experimenting with several ratios for CAT-220 and acetic acid, obtaining optimal production values. The triacetin produced in the optimized scope was used in the additivation, under various concentrations, of biodiesel samples, evaluating the reduction of flow parameters and interference in other non-correlates. The

additivation up to 1.0% showed a reduction of 60% of the Could Filter Plugging Point value without, however, negatively impacting the other parameters.

Keywords: Triacetin, crude glycerin, solid catalysis, glycerol-carbon-sulfonated, biodiesel, Plackett-Burman.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – *Timeline* do desenvolvimento tecnológico e de mercado do glicerol. Adaptado das fontes citadas neste tópico. 28

Figura 2 – Rotas de produção do glicerol coproduto. Adaptado e compilado da literatura. ..29

Figura 3 – Rotas de produção direta do glicerol. Adaptado e compilado da literatura. 30

Figura 4 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisada por ácidos. Adaptado de (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998). 34

Figura 5 – Transesterificação catalisada por bases. Adaptado de (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998). 35

Figura 6 – Generalização do processo de transesterificação alcalina utilizando metanol. 38

Figura 7 – Etapas de condicionamento e purificação da glicerina bruta. 41

Figura 8 – Evolução dos portfólios de aplicações nos anos de 2010 e 2015. 45

Figura 9 – Projeção da produção de glicerina lastreada à de biodiesel. Adaptado de OECD-FAO (2014). 46

Figura 10 – Alguns produtos da Gliceroquímica. Adaptado de Umpierre e Machado (2013).47

Figura 11 – Estratégia piramidal de valoração da glicerina loira. 48

Figura 12 – Evolução do número de publicações sobre o glicerol ao longo do tempo. 51

Figura 13 – Evolução do número de patentes sobre o glicerol ao longo do tempo. 51

Figura 14 – Simplificação da acetalização glicerol/benzaldeído e seu dois anéis acetais. Adaptado de (DEUTSCH, MARTIN e LIESKE, 2007) 53

Figura 15 – Simplificação da cetalização glicerol/acetona (*solketal*). Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). 54

Figura 16 – Produção de monoglicerídeos. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). 54

Figura 17 – Eterificação do glicerol com etanol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009) 55

Figura 18 – Produção do monoéter 1-alquil-glicerol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). 56

Figura 19 – Produção da triacetina. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). 56

Figura 20 – Produção da epicloridrina. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). ...57

Figura 21 – Carbonato de glicerina via carbonil-di-imidazol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). 57

Figura 22 – Processo clássico de obtenção de Triacetina. Na figura, as diversas correntes do processo têm suas vazões correlacionadas com a vazão mássica m de entrada do glicerol. Adaptado da patente US4381407A. 63

Figura 23 – Diâmetro crítico das moléculas de glicerina e acetinas em relação às dimensões de poro dos diversos catalisadores. Adaptado de (KONWAR, MAÄKI-ARVELA, *et al.*, 2015).....65

Figura 24 – Exemplo de matriz saturada de Plackett-Burman. Elaboração própria;.....72

Figura 25 – Fluxograma geral dos macroprocessos envolvidos na etapa de desenvolvimento e experimentação.....74

Figura 26 – Representação do processo de condicionamento da glicerina loira. 78

Figura 27 – Representação das etapas do processo de preparo dos catalisadores. 80

Figura 28 – Representação do processo de acabamento dos catalisadores. Elaboração própria 81

Figura 29 – Representação da Metodologia e Aparato para determinação da acidez dos catalisadores por potenciometria. 83

Figura 30 – Fluxograma e Aparato rotaevaporador para produção de acetinas.....84

Figura 31 – Fluxograma geral de produção de acetinas e monitoramento analítico. 89

Figura 32 – Detalhes do arranjo de cromatografia em fase gasosa utilizada. 93

Figura 33 – Desenvolvimento de método complementar para identificar e quantificar acetinas. 95

Figura 34 – Cromatograma de um padrão com concentrações conhecidas das acetinas. Identificação dos picos e criação dos pontos de calibração. 97

Figura 35 – Representação do processo de aditivação e avaliação de impacto.....102

Figura 36 – Representação do aparato para determinação do parâmetro CFPP. 104

Figura 37 – Catalisadores produzidos. Fonte: Autor. 105

Figura 38 – Rendimento mássico de catalisador *versus* temperatura de carbonização na perspectiva da glicerina loira e seu teor de glicerol. Fonte: Autor. 106

Figura 39 – Evolução da acidez do catalisador com a temperatura e zona de desativação térmica. Fonte: Autor. 108

Figura 40 – Diagrama de Pareto mostrando o impacto dos parâmetros sobre a conversão. Fonte: Autor.....110

Figura 41 – Diagrama de Pareto mostrando o impacto dos parâmetros sobre a conversão. Fonte: Autor.....111

Figura 42 – *Report* da integração do cromatograma da amostra do Ensaio 8 . Fonte: Autor. 114

Figura 43 – Impacto do ciclo de reuso do CAT-220 na conversão e seletividade. Fonte: Autor. 116

Figura 44 – Impacto do tratamento no desempenho de reuso do catalisador. Fonte: Autor. 117

Figura 44 – Impacto do tratamento no desempenho de reuso do catalisador. Fonte: Autor. 117

Figura 46 – Mecanismo proposto para a reação de síntese da triacetina. Fonte: Autor. 119

Figura 47 – Redução no CFPP em função da aditivação por triacetina. Fonte: Autor.....121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais classes comerciais de glicerina conforme pureza e aplicações. 31

Tabela 2 – Características dos tipos de glicerina produzidos por transesterificação alcalina. 40

Tabela 3 – Reaçãoes parciais de formação das acetinas e seus parâmetros cinéticos. 62

Tabela 4 – Efeito dos tipos de catalisadores na seletividade das acetinas. Cenário de conversão completa. 66

Tabela 5 – Acidez e área superficial de catalisadores sulfonados. Compilado da literatura...69

Tabela 6 – Materiais envolvidos na síntese do catalisador e triacetina 75

Tabela 7 – Equipamentos utilizados nas diversas etapas do trabalho. 76

Tabela 8 – Características da glicerina loira a ser utilizada.....77

Tabela 9 – Passo-a-passo de execução dos procedimentos de preparo do catalisador. 79

Tabela 10 – Parâmetros reacionais com respectivos níveis de influência mínimo, médio e máximo. 85

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas dos componentes do meio reacional.....85

Tabela 12 – Matriz de planejamento. Definição dos níveis de influência. 90

Tabela 13 – Matriz saturada de Plackett-Burman. 91

Tabela 14 – Matriz de Experimentação baseado na Tabelas 12 e 13. 91

Tabela 15 – Padrões com teores conhecidos de acetina utilizados na criação do método. ...96

Tabela 16 – Parâmetros analíticos de amostra de B100 utilizada no experimento de aditivação. 100

Tabela 17 – Quadro de aditivação do B100 por Triacetina.....101

Tabela 18 – Características da glicerina loira condicionada (GLC).....105

Tabela 19 – Relação mássica e de rendimento de catalisador. 106

Tabela 20 – Investigação da acidez dos catalisadores produzidos. 107

Tabela 21 – Resultados para Conversão e Seletividade à Triacetina nos experimentos preliminares. 109

Tabela 22 – Parâmetros otimizados para produção de triacetina.....112

Tabela 23 – Efeito da razão do catalisador e do excesso de ácido acético na conversão e seletividade à triacetina. 113

Tabela 24 – Parâmetros otimizados para garantia de desempenho cinético. 113

Tabela 25 – Parâmetros e composições do produto em cada batelada.....115

Tabela 26 – Efeito do reuso cíclico do catalisador nos parâmetros reacionais. 115

Tabela 27 – Efeito do reuso cíclico do catalisador nos parâmetros reacionais. Com tratamento do catalisador entre ciclos. 116

Tabela 28 – Resultado da aditivação do B100 com triacetina. Ensaios impactados. 120

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

GC – SO_3H	Catalisador Glicerol-Carbono Sulfonado
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
OECD	*Organisation de Coopération et de Développement Économiques*
FAO	*Food and Agriculture Organization*
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
IEA	*International Agency of Energy*
OGR	Óleos e Gorduras Residuais
CFPP	*Cold Filter Plugging Point*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
EC	*European Community*
USP	*United States Pharmacopeia*
FCC	*U. S. Food Chemicals Codex*
US$	*U. S. Dollar* (Dólar Americano)
CSTR	*Continuous Stirred Tank Reactor*
MONG	*Matter Organic Non Glycerol*
EPA	*U. S. Environmental Protection Agency*
IDA	Ingestão Diária Aceitável
FDA	*U. S. Food & Drug Administration*
CFR	*Code of Federal Regulations (U. S.)*
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NOAEL	*No Observed Adverse Effect Level*
ABIQUIM	Associação Brasileira da indústria Química
CAPEX	*Capital Expenditure*
CDI	Carbonil-di-imidazol
OPEX	*Operational Expenditure*
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
DFT	*Density Functional Theory*
IR-FT	*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*
XRD	*X-Ray Diffraction*
SEM	*Scanning Electron Microscopy*

XPS	*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
AcOH	Ácido Acético
GC – FID	*Gas Chromatography – Flame Ionization Detector*
MSTFA	n-metil-n-trimetilsilil trifluoroacetamida
IAT	Índice de Acidez Total
GliOH	Glicerol
GL	Glicerol Livre
MAc	Monoacetina
DAc	Diacetina
TAc	Triacetina
B100	Definição da ANP para Biodiesel puro comercializado para distribuidoras
TA	Triacetina produzida
TP	Triacetina pura (grau FCC)
GLC	Glicerina Loira Condicionada
VISCC	Viscosidade Cinemática a 40 °C
S	Enxofre
MG	Monoglicerídeo
DG	Diglicerídeo
TG	Triglicerídeo
GT	Glicerol Total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS 22
2.1. Justificativas 22
2.2. Objetivos 23
2.3. Objetivos Específicos 23
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 24
3.1. Preliminares 24
3.2. Processos de produção e Purificação da Glicerina – Visão Geral 29
3.3. Processos de produção da Glicerina - Transesterificação 32
3.4. Aspectos Mercadológicos da Glicerina 41
3.5. Glicerina como matéria-prima – Artigos Científicos e Patentes 50
3.6. Gliceroquímica 52
3.6.1. Aspectos Gerais 52
3.6.2. Transformação da Glicerina por reações de Funcionalização 52
3.6.3. Transformação da Glicerina por reações com Ácidos Fortes 57
3.6.4. Transformação da Glicerina por reações de Carbonatação 57
3.7. Viabilidade Técnico-Econômica 58
3.8. Triacetina a partir da Glicerina – Uma escolha sustentável 60
3.9. Produção de Triacetina a partir da Glicerina – Estado da Arte 61
3.10. Catalisadores Sólidos – Funcionalização à Triacetina 64
3.10.1. Aspectos Gerais 64
3.10.2. Catalisador Glicerol-Carbono-Sulfonado (GC – SO_3H) 66
3.10.3. Caracterização dos catalisadores Carbono-sulfonados 68
3.10.4. Caracterização do catalisador GC – SO_3H 70
3.11. Planejamento Experimental 70
4. MATERIAIS E MÉTODOS 73
4.1. Preliminares 73
4.2. Condicionamento e Caracterização da Glicerina Loira 76
4.3. Preparo do Catalisador de Trabalho (GC – SO_3H) 78
4.4. Caracterização dos Catalisadores 82

4.4.1. Determinação de acidez 82
4.5. Execução Experimental – Produção da triacetina e Avaliação Cinética 84
4.5.1. Preliminares 84
4.5.2. Procedimento de Síntese 86
4.5.3. Etapa Preliminar – Planejamento Experimental 90
4.5.4. Etapa Final – Produção otimizada de triacetina 91
4.5.5. Ciclos de Reutilização 92
4.6. Caracterização dos Produtos Obtidos 92
4.6.1. Estrutura Analítica – Desenvolvimento de Método Cromatográfico 92
4.6.2. Monitoramento Analítico da Síntese de acetinas 98
4.7. Avaliação da Triacetina Produzida – Aplicação na Aditivação de B100 99
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 105
5.1. Condicionamento da Glicerina Loira 105
5.2. Preparação do Catalisador GC – SO_3H 105
5.3. Caracterização dos Catalisadores 107
5.3.1. Determinação de acidez 107
5.4. Produção da Triacetina – Avaliação Catalítica e Cinética 109
5.4.1. Experimentos Preliminares e Planejamento Experimental 109
5.4.2. Otimização dos Parâmetros Reacionais 112
5.4.3. Produção Otimizada de Triacetina 114
5.4.4. Resultados dos Experimentos de Reuso do Catalisador 115
5.5. Modelo Cinético da Produção de Triacetina via GC – SO_3H 118
5.6. Aplicação na Aditivação de B100 120
CONCLUSÕES E SUGESTÕES 122
5.7. Conclusões 122
5.8. Aspirações Futuras 123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 124
APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO CG – FID PARA ACETINAS 130
APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO DO B100 UTILIZADO 133
ANEXO A – CERTIFICADOS DE ENSAIO DE TRIACETINA COMERCIAIS 134

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é fundamentalmente fóssil, tendo como principal ator o petróleo, fomentando a produção de derivados energéticos (combustíveis) e também não-energéticos (indústria petroquímica). Com as perspectivas de redução nas reservas lábeis de petróleo, há uma tendência em longo prazo de aumento do seu preço diante de custos maiores de exploração. Do ponto de vista ambiental, dos impactos antropogênicos causados nos últimos séculos, aqueles advindos do petróleo foram os que mais afetaram o meio ambiente. A queima de seus derivados lança poluentes na atmosfera, impactando diretamente o clima global, principalmente, o CO_2 emitido que, sem a taxa de absorção compatível, desequilibra seu ciclo, concentrando-se na atmosfera, causando o efeito estufa (WIEDENHOFERA, LENZENB e STEINBERGERC, 2013).

Uma medida utilizada na redução dos impactos causados pelo uso da energia da queima foi o incentivo ao desenvolvimento dos combustíveis renováveis, como alternativa àqueles de origem fóssil. Hoje, biocombustíveis com função análoga à gasolina e ao diesel, tais como etanol e biodiesel, respectivamente, são uma realidade no Brasil e no mundo.

O biodiesel surgiu como alternativa viável na substituição e, principalmente, complementação ao diesel fóssil, adicionando renovabilidade e sustentabilidade à cadeia de combustíveis para transporte. No Brasil, o principal modal de produção de biodiesel se baseia na transesterificação de materiais graxos de origem vegetal e animal (óleos e gorduras) por monoálcoois (metanol principalmente) via catálise homogênea básica. A preferência por tal modal advém da menor complexidade na obtenção de compostos estruturalmente semelhantes ao diesel fóssil, e ser uma técnica amplamente conhecida, tanto que do ponto de vista normativo, a agência reguladora brasileira reconhece como biodiesel apenas aqueles combustíveis compostos por alquil ésteres de ácidos carboxílicos obtidos por transesterificação ou esterificação de matérias graxas, definido na Resolução ANP nº 14 de 11.05.2012 e mantida na resolução atual nº 30 de 23.06.2016 (ANP, 2016).

Os óleos e gorduras podem ser em geral caracterizados como misturas entre diferentes tipos de triglicerídeos, moléculas obtidas naturalmente por processos biológicos de construção de reserva e proteção, através da esterificação de três moléculas de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) em uma molécula de glicerol (1, 2, 3-propanotriol), sendo por isso os organismos vivos as principais fontes dessa matéria-

prima. O glicerol é o elo comum entre todos os triglicerídeos, sendo os ácidos graxos estruturalmente ligados, os responsáveis pelas diferenças das propriedades macroscópicas entre cada tipo de óleo e gordura (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2010).

O processo de transesterificação atua substituindo o tri-álcool, glicerol, por três moléculas de um mono-álcool, novamente esterificadas em cada molécula de ácido graxo. Em suma, ocorre a transformação de um triéster em três monoésteres; metil-ésteres, quando o álcool substituinte é o metanol (mais usual) e etil-ésteres quando o álcool substituinte é o etanol. Biodiesel é o termo comercialmente difundido que nomeia essa mistura formada de alquil-ésteres de ácidos graxos. Como consequência do intercâmbio entre os álcoois, ocorre a liberação do glicerol, um coproduto intrínseco ao processo de transesterificação.

As políticas de incentivo à produção e uso do biodiesel em alguns países, inclusive sob a forma de lei, como no Brasil, em que um dispositivo normativo introduziu no ano de 2005 o biodiesel na matriz energética brasileira através da Lei nº 11.097 de 13.01.2005 (ANP, 2005), impuseram uma forte demanda pelo biocombustível. No ano de 2008, com o parque industrial de produção de biodiesel em fase inicial de produção, a ANP começou a regulamentar crescentes níveis de mistura biodiesel/diesel fóssil a partir da Resolução nº 7 da ANP de 19.03.2008 (ANP, 2008) de forma a criar demanda para a cadeia, obedecendo porém os requisitos técnicos relativos à mistura. Mesmo com a recente baixa no preço de petróleo e alavancagem da produção de novas reservas fósseis, como o pré-sal, os cenários de demanda e produção do biodiesel apontam para crescimento ou no mínimo estabilidade (OECD-FAO, 2014).

As perspectivas de crescimento no Brasil se fortaleceram após a então Presidente da República, Dilma Roussef, sancionar a Lei 13.263, de 23.03.2016, que regulamenta um cronograma de aceleração no incremento na proporção de biodiesel na mistura, saindo dos até então 7% em 23 de março de 2016 para 8% e avançando 1% ao ano até chegar em 10% em 2019. O texto dessa lei detém ainda alguns dispositivos que desburocratizam a elevação do percentual na mistura transferindo, sob caráter autorizativo, a elevação em até 15% mediante testes em motores e aprovação pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e reservando ao Poder Executivo flexibilidade para aumentar em até 27,5% satisfeitos os requisitos técnicos para a mistura. Essa lei ainda fornece subsídio legal para extrapolar os limites de mistura definidos por lei em aplicações não rodoviárias.

Apesar de todos os incentivos, a indústria do biodiesel está exposta a grandes desafios. De fato, o biodiesel apresenta um custo de produção superior ao diesel fóssil, sendo insolvente no cenário econômico atual, não fossem os incentivos fiscais. O preço da matéria-prima é o fator que mais pressiona a estrutura de custos do biodiesel, perfazendo valores acima de 75% do custo final de produção, dependendo do tipo e situação de mercado da matéria-prima (IEA, 2011). Essa forte dependência imputa ao mercado do biodiesel a volatilidade típica das *commodities* agrícolas. Os menores custos são alcançados quando se utilizam materiais graxos residuais, como o sebo bovino, um subproduto de frigoríficos. Esses materiais, no entanto, podem impactar negativamente algumas propriedades físico-químicas do produto final, restringindo o uso na composição de *blends* com materiais graxos mais nobres como o óleo de soja, o principal vetor brasileiro de produção do biodiesel.

A baixa complexidade da tecnologia de processo e os incentivos à produção alavancaram em curto espaço de tempo a indústria do biodiesel. Acompanhando essa produção, o glicerol passou a ser produzido nas magnitudes direcionadas pelo mercado de combustíveis, porém com um mercado praticamente inelástico e aplicações com demanda relativamente bem mais baixa (cosmética, farmacêutica, alimentícia e de resinas) (PAGLIARO, 2013). Essa diferença entre as magnitudes de consumo e produção, antes mesmo da indústria do biodiesel se desenvolver, já se pautava como um desafio inerente ao negócio. A solução para a grande oferta de glicerina está ligada à sua utilização como matéria-prima em vários outros segmentos da indústria química, de forma a equiparar demanda e produção. A flexibilidade do glicerol como *building block*, conferida pela sua conformação química peculiar com três carbonos e três hidroxilas, abre um leque de aplicações na indústria de transformação conhecida como gliceroquímica. Historicamente, o uso do glicerol se limitava a aplicações de maior valor agregado, uma vez que o mercado tinha como diretor o consumo (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). O aumento da oferta fomenta atualmente os esforços para se abrir o leque de aplicações da gliceroquímica.

A indústria química evoluiu conceitualmente no que tange aos requisitos para seleção de matérias-primas. Sendo uma indústria altamente flexível, ela pode se adaptar a novas fontes desde que as mesmas atendam aos seguintes requisitos:

- Disponibilidade (quantidade e regularidade de fornecimento);
- Custo aceitável de aquisição e processamento;

– Viabilidade logística (transporte e estocagem custeáveis);
– Qualidade compatível (ou obtenível) com a exigida pelos processos aos quais será submetida.

É parte das exigências para adoção de novas matérias-primas que os processos sejam de pleno domínio ou que esteja em consolidação, e neste caso que o risco apresente alguma compensação. Por força da crescente pressão do mercado por produtos e sistemas produtivos sustentáveis, é desejável ainda que essa matéria-prima possua características em consonância com os princípios da química verde como ser renovável, apresentar balanço energético positivo ao processamento, possibilitar integração a rotas verdes de produção como as indústrias de biocombustíveis e biorrefinarias (LAÍNEZB, PUIGJANERB e REKLAITISA, 2009).

O glicerol contido na glicerina oriunda dos processos de produção de biodiesel, abrange diversas características que tornam-na uma matéria-prima alinhada com as expectativas de mercado. Apresentando um forte potencial de transformação química, o glicerol atualmente vislumbra características econômicas favoráveis propiciadas pelo grande volume disponibilizado ao mercado pelo vetor glicerina loira. O principal desafio a ser transposto é a compatibilização do custo de tratamento e transformação ao valor do produto transformado. Essas características mercadológicas favoráveis impulsionam o mercado

Uma vertente de utilização da glicerina loira, é integrá-la na própria cadeia de produção do biodiesel, seja em processos mais sofisticados, como gaseificação e síntese de metanol, seja na produção de aditivos para melhorar as propriedades do combustível final. Essa abordagem aumenta a sustentabilidade do negócio, através da geração interna de valor, fruto do aproveitamento de um coproduto de baixo valor agregado no próprio negócio (Economia Circular). Outro aspecto importante dessa estratégia é a manutenção do foco no *core business*, reduzindo as incursões em outros nichos de mercado como de cosméticos e farmacêutica, fator importante para indústrias verticalizadas.

O presente trabalho tem como base a utilização da glicerina oriunda da indústria do biodiesel como matéria-prima para produção da triacetina, uma substância que pode ser utilizada como aditivo para melhoria de propriedades de escoamento do próprio biodiesel, principalmente, o ponto de entupimento de filtro a frio, possibilitando o aumento na participação de matérias graxas saturadas, cujo principal representante é o sebo bovino, na matriz de matérias primas para o biodiesel.

Essa integração pelo lado dos produtos, além de agregar valor à glicerina, adiciona maior sustentabilidade à indústria e se apresenta como uma alternativa para indústrias verticalizadas, reduzindo a dependência da soja e a necessidade de se estruturar para alcançar mercado fora do nicho principal.

Buscando sempre o alinhamento aos princípios da química verde, utilizou-se a catálise sólida como modal de produção da triacetina, tendo como núcleo um catalisador carbono-sulfonado produzido no âmbito do presente trabalho. Foi utilizado como substrato orgânico para carbonização e sulfonação a própria glicerina loira, integrando mais ainda os processos.

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

2.1. JUSTIFICATIVAS

O presente trabalho se justifica por buscar uma solução tecnológica, implementável em plantas tradicionais de produção de biodiesel, para agregar valor à glicerina loira, coproduto oriundo desse processo. Neste sentido, foi proposta uma rota baseada em catálise sólida para a produção de triacetina, substância obtida por processos de funcionalização do glicerol que, no presente trabalho, recebe uma abordagem mais sustentável. A escolha da triacetina seguiu critérios mercadológicos. Sendo um produto com maior valor agregado que a glicerina, pode ser utilizada, para aumentar o portifólio da indústria ou, em caso de empresas com políticas de mercado mais ortodoxas, no próprio produto final como aditivo. Esse último modal, tem como vantagem a redução dos parâmetros de escoamento do biodiesel, possibilitando o incremento de materiais graxos menos nobres como sebo bovino e OGR (óleos e gorduras residuais) reduzindo o impacto do preço da matéria-prima na estrutura de custos do setor.

Do ponto de vista acadêmico, o presente trabalho se justifica por aplicar o método científico no desenvolvimento da rota de produção da triacetina, partindo desde o preparo do catalisador, sua caracterização, a produção da triacetina, a avaliação cinética da síntese até a determinação do desempenho do aditivo, consituindo um repositório consistente dos conhecimentos adquiridos nas áreas temáticas de catálise sólida e biocombustíveis para o desenvolvimento desta e de outras aplicações correlatas.

O potencial integrador auferido pela glicerina loira no setor de biodiesel, é bem aproveitado no trabalho. Além de assumir o papel de matéria-prima na produção de triacetina, ela também é o substrato utilizado na produção do catalisador GC – SO_3H, um substituto *eco-friendly* do ácido sulfúrico utilizado na esterificação catalítica homogênea. e como matéria-prima na síntese de triacetina, mediado pelo catalisador produzido, há um incremento em todas as dimensões de sustentabilidade da indústria. Essa integração da indústria de biodiesel através dos seus produtos torna-a mais próxima ao conceito de biorrefinaria integrada, mais alinhada aos princípios da Química Verde e mais lucrativa pelo uso da glicerina loira como geradora interna de valor.

2.2. OBJETIVOS

Desenvolver um catalisador sólido de característica ácida eficiente na mediação da esterificação total do glicerol por ácido acético. Produzir um *pool* de acetinas rico em triacetina e com desempenho adequado para a melhoria dos parâmetros de escoamento do biodiesel sem, no entanto, introduzir alterações indesejáveis em outros parâmetros.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

– Desenvolver uma rota de produção e preparar o catalisador sólido carbono-sulfonado, de característica ácida, utilizando glicerina loira como substrato;

– Caracterizar em termos de acidez e funcionalidade o catalisador desenvolvido;

– Desenvolver uma rota para produção de triacetina assistida pelo catalisador GC – SO_3H, utilizando como matéria-prima a glicerina loira;

– Caracterizar os produtos obtidos na síntese e avaliar o desempenho do catalisador na conversão do glicerol em acetinas e na seletividade à triacetina;

– Aditivar amostras de biodiesel com a triacetina produzida e avaliar o impacto em seus parâmetros de especificação.

– Aplicação da triacetina na redução do CFPP de amostras de biodiesel.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. PRELIMINARES

Glicerol é o termo da nomenclatura usual que nomeia aquele composto definido pela IUPAC como 1,2,3-propanotriol. Entre outros termos correlatos como trihidroxipropano, glicil álcool, gliceril e gliceritol, o termo glicerina é o mais utilizado na nomeação de formas comerciais disponíveis do glicerol em seus diferentes graus de pureza.

O glicerol historicamente teve sua produção associada a processos de hidrólise de triglicerídeos, repositórios de origem biológica que compõem os óleos e gorduras. Sua descoberta e desenvolvimento produtivo se deu no âmbito do desenvolvimento da indústria do sabão. Desde a antiguidade o sabão está presente nos hábitos de higiene e limpeza da sociedade, sendo obtido durante vários séculos de maneira rudimentar pela mistura de gorduras e cinzas (contendo potassa – hidróxido de potássio). A partir do século XVI, com o desenvolvimento das manufaturas na Inglaterra, a produção de sabão ganhou contornos mais tecnológicos, porém, o próprio conceito de manufatura impedia o aumento *per capita* de produção. Ao final do século XVIII existiam centenas de saboarias em Bristol e Londres, polos manufatureiros à época, porém cada uma delas apresentava uma produção muito pequena (média de 16 toneladas). Foi com a Primeira Revolução Industrial tocada pela máquina a vapor e a indústria têxtil que a demanda por sabões aumentou. Utilizados na preparação da matéria-prima para as tecelagens (lã, algodão e linho) e limpeza dos produtos finais (fios e tecidos), tornou-se fundamental o desenvolvimento de processos de produção de sabão em escala compatível à demanda (RUSSELL, WILMOT, *et al.*, 2000).

O envolvimento de diversos pesquisadores nos processos de produção de sabão desencadeou uma série de eventos que, no final, tornaram o glicerol, um subproduto relegado há séculos, em uma nova fonte de recursos dessa cadeia produtiva. O primeiro evento se deu com a sua descoberta pelo químico sueco K. W. Scheele, em 1779[1]; em seus experimentos com a hidrólise de óleos, ele destilou a fase líquida resultante da reação entre azeite de oliva e água em presença de monóxido de chumbo, obtendo uma substância viscosa, incolor e inodora de sabor adocicado. Ao repetir essa experiência

[1] A publicação do seu experimento se deu em 1783 na *Transactions of the Royal Academy of Sweden*.

trocando o tipo de óleo utilizado, ele notou que sempre se obtinha o mesmo líquido na mesma proporção, fatos que o levaram a descrevê-la como sendo o "doce princípio das gorduras", formalmente nomeada alguns anos mais tarde, em 1811 pelo francês M. E. Chevreul, como glicerina, do grego *glykys*, doce. Essa substância durante muitos anos foi descartada junto ao resíduo das saboarias nos leitos dos rios britânicos. Com base nos registros dos impostos pagos sobre a produção das saboarias (MITCHELL, 1988), estima-se que entre 1713 e 1752, foram despejadas aproximadamente 250 mil toneladas de glicerina no meio ambiente.

Desde sua identificação a glicerina despertou interesse em se encontrarem formas de utilização. Pesquisadores em diversos países da Europa se voltavam para pesquisas envolvendo o glicerol. Chevreul obteve a primeira patente em 1823 de um processo de produção de ácidos graxos a partir de gorduras tratadas com álcalis com recuperação da glicerina liberada, segregando-a do resíduo. Mas foi o químico italiano Ascanio Sobrero em suas pesquisas envolvendo reações com o glicerol que, em 1846, disparou o evento decisivo para alavancar o seu uso. Ao tratar a glicerina com ácido nítrico, ele obteve um líquido oleoso, volátil e altamente explosivo, de difícil manuseio (alta sensibilidade), nomeando-a de nitroglicerina.

O inventor sueco Alfred Nobel acreditou no potencial da nitroglicerina, empregando-a na construção civil como explosivo para demolição. No entanto diversos acidentes fizeram com que Nobel buscasse composições e estratégias para torna-la mais segura. Após duas décadas de pesquisa em 1866 ele obteve um explosivo estável ao manuseio e transporte; misturando a nitroglicerina com um adsorvente (terra de diatomáceas) ele reduziu drasticamente sua sensibilidade a impactos e choques não intencionais. Essas novas características demandavam um arranjo especial com um iniciador e uma cápsula. A esse novo sistema ele deu o nome de dinamite, cuja patente foi-lhe concedida em 1867. A partir daí a nitroglicerina começou a ser largamente utilizada sob a forma de dinamite, primeiramente na construção civil (fraturamento de rochas e demolições) e tão logo na indústria bélica, tornando-se rapidamente um insumo militar estratégico, motivando o desenvolvimento e instalação de novas plantas de produção de sabão e ácidos graxos com unidades de recuperação de glicerol (PAGLIARO, 2017).

Ao alvorecer do século XX, o glicerol se manteve, do ponto de vista produtivo, como coadjuvante nos processos de transformação de óleos e gorduras. Com a eclosão da Primeira Guerra Mundial e o aumento abrupto na demanda por explosivos, a oferta de

glicerina tornou-se insuficiente para suprir a indústria de nitroglicerina. Os países envolvidos na guerra e no apoio logístico a mesma, reativaram e incrementaram as linhas de produção de pólvora negra, explosivo que havia perdido espaço para a dinamite (WOODBURY e HOLMES, 1935). Em outra abordagem, a produção de glicerol foi suplementada por processos de fermentação de carboidratos, descritos por Wang *et al.* (2001).

Entre as décadas de 1930 e 1940 o glicerol encontrou seu protagonismo industrial. Motivado pela demanda sem precedentes de esforço de guerra (Segunda Guerra Mundial), o desenvolvimento de novas rotas de produção de glicerol sintético foi estimulado, dada a premente insuficiência das rotas de produção existentes. Diversas patentes nesse período floresceram. Em 1943, o complexo químico alemão I. G. Farben (*Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie AG*)[2] iniciou a produção de glicerol a partir da oxidação do propeno, um derivado do petróleo que até então se apresentava como um recurso de baixo custo relativo e alta disponibilidade. Plantas com tecnologias semelhantes foram construídas na Europa, Japão, Rússia e nos Estados Unidos (PAGLIARO, 2017). Com o fim da guerra, houve um excedente momentâneo dos estoques de glicerina, muito pela queda da demanda, mas também por critérios técnicos de substituição no uso bélico da nitroglicerina pelos explosivos plásticos de baixa sensibilidade (mais estáveis).

O início da guerra fria, marcou também o crescimento dos setores de higiene pessoal, farmacêutico e de cosméticos, que exigiam e pagavam por uma glicerina com alto grau de pureza e qualidade, absorvendo prontamente a oferta de glicerol do pós-guerra, perenizando assim o processo de oxidação do propeno a glicerol. Até o início dos anos 2000, cerca de 25% da demanda global de glicerol era atendida por síntese petroquímica e a outra fração pelas indústrias de sabão, ácidos e álcoois graxos em que a coprodução de glicerol compõe uma fonte de receitas adicionais há mais de 60 anos (BONDIOLI, 2003).

Foi no início do século XXI que o glicerol experimentou de vez o estrelato, novamente como coproduto, porém do biodiesel, um biocombustível cuja magnitude dos volumes operados alavancou uma grande oferta de glicerina, invertendo pela primeira vez a sua posição de mercado, historicamente dirigida pelo consumo. A simplicidade da tecnologia tradicional de produção (transesterificação homogênea) aliada à exigibilidades

---

[2] Grupo formado pela fusão entre as maiores indústrias químicas da Alemanha pré-nazista, dentre elas, AGFA, Bayer, BASF e Hoechst após a primeira guerra mundial na tentativa de reconquistar a posição internacional perdida no conflito. Responsável pelo desenvolvimento de tecnologias químicas imbuídas no esforço de guerra.

legislativas e incentivos fiscais concedidos ao desenvolvimento, produção e comercialização de biocombustíveis, como a Diretiva 2003/30/EC do ano de 2003 da União Europeia, que exige a utilização de biocombustíveis em adição mínima aos combustíveis fósseis para transporte (gasolina e diesel) espelhada, em essência, por diversos outros países, como Estados Unidos e Brasil, aceleraram a entrada do biodiesel no mercado e com ele um volume sem precedentes de glicerina. A oferta global de glicerol subiu de 200 mil toneladas para 2 milhões de toneladas em 2012, um aumento de 1000% em menos de 10 anos (PAGLIARO, 2017).

Mesmo a transesterificação oferecendo uma glicerina com mais contaminantes, observa-se um posicionamento do mercado no sentido de absorver essa oferta, uma vez que a drástica redução de preço compensa os custos com a sua purificação, além de fomentar a diversificação do portfólio de aplicações. Após pouco mais de uma década de alavancagem da indústria do biodiesel, o mercado global da glicerina mudou completamente. Atualmente, a demanda mundial por glicerol é suprida entre 60-70% pela coprodução de biodiesel e o restante é preenchido com as coproduções das oleoquímicas de ácidos e álcoois graxos e um pequeno percentual da indústria do sabão. O infográfico mostrado na Figura 1 ilustra a relação entre magnitudes de oferta e demanda de glicerina relacionando com os marcos históricos dispostos em uma *timeline*. A relação entre oferta e demanda no período foi normalizada, de forma que, quando a demanda histórica superava a oferta, o valor no gráfico se torna negativo e vice-versa.

Figura 1 – *Timeline* do desenvolvimento tecnológico e de mercado do glicerol. Adaptado das fontes citadas neste tópico.

3.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DA GLICERINA – VISÃO GERAL

Partindo da fonte natural do glicerol, os triglicerídeos (óleos e gorduras), tem-se diversos processos de obtenção da glicerina, geralmente colateral aos produtos de interesse, como nas produções de biodiesel (transesterificação e esterificação), sabão (saponificação), ácidos graxos (*fat splitting*) e, atualmente, álcoois graxos por hidrogenação de ésteres (CHAKRABORTY, DAI, *et al.*, 2014), que são historica e massivamente os modais mais comuns de obtenção do glicerol.

Todos esses processos têm como base a quebra das ligações éster e a liberação do glicerol e os ácidos graxos associados, formando, normalmente, duas fases, com diferentes densidades e polaridades. A fase que contém o glicerol leva consigo a maior parte dos contaminantes mais polares, como água, catalisadores (em catálise homogênea), sabões, etc. Com isso, a glicerina gerada contém teores de glicerol variáveis, remetendo ao rendimento, mas principalmente, aos tipos e quantidade de contaminantes presentes no meio reacional, bem como a sofisticação do processo, com inclusão de etapas para a purificação do glicerol.

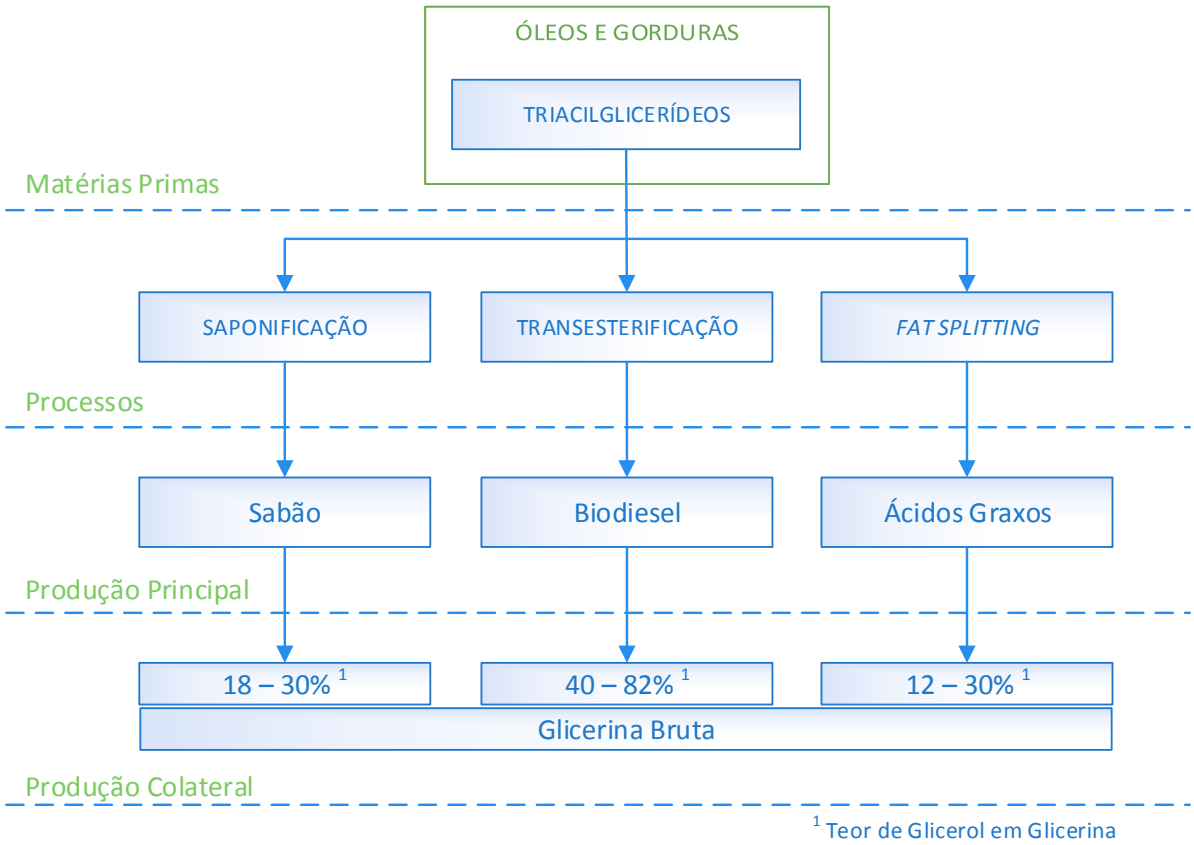


Figura 2 – Rotas de produção do glicerol coproduto. Adaptado e compilado da literatura.

Além da magnitude de produção, a transesterificação leva vantagem em relação aos outros processos, apresentando um maior rendimento em glicerol na corrente colateral de glicerina, como ilustrado na Figura 2.

Rotas catalíticas de hidrogenação ou bioquímicas de fermentação de carboidratos (TAHERZADEHA, ADLER e LIDÉN, 2002) e síntese via microalgas (AVRON e BEN-AMOTZ, 1978), podem ser utilizadas na obtenção de glicerol, porém não têm relevância produtiva em comparação às supracitadas. A Figura 3 compila processos de obtenção direta de glicerol.

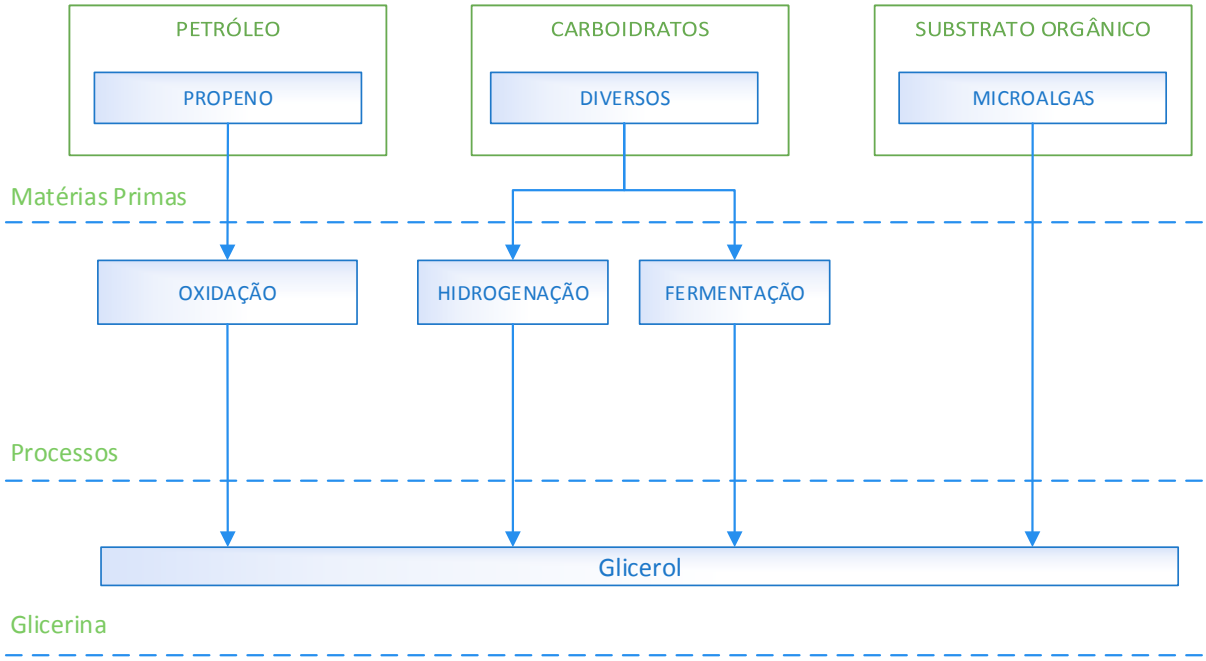


Figura 3 – Rotas de produção direta do glicerol. Adaptado e compilado da literatura.

Os *end-uses* tradicionais do glicerol exigem uma matéria-prima purificada. Independentemente do processo de obtenção da glicerina, seja por síntese ou coprodução, haverá impurezas e contaminantes associados, sendo necessária a adição de etapas de purificação no intuito de condicioná-la às condições exigidas para cada uma de suas diversas aplicações. O grau de pureza da glicerina está relacionado às aplicações às quais se destina, exigindo não apenas uma concentração mínima de glicerol, mas principalmente a restrição de determinadas classes contaminantes, em termos de existência e quantidade.

Existem diversos graus de pureza para se enquadrar a glicerina, alguns deles com nível de certificação. Desses, três se destacam nas aplicações tradicionais. A glicerina de Grau Técnico apresenta uma concentração em glicerol de até 98%, porém, tem seu uso restrito a aplicações na indústria de transformação como *building block* de novos

compostos. Não é permitido para composições de uso humano, uma vez que não faz menção à restrição de classes contaminantes nocivas. A glicerina com grau de certificação USP (*United States Pharmacopeia*) possui restrição a contaminantes nocivos e impõe uma concentração mínima de 96% em glicerol, tornando-a uma matéria-prima adequada para uso em preparações de consumo humano.

Também com restrições a contaminantes nocivos, a glicerina certificada em grau FCC (*Food Chemicals Codex*) se apresenta com teor mínimo de glicerol de 95,5%, possuindo ainda restrições à cadeia de produção e origem, aceitando apenas fontes vegetais. Devido a suas características, tem elegibilidade para ser utilizada em produtos alimentícios e de higiene pessoal dos judeus ortodoxos, que seguem os chamados princípios Kosher. Por força destes princípios, é proibido o uso da glicerina de origem animal, em qualquer proporção. Esse mercado é muito difícil de ser alcançado pela glicerina loira brasileira que tem o sebo bovino como segunda matéria-prima mais empregada na matriz oleosa da indústria de biodiesel (ANP, 2015).

Em geral a glicerina é purificada para atender aos requisitos USP, atingindo assim um portfólio maior de aplicações. As principais classes de glicerina estão elencadas na Tabela 1.

A purificação da glicerina envolve operações unitárias de separação de alto custo, seja por demanda energética nas refinarias tradicionais, baseadas em destilação a vácuo, ou pelo CAPEX (*capital expenditure*) de processos modernos de adsorção e filtração por membranas. Uma unidade tradicional requer uma operação em larga escala para se conseguir uma relação eficiente entre carga e demanda energética, podendo ter seu custo de implantação superior a US$20 milhões, sendo proibitiva para pequenos produtores. O custo de purificação utilizando uma unidade tradicional operando em seu melhor ponto é estimado em US$0,25/kg (WERPY, PETERSEN, *et al.*, 2004).

Tabela 1 – Principais classes comerciais de glicerina conforme pureza e aplicações.

CLASSE	CARACTERÍSTICAS	
	PUREZA EM GLICEROL	APLICAÇÕES
Grau Técnico	95,5% (não certificada)	Industrial (*Building Block*)
USP/*Vegetable-based*	96,0% (base vegetal)	Alimentos e Fármacos
USP/*Tallow-based*	99,5% (base animal)	Alimentos e Fármacos
FCC-Kosher	99,5%	Composições Kosher
FCC-Kosher	99,7%	Composições Kosher

Fonte: Adaptado de Pagliaro (2013).

O aumento na oferta de glicerina lastreada à produção de biodiesel seguiu uma dinâmica muito mais rápida que a da reestruturação do seu mercado de consumo, até então dimensionado para absorver a glicerina purificada.

3.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DA GLICERINA - TRANSESTERIFICAÇÃO

Atualmente, a produção de glicerina é atendida, majoritariamente, pela indústria do biodiesel, que, por sua vez, tem a transesterificação via catálise homogênea como seu principal processo de produção. Como coproduto, a corrente de glicerina efluente carreia consigo caraterísticas em sua composição intrínsecas a este processo. Como todo este trabalho tem como núcleo a glicerina oriunda da transesterificação, detalhou-se esse processo com ênfase na corrente da glicerina e seus contaminantes.

A transesterificação é o termo geral utilizado para descrever a classe de reações orgânicas em que um éster é transformado em outro através da substituição do grupo alcoxi. Quando a reação de transesterificação é conduzida de forma que o éster original reaja com um álcool, o processo se restringe a uma alcoólise.

A transesterificação de óleos e gorduras (ésteres) é um processo conhecido há pelo menos um século. No passado, foi utilizado para produção de combustíveis alternativos empregados nos esforços de guerra ou para suprir a escassez de derivados de petróleo ocasionados por ela. Atualmente, com a atenção de uma parcela significativa da população em alternativas para minimizar os efeitos antropogênicos no planeta ocorridos nos últimos dois séculos, a transesterificação, por ser um processo simples e conhecido, tornou o biodiesel um substituinte renovável, viável ao diesel fóssil.

Além dos aspectos produtivos, o motor que utiliza o diesel fóssil já possui uma compatibilidade termodinâmica com o biodiesel, sendo necessárias poucas modificações nos motores atuais. O motor de combustão interna de ignição por compressão (motor ciclo Diesel), desenvolvido em 1893 por Rudolf Diesel, foi concebido tendo como combustível de trabalho os óleos vegetais (óleo de amendoim). No entanto, a alta viscosidade dos óleos vegetais e presença de gomas prejudicavam o desempenho do motor a médio e longo prazo, sendo tão logo substituído por uma fração adequada do petróleo, o combustível conhecido como diesel.

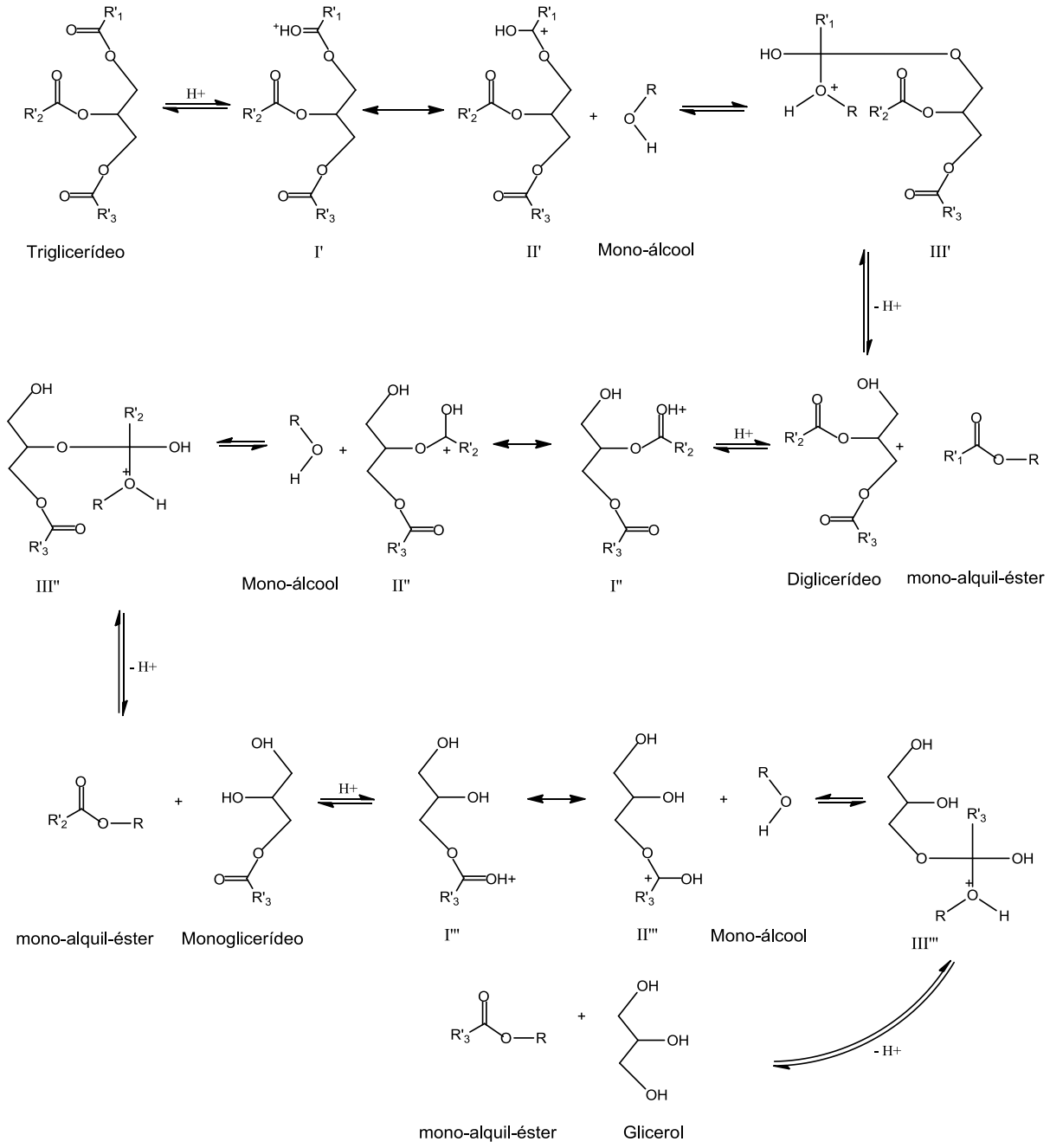
A reação de transesterificação viabiliza a retomada do uso de óleos vegetais e animais em motores diesel uma vez que, com a substituição do glicerol, tri-álcool originalmente esterificado aos ácidos graxos, por álcoois simples, obtêm-se mono-alquil-

ésteres, funcional e estruturalmente mais semelhantes ao diesel fóssil. Esses mono-alquil-ésteres recebem o nome de biodiesel.

Um catalisador ácido ou básico pode ser utilizado para viabilizar cineticamente a alcoólise dos triglicerídeos, aumentando a solubilidade do álcool substituinte na fase oleosa. Na catálise ácida, são utilizados ácidos de Brönsted, preferencialmente ácidos sulfônico e sulfúrico. Esses catalisadores conduzem a rendimentos elevados em ésteres alquílicos, porém exigem um maior tempo de reação e temperaturas acima de 100 °C para se obter uma conversão completa. O mecanismo da transesterificação de triglicerídeos catalisada por ácidos é mostrado na Figura 4.

No esquema, a molécula de triglicerídeo, representada com seu *backbone* de glicerol esterificado por três ácidos graxos, cujos radicais alquila são indicados por R' (os índices subscritos representam cada ácido graxo) sofre ação do catalisador ácido (I) causando a protonação de um dos grupos carbonila, conduzindo à formação do carbocátion (II). O carbocátion sofre, logo em seguida, ataque nucleofílico pelo oxigênio do álcool substituinte (ROH), formando o intermediário tetraédrico instável (III). O próton deslocado para o oxigênio do álcool substituinte é transferido para o oxigênio da ligação éster original, liberando um diglicerídio, pela restauração da hidroxila do *backbone* de glicerol. Como consequência, o mono-álcool substituinte se mantém esterificado ao ácido graxo, formando um mono-alquil-éster. O catalisador (íon H^+) é regenerando pela recombinação com sua base conjugada.

O diglicerídeo sofrerá os mesmos processos que o triglicerídeo, terminando por formar mais um mono-alquil-éster e um monoglicerídeo que também por conter a última carbonila sofrerá o último ciclo de formação de mono-alquil-éster e a recuperação final do glicerol.



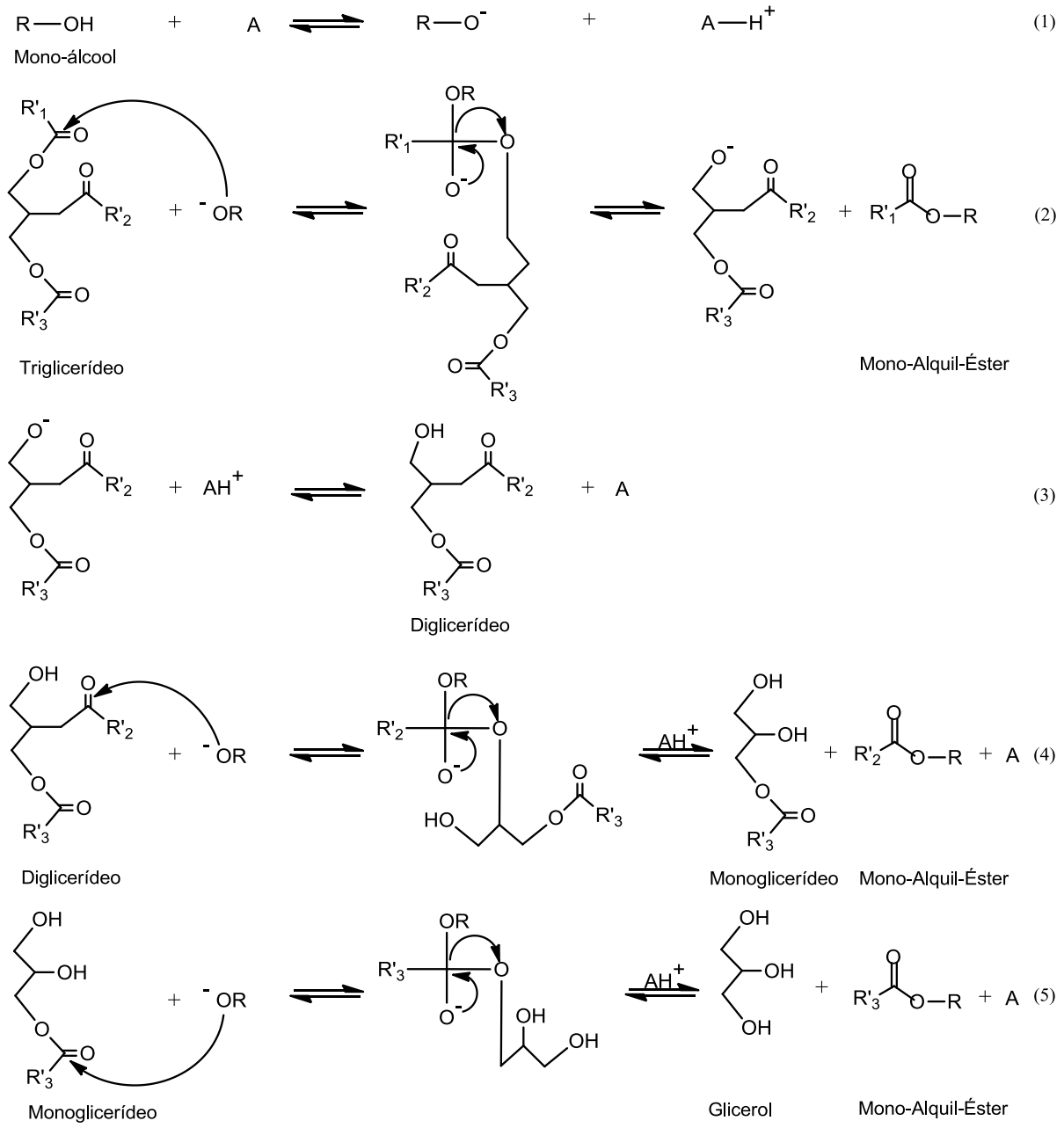
R'$_x$ = Cadeia alquílica correspondente ao ácido graxo X esterificado
R = Cadeia alquílica correspondende ao Mono-álcool substituinte

Figura 4 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisada por ácidos. Adaptado de (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

A transesterificação de óleos e gorduras catalisada por bases alcança velocidades de conversão substancialmente maiores, em condições de temperatura bem menos severas do que quando catalisada por ácidos, além de que os catalisadores alcalinos são bem menos corrosivos. Essas vantagens justificam a preferência pela catálise básica na maioria dos processos industriais de produção de biodiesel.

O mecanismo da transesterificação dos triglicerídeos catalisada por bases é mostrado na Figura 5. Na primeira etapa, ocorre a reação da base com o álcool, produzindo

um alcóxido e a protonação do catalisador (1). O alcóxido formado conduz um ataque nucleofílico à carbonila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico, a partir do qual se formará o mono-alquil-éster e a forma aniônica correspondente ao diacilglicerídeo (2). Esse último desprotona o catalisador, regenerando-o à espécie ativa original (3), que agora é capaz de reagir com uma segunda molécula do álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Os di e monoglicerídeos são sequencialmente convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (4, 5).



R'_x = Cadeia correspondente ao ácido graxo X esterificado
R = Cadeia alquílica do álcool substituinte
A = Catalisador Básico

Figura 5 – Transesterificação catalisada por bases. Adaptado de (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998).

Os alcóxidos de metais alcalinos são os catalisadores mais ativos, proporcionando rendimentos elevados (> 98%) em curtos tempos de reação (30 min) exigindo aplicações a baixas concentrações molares (0,5 %mol/mol). No entanto, eles requerem baixíssimos teores de água, na ordem de centenas de partes por milhão, o que exige uma maior sofisticação dos processos industriais que os implemente, além, é claro, de apresentarem um preço mais elevado, dados os custos de produção e de transporte (exige sistemas para evitar captação de umidade), sendo ainda assim vantajosos, principalmente, o metóxido de sódio (CH_3ONa), em processos que utilizam metanol (metanólise), em plantas de produção em larga escala.

Os hidróxidos de metais alcalinos como os de potássio (KOH) e de sódio (NaOH) são mais baratos do que os alcóxidos metálicos, mas menos ativos. São uma boa alternativa para indústrias de pequena escala, uma vez que podem dar as mesmas conversões aumentando-se a concentração molar de catalisador para 1% a 2%. O problema dos hidróxidos é que, mesmo se a mistura reacional álcool/óleo estiver isenta de água, ela será produzida em alguma quantidade no sistema pela reação do hidróxido com o álcool. A presença de água origina a hidrólise de alguns dos ésteres alquílicos produzidos, com consequente formação de sabão. Essa reação de saponificação indesejável reduz o rendimento em teor de éster e dificulta consideravelmente os processos de separação e recuperação do glicerol devido à formação de emulsões interfaciais, afetando, principalmente, processos contínuos de produção. O carbonato de potássio, utilizado numa concentração molar de 2% a 3% dá bons rendimentos em teor de ésteres alquílicos de ácidos graxos, tendo a vantagem de formar bicarbonato em vez de água, não hidrolisando os ésteres.

Do ponto de vista do álcool substituinte, o metanol e o etanol são os álcoois de maior disponibilidade e melhor custo. O etanol é um insumo de origem renovável e com uma possibilidade de integração nos moldes de biorrefinaria, porém, ele apresenta algumas desvantagens técnico-econômicas. A primeira delas é que o aumento na cadeia do álcool reduz o rendimento da reação de transesterificação, tornando-o menos vantajoso que o metanol. O etanol forma azeótropo com a água dificultando processos de separação e recuperação deste reagente que entra em excesso na reação, além de que sua oferta e preço são sujeitos a sazonalidades.

O metanol, por outro lado, não forma azeótropo com a água, reduzindo drasticamente os custos associados aos processos de separação e recuperação, além de

ter seu preço e produção independentes de sazonalidade, uma vez que é um produto derivado do petróleo, fato esse que imputa à cadeia do biodiesel um rastro de carbono fóssil, impondo a dependência de um recurso não renovável, sendo uma desvantagem aportada pelo seu uso. Os requisitos técnico-econômicos, no entanto, foram os mais considerados ao se alavancar a indústria do biodiesel, sendo o metanol o álcool substituinte de escolha no Brasil e no mundo.

Do exposto, a transesterificação por catálise alcalina utilizando metanol como álcool substituinte é o processo de produção de biodiesel mais utilizado, sendo por consequência o que mais disponibiliza o glicerol como produto colateral.

Existem diversas tecnologias utilizadas no processo contínuo de transesterificação alcalina. O ponto comum entre elas é que a reação ocorre em células que implementam as operações unitárias de mistura e separação líquido-líquido. A operação de mistura aumenta a probabilidade de contato entre as entidades do meio reacional, resultando em uma maior quantidade de choques efetivos enquanto que as operações de separação visam a segregar os produtos formados, valendo-se do fato de que eles possuem densidades diferentes entre si. O glicerol (produto final) é removido do meio reacional, deslocando o equilíbrio no sentido de formar mais produtos. Para otimizar o processo, ele normalmente é dividido em pelo menos duas etapas. Do ponto de vista físico, a mistura e separação podem ocorrer no mesmo equipamento (decantador com cela de mistura) ou em equipamentos distintos (reator CSTR/decantador, por exemplo) (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2010).

Na Figura 6 é exemplificado um processo genérico de transesterificação. A seção de reação promove a mistura entre os reagentes e inicia a reação. A seção de separação recebe a mistura reacional, continuando a reação e separando a corrente de maior densidade, contendo, principalmente, glicerina, água e catalisador, da fase contendo biodiesel e óleo não reagido. Serializando as seções de reação-separação obtém-se uma maior eficiência na conversão, uma vez que com a remoção do glicerol [produto] do meio reacional, o equilíbrio deslocar-se-á no sentido de formação de produtos. O catalisador e grande parte do álcool substituinte (metanol) migram majoritariamente para a fase pesada devido à afinidade pela fase mais polar. No estado estacionário, a fase mais densa é removida continuamente. A fase menos densa, contendo ainda óleo não reagido, normalmente segue para uma outra célula de transesterificação, contendo as operações de reação e separação, recebendo mais álcool substituinte, para deslocar o equilíbrio no

sentido dos produtos e mais catalisador para manter a viabilidade cinética do processo (KOC, ABDULLAH e FEREIDOUNI, 2011).

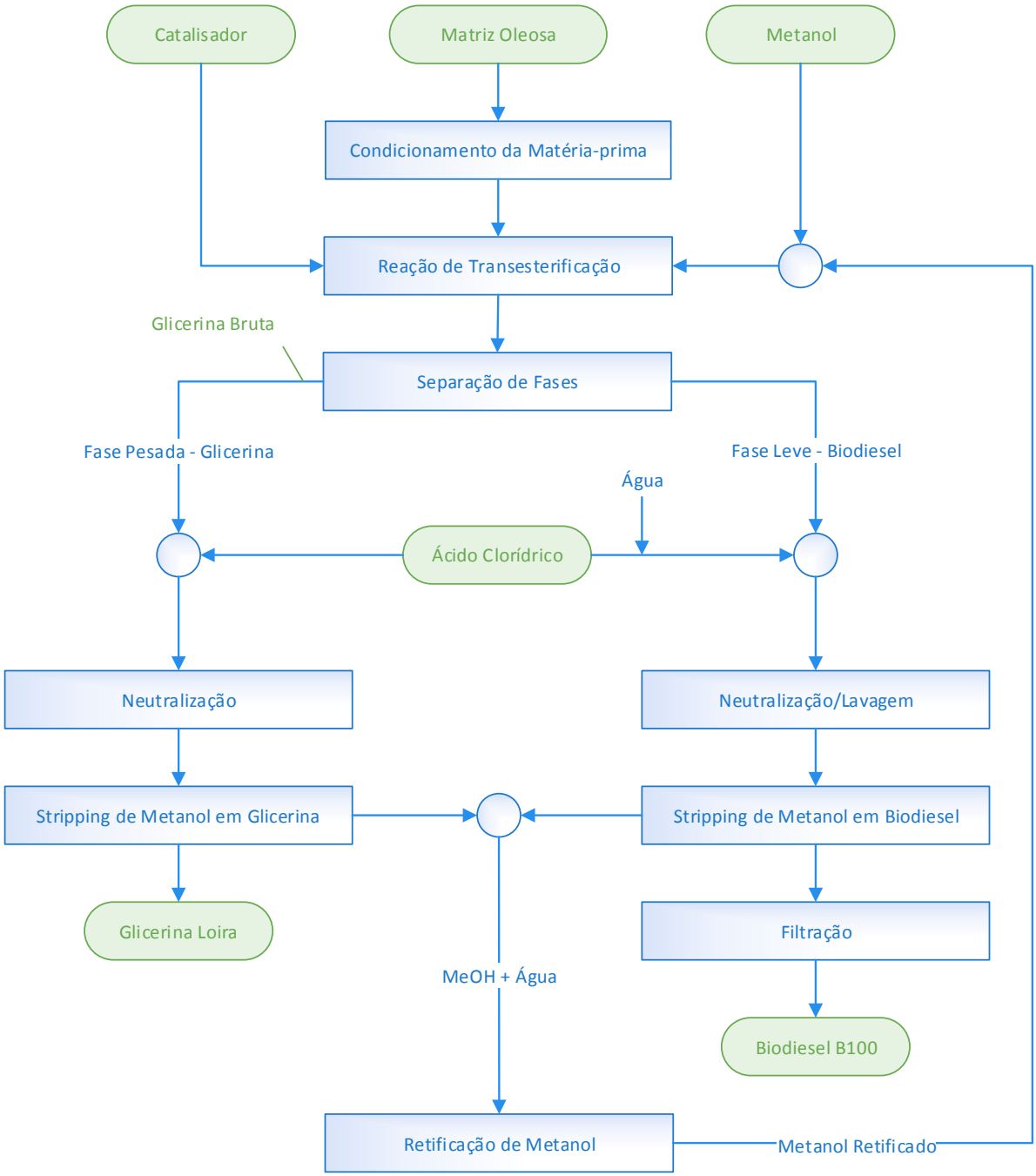


Figura 6 – Generalização do processo de transesterificação alcalina utilizando metanol.

Após os processos de separação, a fase menos densa contendo predominantemente os ésteres metílicos (biodiesel) são conduzidos a etapa de neutralização, cuja função é converter os resquícios de catalisador contido nessa fase em sais e água. A etapa seguinte (lavagem) consiste em remover os sais e glicerol livre contidos no biodiesel. O produto efluente desses processos carrega consigo um alto teor de água e metanol. Através de uma etapa de *stripping* (destilação) obtém-se uma corrente

de fundo rica em biodiesel com baixo teor de água e metanol e uma de topo rica nesses componentes. O biodiesel seco, segue então para uma última etapa de filtração para remoção de oligômeros e ceras.

A fase densa, rica em glicerol (glicerina bruta), segue para uma etapa de condicionamento, envolvendo neutralização do catalisador por reação com um ácido forte, formando sal e água. O enquadramento do teor de água e metanol é realizado através de uma etapa de *stripping*, obtendo se a glicerina loira como produto de fundo. As correntes de topo do *stripping* de biodiesel e glicerina são levadas para uma etapa de retificação, no intuito de recuperar o metanol e retorna-lo ao início do processo.

A glicerina bruta é aquela retirada diretamente das etapas de separação do biodiesel (decantação ou centrifugação), contendo uma grande quantidade de contaminantes, principalmente, catalisador, que lhe confere característica básica e álcool substituinte (reagente em excesso).

A glicerina loira, é a forma comercial mais disponibilizada pela indústria de biodiesel. Oriunda de processos de purificação da glicerina bruta, é obtida após a neutralização e recuperação do álcool substituinte. A neutralização consiste na reação ácido-base do catalisador nela disperso com um ácido forte (geralmente ácido clorídrico) formando sal e água. A presença de sais na glicerina loira é consequência direta desse processo. A recuperação do álcool substituinte contido na glicerina neutralizada é feita por destilação, sendo removida também parte da água incorporada na mesma pelos processos de lavagem do biodiesel.

Devido às diversas etapas do processo em que está presente e suas propriedades físico-químicas, a glicerina carreia consigo outros contaminantes importantes que a caracterizam, como os corantes do óleo, em especial os carotenoides que lhe dão a cor amarelada, responsáveis pela sua denominação popular, bem como ésteres alquílicos (biodiesel) arrastados do processo, ácidos graxos livres e outros compostos orgânicos de existência ligada ao tipo de matéria-prima, classificados genericamente como MONG (*matter organic non glycerol*) (ISAHAK, ISMAIL, *et al.*, 2010).

Uma parte significativa do MONG é formado por glicerina parcialmente esterificada como mono e diglicerídeos, referida comumente como oleína e dioleína, respectivamente, quando a matéria-prima predominante é composta por óleos vegetais, em referência ao ácido oleico, e estearina ou diestearina, respectivamente, em referência

ao ácido esteárico, quando a matéria-prima é formada por gorduras animais ou óleos com predominância de ácidos graxos saturados.

O investimento e o custo com processos de neutralização e destilação, justificam-se não só pela agregação de valor a glicerina, mas principalmente, pelo viés econômico da recuperação do álcool substituinte e da segurança de transporte e armazenamento da glicerina com pontos de fulgor próximos ao do glicerol (KNOTHE, GERPEN e KRAHL, 2010). Com esse processo de purificação, associado ao ganho econômico com a recuperação do metanol, Posada *et al* (2011) reportaram um custo adicional à glicerina tratada de US$0,149/kg alcançando, porém, um valor de mercado três vezes maior do que ela bruta. A Tabela 2 mostra as principais características de ambos os tipos de glicerina.

Tabela 2 – Características dos tipos de glicerina produzidos por transesterificação alcalina.

CARACTERÍSTICA	VALORES TÍPICOS POR TIPO DE GLICERINA	
	GLICERINA LOIRA	GLICERINA BRUTA
pH	6,4 – 7,2	11,0 – 12,0
Metanol	0,1 – 0,9%	8,0 – 18,0%
Água	3,0 – 15%	30,0 – 50,0%
Sais	2,5 – 6,0%	–
MONG	4,0 – 7,0%	4,0 – 7,0%
Outros	0,4 – 1,1%	–
Glicerol	70 – 90%	25 – 58%

Fonte: Adaptado de Knothe, Gerpen e Krahl (2010) e Pagliaro (2013).

A glicerina loira possui características bem diferentes da glicerina comercializada no mercado tradicional, cujo valor remete ao grau de pureza em glicerol e à aplicação. A presença de diversas classes de contaminantes tornam seu valor relativo irrisório, sendo necessárias mais etapas de condicionamento para torná-lo compatível às suas concorrentes. De fato, mesmo quando comparada à glicerina bruta obtida de saboarias e oleoquímicas, que também deve ser purificada, há que se adicionar mais etapas de condicionamento, dada a existência de contaminantes de natureza diversa, o que incorre, em geral, no aumento no número de operações unitárias.

Comparando-se as tabelas 1 e 2, nota-se que o mercado tradicional impõe etapas de condicionamento necessárias para adequar a glicerina loira às suas expectativas. Estas etapas envolvem processos de remoção de compostos apolares encerrados no parâmetro MONG, principalmente, oleína e/ou estearina, por decantação ou centrifugação, seguido de processos de remoção de compostos iônicos e polares como troca iônica e adsorção em carvão ativado e quase que invariavelmente o uso de destilação para se chegar a um

produto de alta pureza como a glicerina USP, incorrendo em um maior custo de investimento, energético e operacional.

Avanços recentes buscam viabilizar a adoção de sistemas com membranas em processos de nanofiltração, ultrafiltração, eletrodiálise e osmose reversa que apresentam custos operacionais mais baixos, porém os custos de implantação em larga escala são muito superiores aos processos tradicionais (ARDI, AROUA e HASHIM, 2015). A Figura 7 mostra o fluxograma com as estratégias envolvidas no condicionamento da glicerina bruta à glicerina loira (requistos de transporte e estocagem) e da purificação dessa conforme os processos tradicionais (ISAHAK, CHE RAMLI, *et al.*, 2014).

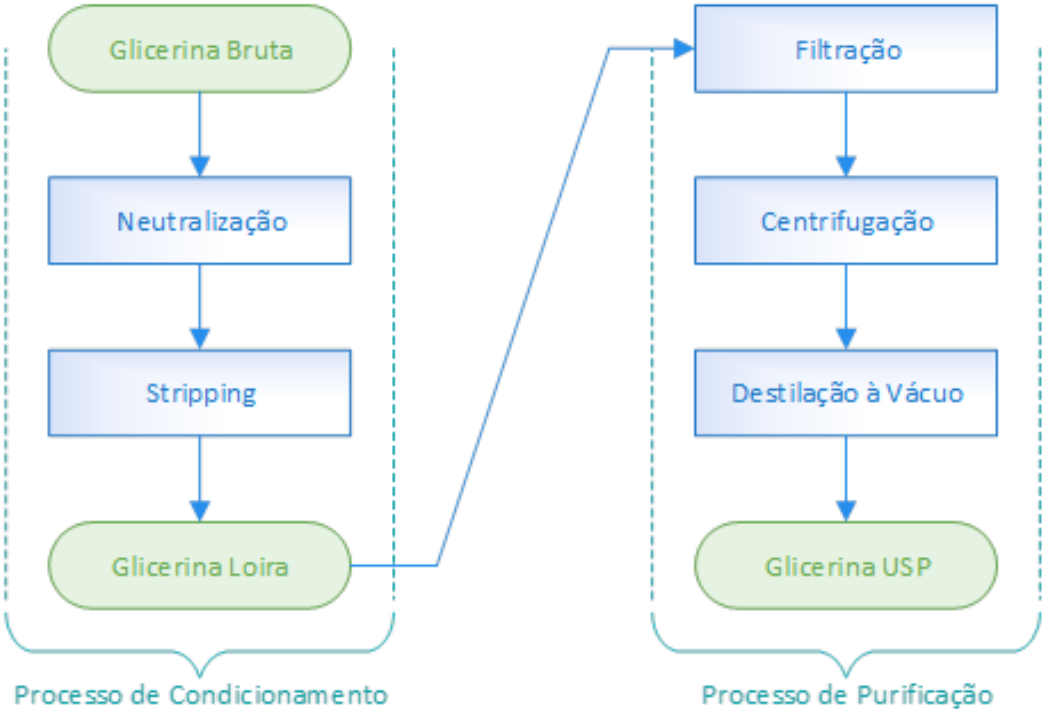


Figura 7 – Etapas de condicionamento e purificação da glicerina bruta.

3.4. ASPECTOS MERCADOLÓGICOS DA GLICERINA

O fator diretor do mercado da glicerina tradicionalmente sempre foi o consumo e durante muitos anos desde a sua inserção industrial, a oferta de glicerina quase sempre esteve em equilíbrio com essa demanda. A glicerina, utilizada industrialmente desde a segunda metade do século XIX, acelerou o desenvolvimento da sociedade moderna. Compondo a nitroglicerina, explosivo utilizado em dinamites e congêneres, se mostrou um insumo de uso civil e militar de extrema importância, seja em demolições para construções de edifícios, estradas, pontes e canais por onde passaram o desenvolvimento e o progresso ou armando os dois lados dos maiores conflitos experimentados pela humanidade.

Durante o século XX, o movimento sanitarista, que tinha como um dos pilares para incremento da qualidade na saúde pública a higiene, motivou a abertura de mercado e o aumento gradual do consumo de glicerina pela indústria cosmética e de cuidados pessoais, sendo perfeitamente atendida por um bom tempo pela coprodução nos processos de fabricação de sabão, ácidos e álcoois graxos.

As duas grandes guerras ocorridas na primeira metade do século aumentaram abruptamente o consumo, motivando o desenvolvimento de métodos de produção direta do glicerol, uma vez que as produções colaterais não eram suficientes para suprir as demandas bélicas nos esforços de guerra. Esses processos, mais especificamente os de produção do glicerol petroquímico, foram perenizados devido ao aumento do consumo de cosméticos, produtos de higiene e de remédios, fruto do desenvolvimento econômico, científico e social experimentado por boa parte da população após a Segunda Guerra Mundial.

No início do século XXI, aumentos no preço do petróleo, redução de reservas lábeis e uma cobrança da sociedade diante das questões ambientais, abriram espaço para políticas de inserção de combustíveis renováveis; entre eles, o biodiesel que tem como coproduto a glicerina. Nesse contexto, o coproduto do biodiesel, já nos primeiros anos da indústria, inverteu o fator diretor do mercado de glicerina de consumo para oferta, fazendo com que a maioria das plantas de produção de glicerol sintético (rota petroquímica) encerrasse suas atividades ainda na última década. Atualmente, 68% da glicerina produzida no mundo é oriunda da indústria do biodiesel. A incongruência mercadológica entre produto e coproduto dá ao mercado do glicerol uma característica peculiar, a maior parte do fornecimento de glicerol é totalmente independente da demanda de mercado, fornecendo um dos poucos exemplos de um bem cujo preço não é afetado pela demanda de seus *end-uses*.

Até 2005 o mercado do glicerol era polarizado entre Estados Unidos e Europa, tendo como principais atores a Procter & Gamble, Cognis (Basf), Uniqema (Croda) e Dow Chemical que juntas detinham mais de 36% do *market share* global. Cinco anos mais tarde a maior parte dessas plantas não operava mais e outras se reestruturavam para a nova dinâmica do mercado. As empresas de biodiesel e oleoquímicas passaram a ser as principais fornecedoras de glicerina, e o eixo de produção se deslocara para o Sudeste Asiático (Malásia, Filipinas, Tailândia e Indonésia). Atualmente, quatro empresas detêm 65% do *market share* global da glicerina, o Grupo IOI, Wilmar International, KL Kepong e

Emery Oleochemicals, movimentando ao todo US$ 2,47 bilhões em 2015. Restou apenas uma planta na Alemanha que ainda produz glicerol sintético de alta pureza (>99,7%), suprindo demandas específicas de indústrias farmacêuticas. O glicerol sintético, no entanto, é agora uma fração insignificante, representando apenas 0,25% dos 2 milhões de toneladas anualmente operados (PAGLIARO, 2017).

Devido às impurezas e baixo teor relativo de glicerol, a glicerina loira não tem entrada direta no mercado tradicional, dominado por aplicações demandantes de uma matéria-prima de qualidade superior, como a indústria cosmética e farmacêutica, responsáveis por 38% do consumo global de glicerol. A glicerina purificada no grau USP tem diversas aplicações na indústria cosmética, alimentícia e bebidas, farmacêutica e de tabaco. Porém, em se tratando de indústrias de transformação, seu emprego se restringe à composição de polióis e resinas alquídicas. A glicerina de grau técnico, é empregada como *building block* substituto de derivados de petróleo na síntese de compostos como epicloridrina e propilenoglicol. Com o baixo valor relativo da glicerina loira, mercados emergentes começaram a surgir (PAGLIARO, 2013) e (PAGLIARO, 2017).

A capacidade do gado vacum tolerar concentrações significantes do metanol e seus metabólitos, viabilizou o uso da glicerina loira na composição da alimentação dos rebanhos, principalmente, na substituição do milho em dietas para ganho de peso, apresentando uma melhor relação custo-benefício. Silveira *et al. apud* (BORGES, 2014), afirma que o glicerol pode ser utilizado na alimentação de ruminantes por ser uma molécula altamente energética (4.320 kcal/kg) e apresentar uma alta eficiência metabólica sendo incorporada pelos ciclos de gliconeogênese dos animais. Van Cleef *et al.* (2013) demonstraram que ao suplementar com glicerina loira ao equivalente de 7,5% de glicerol na ração para um grupo de novilhas de corte, houve um ganho médio de 10% de peso em relação ao grupo de controle. A maior preocupação das autoridades regulamentadoras é a presença de metanol nos mais variados níveis, resultado da grande diversidade em escala e tecnologias de produção do biodiesel.

Harris (2007) em seu estudo sobre o uso de glicerina loira e impacto de seus contaminantes na alimentação animal, estabeleceu limites máximos teóricos de metanol admitidos por animais nas principais culturas de corte e leiteira, tomando como base o índice NOAEL[3] do metanol para ratos (500mg/kg/dia), estabelecido pela *Environmental*

[3] NOAEL é o acrônimo de *No Observed Adverse Effect Level*. Concentração administrada de determinada substância em um grupo de indivíduos da mesma espécie em um intervalo de tempo no qual nenhum efeito

Protection Agency (EPA, 2013) e aplicando fatores de diferença interespécies, ele obteve a Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 17 mg/kg para os grupos estudados. Considerando, por exemplo, um boi de corte em fase de abate, com aproximadamente 500 kg e uma dieta com 10% de glicerina bruta, o teor de metanol contido na mesma poderia ser de até 8500 ppm. No entanto, as agências reguladoras de diversos países estabelecem limites bem mais restritivos ao uso da glicerina loira e bruta em alimentação animal, uma vez que elas não discriminam o uso por espécie. O FDA (*Food & Drug Administration*) nos Estados Unidos pelo CFR 582.1320 (FDA, 2006) e o MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) no Brasil pela Instrução Normativa de N° 42 de 16 de dezembro de 2010, são unânimes em limitar o teor de metanol da glicerina utilizada na alimentação animal em 150 mg/kg.

Um indicador importante do desenvolvimento e da aposta no setor gliceroquímico é que em pouco mais de uma década de alavancagem da indústria de biodiesel, é nítida a segmentação e diversificação do mercado com aparecimento e crescimento de novas aplicações para a glicerina em detrimento aos *end-uses* tradicionais. Compilando os dados de Ciriminna *et al.* (2014), Tan *et al*. (2013), Quispe *et al*. (2013) e GMInsights (2017) construiu-se os gráficos da Figura 8.

adverso é observado. Tomado como valor de segurança para ingestão da substância por quilograma no intervalo de tempo estudado para aquela espécie.

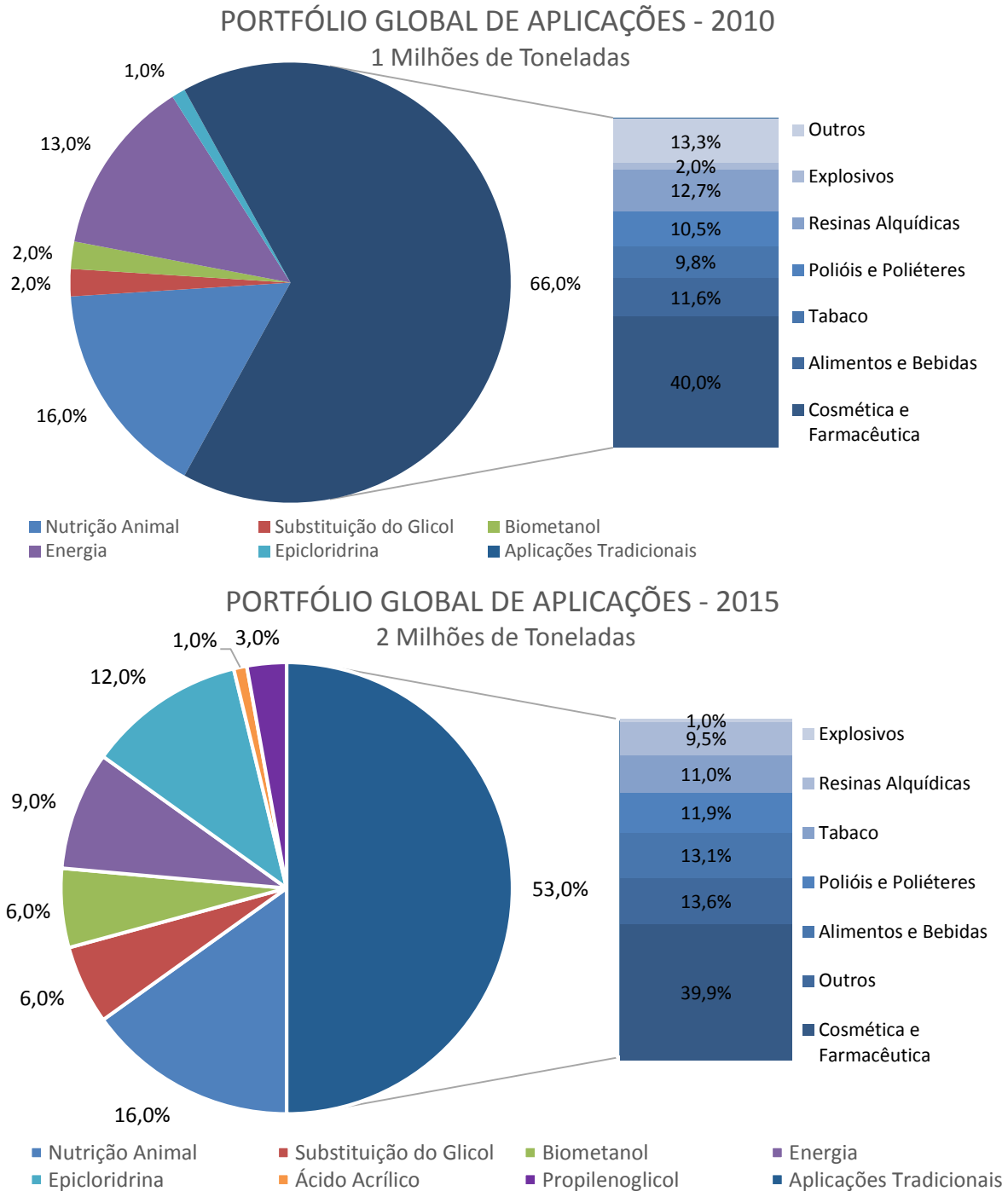


Figura 8 – Evolução dos portfólios de aplicações nos anos de 2010 e 2015.

Na Figura 8 é feito um comparativo entre a demanda global de glicerina, distribuída em seus principais segmentos, no ano de 2010 e de 2015. Nota-se a diversificação ocorrida em curto prazo e a presença de novas aplicações. A demanda mundial de glicerina em 2010 estava em 1 milhão de toneladas no mundo, e no Brasil, em torno de 30 mil toneladas (ABIQUIM, 2011). Com a alavancagem da produção de glicerina motivada pelo desenvolvimento da indústria de biodiesel, houve uma queda ainda maior no preço da glicerina bruta e loira, motivando o seu consumo por aplicações até então não viáveis,

alcançando em 2015 o consumo de 2 milhões de toneladas no mundo. A Figura 9 mostra a projeção de crescimento do setor realizada pela OECD[4]/FAO[5].

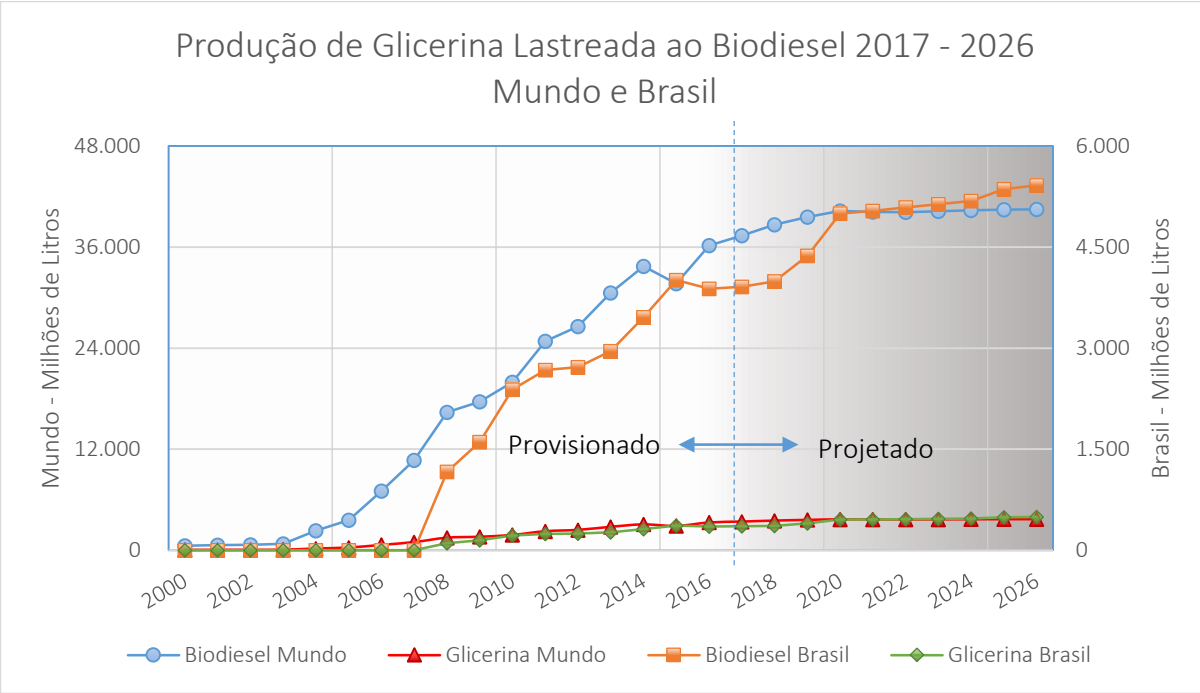


Figura 9 – Projeção da produção de glicerina lastreada à de biodiesel. Adaptado de OECD/FAO (2017).

A estrutura molecular do glicerol lhe confere desejáveis propriedades físico-químicas, permitindo uma série de até seis ligações de hidrogênio (a da água permite apenas três). Além disso, a presença de um grupo hidroxila ligado a cada um dos três átomos de carbono dá ao glicerol uma grande atividade, incrementando o seu potencial de realizar reações químicas e, consequentemente, seu uso na indústria química de transformação, inaugurando um setor exclusivo, a Gliceroquímica (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). A Figura 10 compila alguns compostos de maior valor agregado que podem ser obtidos a partir do glicerol.

[4] OECD - Organisation de Coopération et de Développement Économiques
[5] FAO - Food and Agriculture Organization

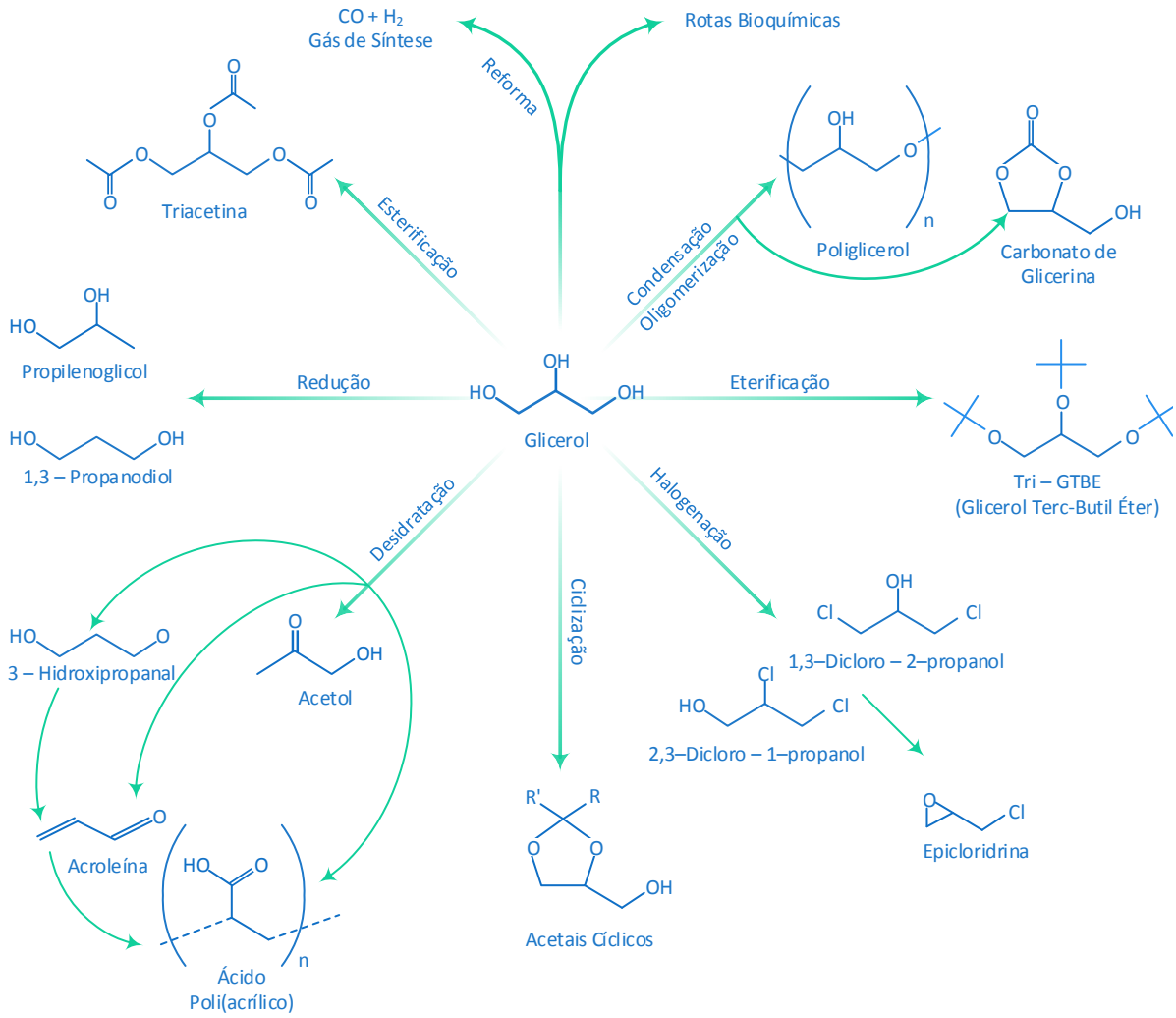


Figura 10 – Alguns produtos da Gliceroquímica. Adaptado de Umpierre e Machado (2013).

O superávit da oferta de glicerina comparada à sua demanda típica, aliado ao grande potencial de transformação do glicerol em produtos de maior valor agregado torna urgente o desenvolvimento de rotas gliceroquímicas de aproveitamento em larga escala, sob risco inclusive de inibir o crescimento da indústria do biodiesel. No entanto, produzir unicamente compostos químicos de alto valor agregado não é a estratégia de mercado mais acertada. Os produtos químicos de alto valor são especialidades químicas com preço específico muito elevado, de baixo consumo e demandado por um mercado estático e de baixa elasticidade. O alto preço que, de início, é um forte indutor do desenvolvimento de um processo de larga escala incorre no risco de médio e longo prazo de desvalorizar o então rentável produto, pelo aumento de sua oferta, comprometendo a margem de lucro e até mesmo retorno do investimento, uma vez que o CAPEX desse tipo de empreendimento é geralmente alto. Este fato ocorreu com a própria glicerina, outrora

bastante valorizada e hoje com preços baixos e um mercado colapsado pela indústria do biodiesel.

As estratégias mais coerentes, defendidas por diversos pesquisadores como Pagliaro (2017) vislumbram o desenvolvimento de portfólios piramidais de aplicações de alto, médio e baixo valor agregado, determinados pela relação entre valor do produto, custo da transformação e volume produzido (Figura 11). A viabilidade econômica nessa estratégia é garantida equilibrando consumo e qualidade da glicerina exigida por cada aplicação, sendo que aplicações de maior valor demandarão um menor volume de glicerina, porém com uma qualidade superior àquela demandada por aplicações de menor valor e grande volume. Esse equilíbrio advindo da estratégia mista de desenvolvimento da gliceroquímica é o maior desafio para o seu crescimento sustentável, uma vez que os nichos de mercado que auferem uma relação de altos lucros a pequenos volumes são mais atrativos mesmo que apresentem um alto grau de risco futuro. O segmento que envolve a produção desses compostos de alto valor inclui as especialidades químicas utilizadas em química fina, indústrias farmacêuticas e de alimentos funcionais (QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013).

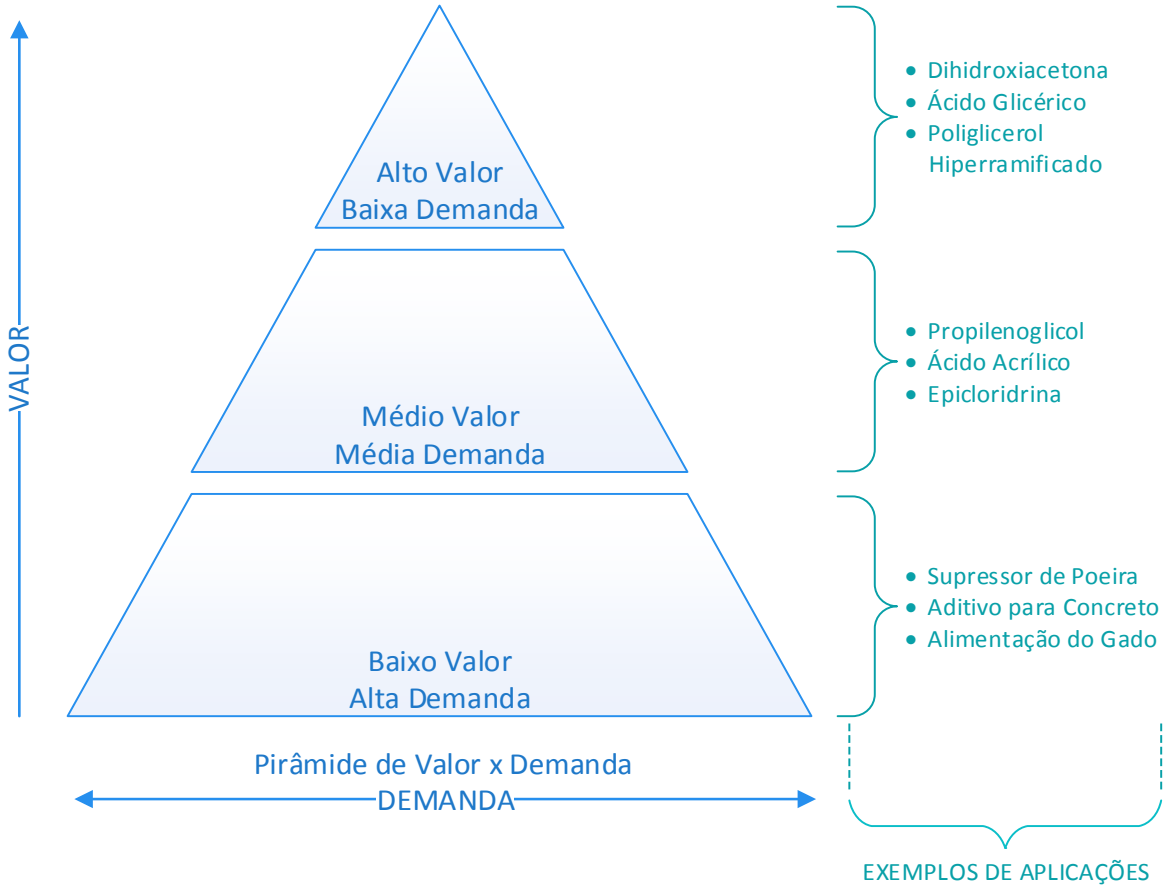


Figura 11 – Estratégia piramidal de valoração da glicerina loira.

O segmento de valoração intermediária atua no desenvolvimento de produtos químicos com preços moderados, porém, de maior consumo que os de alto valor focando em aplicações que atendam a várias indústrias ou que sejam utilizadas em larga escala. Nesse modal, o investimento na otimização de processos é um fator preponderante para redução de custos de produção. O menor valor agregado é compensado pela previsibilidade de receitas advindas de sua comercialização. Exemplos de produtos desse segmento são os monômeros e polímeros obtidos da glicerina, um mercado em franco crescimento. A inclusão da glicerina na alimentação animal também tem um potencial de captação de nichos de mercado de médio consumo (SCHIECK, SHURSON, *et al.*, 2010).

O segmento de baixa valoração atua em uma estratégia conservadora atendendo aos processos industriais que requerem matéria-prima em grande quantidade e baixo custo, levando essas mesmas características mercadológicas ao produto final. O lucro específico é mais baixo nesse segmento, o que é compensado pelos altos volumes de venda, tornando essa estratégia mais segura. Um exemplo dessa aplicação é a produção de gás de síntese e hidrogênio, composição de fluidos de perfuração na exploração de petróleo (ASSIS, COSTA, *et al.*, 2014), aditivo para concreto, suplemento para alimentação do gado e supressão de poeiras geradas em mineradoras e transporte de minério[6].

De fato, o processo capaz de agregar maior valor à matéria-prima com menor custo dominará o segmento de mercado (SHAKED e MICHEL, 1997). Tecnologias que utilizam a glicerina residual nos processos de produção de biodiesel estão em desenvolvimento. Algumas dessas tecnologias implicam apenas a purificação da glicerina bruta, utilizando as próprias instalações de produção de biodiesel, ou seja, utilizam diretamente a glicerina loira. Tecnologias adaptadas ao uso de glicerina de mais baixa qualidade serão vantajosas se permitirem adicionar um valor ao produto maior do que o custo de refino da glicerina para os graus necessários para outras aplicações.

O mercado da glicerina apresenta como desvantagem a forte dependência da produção de biodiesel. Nos dois últimos anos, em especial 2016, com a redução abrupta do preço do petróleo houve um abalo no mercado de biocombustíveis, reduzindo a sua taxa de crescimento. Esse fato não chegou a refletir negativamente na relação oferta/demanda, uma vez que esse setor encontra-se amparado na maior parte dos países

---

[6] <http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf>. Acesso em 31.09.2017

que os produzem, por dispositivos legais que tornam obrigatório seu uso (OECD/FAO, 2017).

A manutenção desses dispositivos por parte dos governos é um ponto destacado em todos os congressos e convenções do setor como medida crucial para manter a oferta de glicerina dentro do cenário esperado. A expectativa de manutenção desses dispositivos ganha contornos dramáticos com a ascenção de líderes como Donald Trump, atual presidente dos Estados Unidos, com declarada postura pró indústria fóssil e pouca preocupação com as questões ambientais, principal pilar de sustentação das legislações em favor dos biocombustíveis.

3.5. GLICERINA COMO MATÉRIA-PRIMA – ARTIGOS CIENTÍFICOS E PATENTES

Nunca o termo glicerina causou tanta efervescência nos ciclos científicos e industriais como nos últimos anos, muito provavelmente devido a sua característica favorável à transformação e a disponibilidade de que goza atualmente. Tal efervescência pode ser medida através dos esforços de pesquisa científica e em desenvolvimento tecnológico expressos pelo número de artigos e pedidos de patentes depositados corroborando glicerina como matéria-prima para indústria química.

Freitas (2013) em sua dissertação de mestrado, apresenta estudos empregados na identificação de produtos químicos baseados em glicerol como matéria-prima, alvo de interesse acadêmico e empresarial, através de *data mining* em bancos de artigos científicos e de patentes, classificando-os por tipologia e classe de interesse. A autora concentrou sua pesquisa no período de desenvolvimento da indústria do biodiesel (ano 2000), porém, como os dados levantados remontam até 2011, expandiu-se a pesquisa com base nos mesmos critérios por ela utilizados, até o ano de 2016.

O critério de palavras chaves utilizadas foi: “propan-1,2,3-triol” ou “1,2,3-propanetriol” ou “glycerol” ou “glycerin” ou “glycerine”.

O resultado está representado na Figura 12 como um histograma de evolução do número de trabalhos científicos relacionados à glicerina com aplicabilidade química publicados ao longo dos anos.

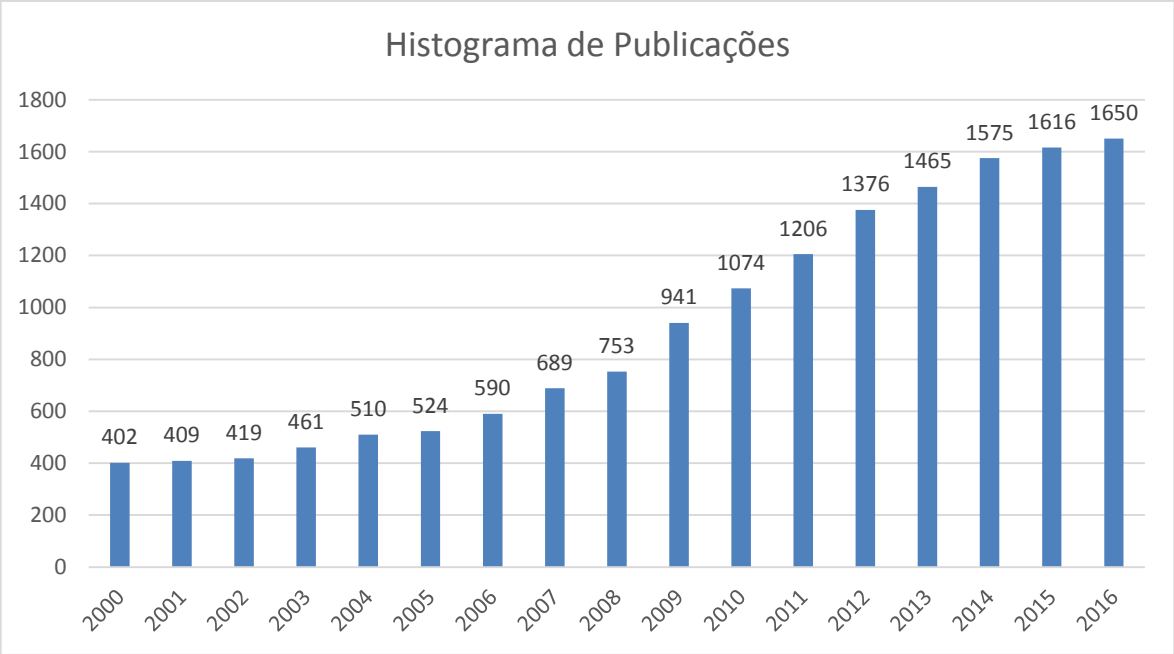


Figura 12 – Evolução do número de publicações sobre o glicerol ao longo do tempo[7].

Da mesma forma, foram expandidos os dados obtidos por Freitas (2013) até o presente em relação ao número de patentes utilizando a mesma base para os termos convolutos ao glicerol com filtros para categorias que remetem à aplicação do mesmo como matéria-prima em processos industriais. Esses dados são mostrados no gráfico da Figura 13.

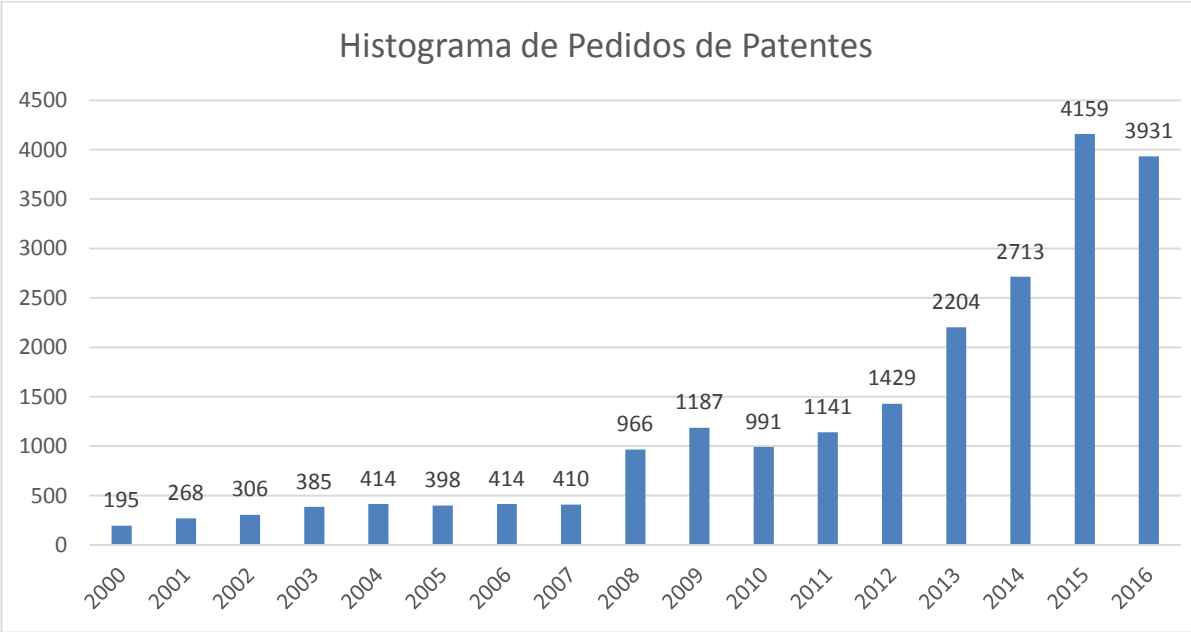


Figura 13 – Evolução do número de patentes sobre o glicerol ao longo do tempo[8].

[7] Baseado em dados de Freitas (2013) expandidos através da base de dados Web of Science™.
[8] Baseado em dados de Freitas (2013) expandidos através da base de dados Derwent Inovations Index.

Esses dois gráficos mostram que a comunidade científica especializada, alinhada com as tendências de mercado, direcionaram nos últimos anos seus esforços para pesquisa e desenvolvimento de conhecimento e produtos que empregam o glicerol como plataforma.

3.6. GLICEROQUÍMICA

3.7. ASPECTOS GERAIS

A gliceroquímica diz respeito aos processos de transformação que utilizam o glicerol, em composições de glicerina, como matéria-prima principal. Atualmente, ela se ocupa em desenvolver e implementar processos de aproveitamento do maior produtor desse insumo, a indústria de biocombustíveis, predominantemente a de biodiesel. Como fora exposto, a glicerina efluente dessa indústria apesar de abundante contém impurezas, incorrendo em um custo de condicionamento aos requisitos dos diversos processos. É importante também que os processos de purificação e produção sejam projetados com vistas à sustentabilidade, pois nesse contexto a gliceroquímica integra uma cadeia que tem como base e justificativa de existência esse valor.

Existem muitas aplicações em desenvolvimento que buscam otimizar custos em consonância com a responsabilidade ambiental na valoração da glicerina. Este trabalho restringiu as possíveis aplicações a processos que envolvem temperaturas moderadas e atuem à pressão atmosférica, pois o objetivo principal é agregar valor e sustentabilidade à cadeia do biodiesel, sendo coerente, portanto, que se invista em soluções passíveis de implementação nessas indústrias cujos processos operam nessas condições. O estudo bibliográfico não está focado, pelo mesmo motivo, em soluções que incorram em plantas complexas, como as que projetam o uso de fluidos supercríticos e sistemas biológicos.

3.8. TRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA POR REAÇÕES DE FUNCIONALIZAÇÃO

Alternativas viáveis de transformação da glicerina em produtos de maior valor são as que fazem uso das conhecidas sínteses orgânicas, mais especificamente as sínteses envolvendo os demais grupos funcionais e o álcool, representado pelo glicerol. A literatura descreve essas sínteses, geralmente, utilizando catalisadores sólidos de natureza ácida, como viabilizadores cinéticos em prol de um maior rendimento e, principalmente, na orientação da conversão ao produto de interesse (seletividade).

A reação entre álcoois e grupos funcionais mais simples como os aldeídos e cetonas, produz compostos conhecidos, respectivamente, como acetais e cetais. As reações são cineticamente parecidas e liberam água, que em catálise heterogênea ácida, pode inativar os sítios do catalisador bem como deslocar a reação no sentido dos reagentes. Uma solução simples para contorno do problema é o uso de solventes orgânicos capazes de formar com a água azeótropos (solventes aromáticos e clorofórmio, são exemplos), atenuando a sua ação inibidora. Isso, no entanto, do ponto de vista de implementação industrial, impõe a necessidade de uma unidade adicional de recuperação do solvente, além de ir de encontro aos princípios fundamentais da química verde e com isso dos pilares de sustentabilidade (ANASTAS e WARNER, 1998).

As reações de acetalização do glicerol fornecem, em geral, dois anéis acetais, um com cinco carbonos e outro com seis (Figura 14). Deutsch *et al* (2007) realizaram essas reações utilizando diferentes catalisadores de característica ácida, como resinas Amberlyst, zeólitas e argila (montmorilonita). A formação de água desloca o equilíbrio favorecendo a reação reversa bem como desativa os poros higroscópicos da zeólita e da argila. As resinas apresentaram maior efetividade. O gargalo encontrado por esse trabalho foi justamente ajustar a taxa de conversão à remoção de água. No trabalho de Silva *et al* (2009) é utilizada uma zeólita H-Beta de alta razão Si/Al, cujos poros tem ambiente hidrofóbico, o que adicionando um solvente azeotrópico levou o rendimento da conversão acima de 90%.

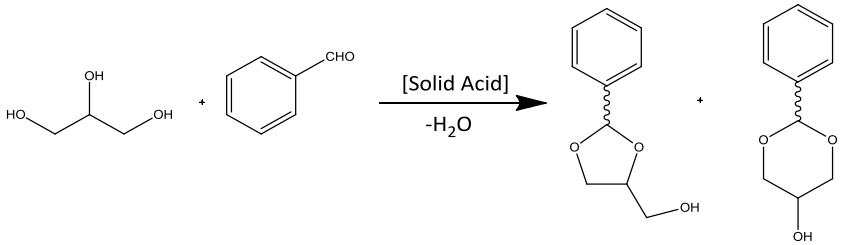


Figura 14 – Simplificação da acetalização glicerol/benzaldeído e seu dois anéis acetais. Adaptado de (DEUTSCH, MARTIN e LIESKE, 2007)

A cetalização do glicerol apresenta as mesmas características cinéticas da acetalização. O cetal é formado apenas por um anel de 3 carbonos (Figura 15) possuindo uma hidroxila exposta, estando mais propenso à hidrólise, fator que restringe seu uso na aditivação de combustíveis com tendências higroscópicas, tais como o biodiesel.

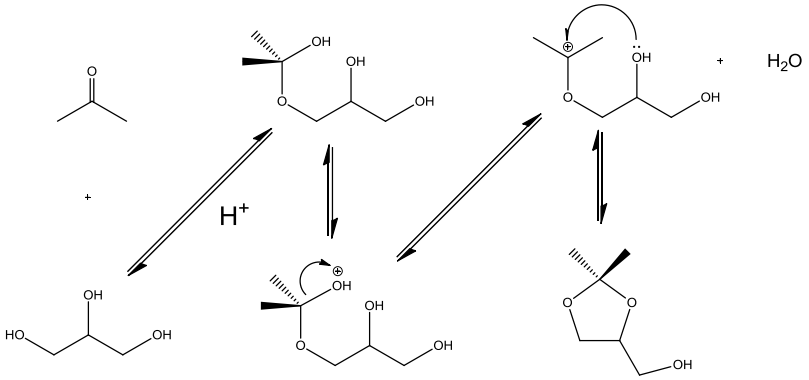


Figura 15 – Simplificação da cetalização glicerol/acetona (*solketal*). Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

A síntese orgânica mais óbvia envolvendo a glicerina é a esterificação. Nos sistemas biológicos mais complexos, os ácidos carboxílicos de cadeia longa são completamente esterificados com glicerol formando os óleos e gorduras (triglicerídeos). Da mesma forma, a esterificação parcial do glicerol forma os mono e diglicerídeos, importantes tensoativos de uso geral. A esterificação do glicerol pode ser utilizada para a produção orientada de mono e diglicerídeos, sendo que para romper a tendência natural de funcionalização de todas a hidroxilas livres, formando um triglicerídeo, é realizada antes a cetalização do glicerol, reagindo-o com acetona (*solketal*), que conforme fora visto deixará apenas uma hidroxila livre (função de proteção). Após a cetalização é realizada uma reação de transesterificação com um triglicerídeo, onde a hidroxila livre do cetal será funcionalizada por um dos ácidos graxos liberados deste, que consequentemente dará origem a um diglicerídeo. O cetal esterificado é levado à hidrólise formando um monoglicerídeo (Figura 16).

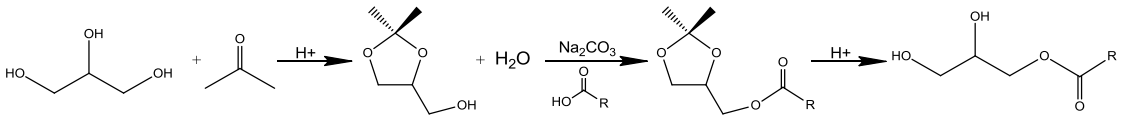


Figura 16 – Produção de monoglicerídeos. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

A esterificação direta entre ácidos graxos e glicerol, no intuito de se formar mono e diglicerídeos foi experimentada por Pouilloux *et al* (1999) e Machado *et al* (2000). Em ambos os trabalhos foram experimentados catalisadores sólidos como resinas ácidas e zeólitas de vários tipos, onde foi possível modular a seletividade entre mono e diglicerídeos, porém, com rendimentos variáveis e abaixo de 54% com resina Amberlyst-

31 (POUILLOUX, ABRO, *et al.*, 1999) e chegando a ínfimos 6% com zeólita Y (MACHADO, PÉREZ-PARIENTE, *et al.*, 2000).

Os éteres também podem ser obtidos a partir do glicerol. Os éteres de glicerol encontram aplicações em solventes orgânicos e aditivos para combustíveis. Eles podem ser obtidos, principalmente, em reações envolvendo alquenos, mas existem vias não triviais que fazem uso de monoálcoois. A eterificação por alquenos é conduzida em presença de catalisadores sólidos de grandes poros como zeólita beta, porém as resinas ácidas estruturadas com macroporos, apresentam melhores resultados em rendimento e seletividade (ZHAO, YI, *et al.*, 2013). Um dos fatores limitantes desse processo é a oligomerização à qual os alquenos podem ser submetidos. A oligomerização pode ser minimizada adicionando-se um outro álcool, em geral o terc-butílico, às custas porém, da inibição da acidez dos sítios catalíticos pela água formada, reduzindo o rendimento da reação (KIATKITTIPONG, INTARACHAROEN, *et al.*, 2011).

O mesmo sistema catalítico pode ser usado para eterificação do glicerol por álcoois primários ou secundários (Figura 17), sendo um viés interessante, seja na utilização da glicerina bruta que leva consigo grande parte do excesso do álcool substituinte (metanol ou etanol) ou mesmo integração entre o setor de etanol e biodiesel, apesar do baixo rendimento da eterificação de álcoois primários, relatado pela literatura, em relação aos secundários (MELERO, VICENTE, *et al.*, 2012).

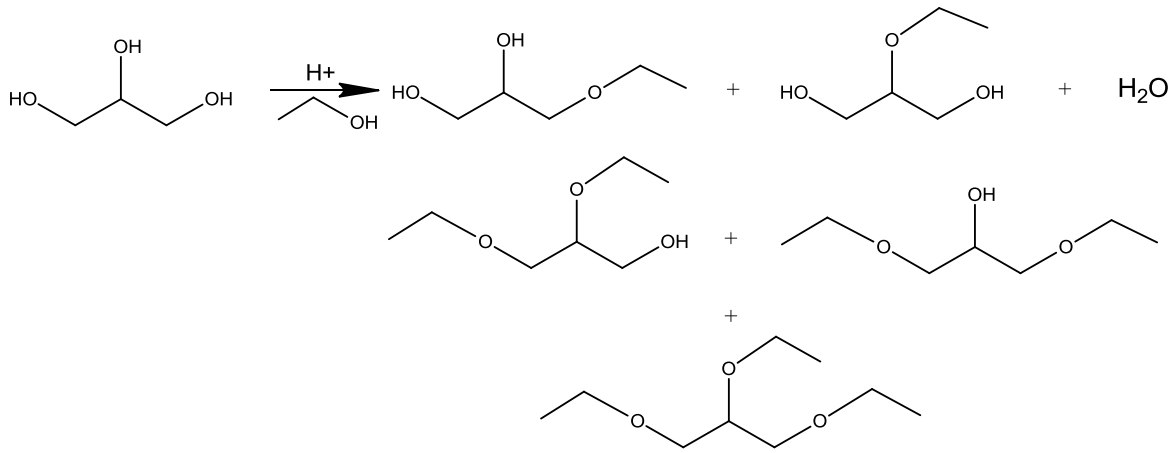


Figura 17 – Eterificação do glicerol com etanol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009)

Os éteres de glicerol têm um bom potencial de uso da glicerina bruta oriunda da produção de biodiesel. A produção de éteres do glicerol a partir de reações de alquilação, como a síntese de Williamson, antevê uma etapa de desprotonação das hidroxilas do glicerol, para que em seguida ocorra de fato a reação com o agente alquilante. A

desprotonação pode ser realizada mantendo o meio reacional alcalino, fato já consolidado quando se utiliza a glicerina bruta. Queste *et al.* (2006) conseguiram excelentes resultados na produção de 1-alquil-glicerol éteres a partir da reação entre um cetal formado entre acetona e glicerol (*solketal*) e a alquilação deste com halogenetos de alquila em condições alcalinas (Figura 18).

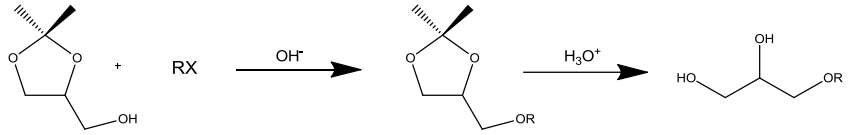


Figura 18 – Produção do monoéter 1-alquil-glicerol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

A esterificação do glicerol se mostra como uma operação complementar à transesterificação, uma vez que possibilita novamente a acilação do glicerol, porém com ácidos carboxílicos específicos, modulando a produção de glicerídeos sob demanda específica. A acetilação do glicerol (reação com ácido acético) leva à obtenção das acetinas (Figura 19), classe de compostos em que a triacetina é a substância de maior aplicabilidade industrial, sendo utilizada na plastificação de filmes celulósicos[9], como veículo em fármacos[10], principalmente, em pomadas antifúngicas[11], filtros de cigarro[12] e em estudos recentes como aditivo para combustíveis (KHAYOON e HAMEED, 2011).

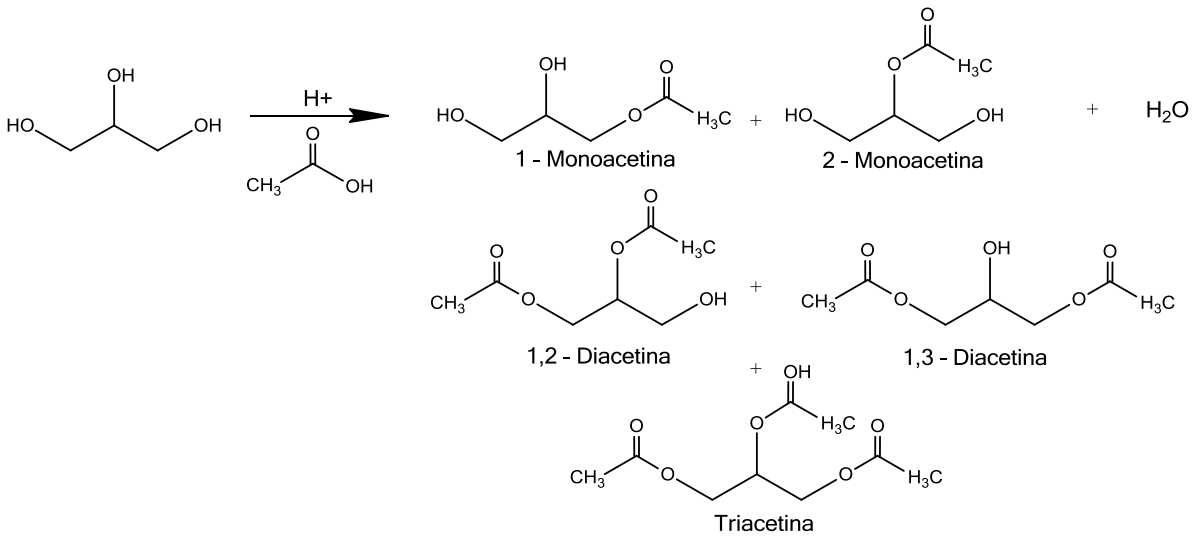


Figura 19 – Produção da triacetina. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

[9] Patente US20100093885A1 (2009) - *Plasticizer preparations.*
[10] Patente US5601839A (1995) - Triacetin as a penetration enhancer for transdermal delivery of a basic drug.
[11] Patente GB845029A (1960) - Fungicidal compositions containing triacetin.
[12] Patente US3144024A (1960) - Impregnated filter means for tobacco articles.

3.9. TRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA POR REAÇÕES COM ÁCIDOS FORTES

A epicloridrina, importante precursor de resinas e polímeros, pode ser produzida através de um processo em duas etapas. A primeira etapa consiste na reação entre glicerol e ácido clorídrico em presença de catalisadores com características de ácidos de Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, dentre outros), tendo como produtos dessa reação os isômeros 1,2-dicloro-3-propanol e 1,3-dicloro-2-propanol. A segunda etapa envolve o tratamento alcalino dos isômeros formando a epicloridrina (Figura 20). Esta rota foi desenvolvida pela Solvay (KRAFFT, FRANCK, *et al.*, 2008).

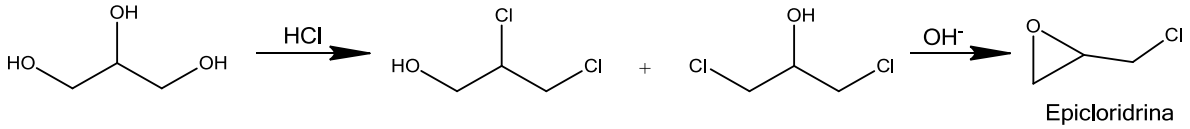


Figura 20 – Produção da epicloridrina. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

3.10. TRANSFORMAÇÃO DA GLICERINA POR REAÇÕES DE CARBONATAÇÃO

Dentre as aplicações que envolvem a glicerina como matéria-prima, uma das mais promissoras envolve sua carbonatação. O carbonato de glicerina pode ser utilizado como monômero para importantes tipos de polímeros como, poliéster, poliamida, policarbonato, dentre outros. Ele pode ser obtido através de várias rotas de produção. A literatura descreve vários processos em que os agentes de carbonatação são carbonatos cíclicos do eteno e propeno. Rotas que apresentam magnitudes energéticas mais brandas baseiam-se na reação entre complexos nitrogenados e o glicerol. A reação com a ureia, ocorre em temperaturas relativamente altas (próximo aos 180°C) e com longos tempos de reação (TENG, NGOH, *et al.*, 2014). Uma rota promissora do ponto de vista energético é a que faz uso do carbonil-di-imidazol (CDI). Reagindo com o glicerol à temperatura ambiente forma o carbonato de glicerina e imidazol em minutos, sendo favorecida quando ocorre em meio alcalino, possibilitando e incentivando, o uso da glicerina bruta como matéria-prima (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). Essa reação pode ser vista na Figura 21.

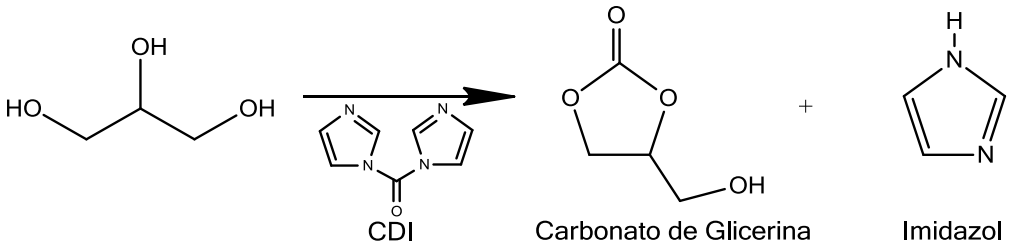


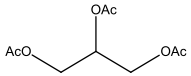
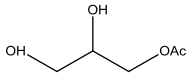
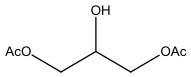
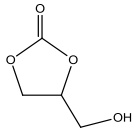
Figura 21 – Carbonato de glicerina via carbonil-di-imidazol. Adaptado de (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009).

3.11. VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA

Do exposto, existem vários processos que permitem a valoração da glicerina pela transformação da mesma em produtos de maior valor agregado. No entanto, a viabilização em escala produtiva desses processos restringe o portfólio de aplicações, sendo hoje um dos grandes desafios da gliceroquímica desenvolver rotas com viabilidade técnico-econômica para produção efetiva. O presente trabalho, em coerência com essa premissa, busca rotas implementáveis *in loco*.

A maioria dos processos supracitados fazem uso de catálise heterogênea, porém, em muitos deles, os resultados apresentam se significativamente melhores, em rendimento e seletividade, quando se utilizaram resinas ácidas ou zeólitas especiais, incorrendo em um alto custo de instalação (CAPEX) e operação (OPEX). Alguns processos, no entanto, além de apresentarem viabilidade produtiva, surpreendem pela grande adaptação ao contaminante alcalino da glicerina bruta. O Quadro 1 compila alguns dos principais produtos obtidos nas condições de temperatura, pressão e magnitude de custo operacional vigentes nas unidades de produção de biodiesel.

Quadro 1 – Aplicações possíveis de serem desenvolvidas em indústrias de biodiesel com poucas adaptações.

PRODUTO	REAÇÕES ENVOLVIDAS	DESAFIOS	COMPLEXIDADE	APLICAÇÕES
Triacetina 	Esterificação	Catalisadores Sulfonados Zeólitas ácidas Sistemas de Refluxo	Média	Aditivos para Biodiesel Aditivos para Diesel Cosméticos Fungicida
Monoacetina 	Esterificação	Catalisadores Sulfonados Zeólitas ácidas Sistemas de Refluxo	Média	Explosivos Solvente para Tintas
Diacetina 	Esterificação	Catalisadores Sulfonados Zeólitas ácidas Sistemas de Refluxo	Média	Lubrificante Amaciante Solvente
Carbonato de Glicerina 	Carbonatação	Obtenção do carbonil-di-imidazol (CDI)	Baixa	Solvente Monômero do Poliéster Monômero do Policarbonato Monômero da Poliamida

Fonte: Autor.

3.12. TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA – UMA ESCOLHA SUSTENTÁVEL

A indústria de biodiesel mantém uma forte dependência em relação à soja. Principal matéria-prima, dada a sua disponibilidade (*commodities*) e características físico-químicas favoráveis à transesterificação, ela transfere ao setor toda volatilidade mercadológica e sazonal à qual está exposta. Para reduzir essa dependência, que afeta, principalmente, o preço ao longo da cadeia produtiva, a maioria dos *players* do mercado de biodiesel no Brasil, não-verticalizados no setor da soja, investe em *blends* com outras fontes, em geral, mais baratas. Esse *blend* é limitado pela disponibilidade, viabilidade de integração produtiva e qualidade (parâmetros de especificação) do biodiesel por ele preparado, uma vez que as características físico-químicas de um éster de cadeia longa são espelhadas do ácido graxo do qual deriva.

Entre os materiais graxos utilizados para compor com o óleo de soja o *pool* de matérias-primas da indústria brasileira de biodiesel, o principal é o sebo bovino. Ele agrega características mercadológicas importantes como produção em escala compatível ao setor e preço competitivo, uma vez que é tido como resíduo no processo de produção de carne bovina. Utilizado em *blends* com matérias graxas mais nobres, melhora o custo da matéria-prima, maior desafio para indústrias não-verticalizadas. De fato, a redução no custo da matéria-prima é proporcional ao percentual de sebo que compõe o *blend*.

A predominância de triglicerídeos de ácidos graxos saturados (classse dos esteáricos) no sebo bovino impõe uma limitação técnica no seu uso, a alteração dos parâmetros de escoamento, expressos, principalmente, pela viscosidade e pelo Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (CFPP - *Cold Filter Plugging Point*), que reflete as características de fluidez de um fluido quando submetido a baixas temperaturas, conforme definido pela ANP[13]. Para contornar essa limitação e aumentar o percentual do sebo em *blends*, as empresas buscam aditivos que melhorem a característica de fluidez do biodiesel sem, no entanto, perder a viabilidade econômica do seu uso.

Entre os derivados da glicerina elencados no Quadro 1, vislumbrando as características de processo adequadas ao grau tecnológico e de perspectiva de investimento da indústria do biodiesel, a triacetina apresenta uma grande vantagem que é a sua incorporação ao produto fim dessas indústrias, o biodiesel. Uma de suas aplicações é a aditivação do biodiesel (KONG, AROUA, *et al.*, 2016), com objetivo principal de

[13] Regulamento Técnico ANP Nº 4/2012, anexo à Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012

melhorar suas propriedades de fluidez, reduzindo viscosidade e, principalmente, a temperatura de CFPP (MEIRELES e PEREIRA, 2013). Garcia *et al.* (2008) demonstram também efeitos positivos com uso da triacetina no biodiesel em outros parâmetros de especificação (ANP, 2012) como estabilidade oxidativa e ponto de fulgor.

A produção e uso da triacetina como aditivo dentro das próprias unidades de produção de biodiesel não só valora o subproduto glicerina, mas também, toda a cadeia, pela redução integral de custo.

A sustentabilidade do negócio aumenta em todos os pilares, melhorando a percepção de lucro pela flexibilização da matriz de matérias-primas, pelo uso de matérias graxas de menor custo. Possibilita maior inclusão social com a inserção mais consistente do OGR na cadeia, além de que a inclusão de óleos mais viscosos, como os obtidos de oleaginosas nativas de regiões semiáridas favorece o desenvolvendo essas regiões, cumprindo assim uma das premissas do lançamento do PNPB.

Do ponto de vista da *Green Chemistry*, o processo torna-se mais verde (*eco-friendly*), absorvendo o conceito de biorrefinaria integrada. A redução na disposição de resíduos gerados internamente, torna mais eficiente o ciclo de vida do biodiesel. O uso de matéria-prima residual, reduz a disposição ambiental de rejeitos de outros setores. A maior participação de cadeias saturadas, transferidas ao produto final, reduz a emissão de gases do efeito estufa (PIRES, MAYORAL, *et al.*, 2011).

3.13. PRODUÇÃO DE TRIACETINA A PARTIR DA GLICERINA – ESTADO DA ARTE

O termo produção de triacetina é na verdade uma simplificação do processo de obtenção de acetinas com maior seletividade à triacetina. As acetinas são tecnicamente glicerídeos de cadeia curta, formados pela esterificação do glicerol por ácido acético, ácido carboxílico com dois carbonos na cadeia. O glicerol pode ter suas hidroxilas totalmente esterificadas, formando a triacetina ou parcialmente esterificadas, formando diacetina (esterificação de duas hidroxilas) ou monoacetina (esterificação de uma hidroxila). A reação de esterificação do glicerol por ácido acético é endotérmica e ocorre com a substituição gradual das suas hidroxilas, liberando uma molécula de água em cada etapa. As ligações éster das acetinas são suscetíveis a hidrólise, sendo as reações de esterificação reversíveis devido à água formada.

Galan *et al.* (2009) propuseram um modelo cinético de esterificação do glicerol por ácido acético em fase líquida, representada na Tabela 3, onde a espontaneidade da

hidrólise da monoacetina pode serfacilmente observada. Entre as acetinas, a triacetina é a que possui maior aplicabilidade na indústria, porém a sua obtenção envolve a ocorrência de três etapas seriadas, possuindo menor seletividade direta.

Tabela 3 – Reaçãoes parciais de formação das acetinas e seus parâmetros cinéticos.

i	REAÇÃO	TAXA DE REAÇÃO	CONSTANTE CINÉTICA $(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	
			i	$-i$
1	$GliOH + AcOH \leftrightarrows MAc + H_2O$	$r_i = k_i C_{GliOH} \cdot C_{AcOH} - k_{-i} C_{MAc} \cdot C_{H_2O}$	$5{,}24 \times 10^{-4}$	0,000856
2	$MAc + AcOH \leftrightarrows DAc + H_2O$	$r_i = k_i C_{MAc} \cdot C_{AcOH} - k_{-i} C_{DAc} \cdot C_{H_2O}$	$9{,}69 \times 10^{-5}$	216
3	$DAc + AcOH \leftrightarrows TAc + H_2O$	$r_i = k_i C_{MAc} \cdot C_{AcOH} - k_{-i} C_{TAc} \cdot C_{H_2O}$	$6{,}26 \times 10^{-2}$	1,86

Fonte: Adaptado de Galan *et al.*

A necessidade de se remover a água do meio reacional na medida em que ela se forma, exige, além da operação unitária de reação, uma operação de destilação no intuito de materializar a remoção da água e do ácido acético em excesso. Isso envolve uma substancial demanda energética uma vez que são necessárias mais de uma etapa dessas duas operações para se obter um rendimento satisfatório.

O processo clássico para obtenção de triacetina em regime contínuo se baseia em duas etapas centrais. Na primeira etapa uma corrente líquida de glicerol é colocada em contato em um reator de esterificação com uma corrente gasosa composta por ácido acético e vapor d'água, em uma relação de 226% de excesso de ácido acético sobre a vazão mássica *m* de glicerol. A corrente líquida efluente da etapa de esterificação, rica em mono e diacetinas, segue para uma nova etapa, a acetilação final, recebendo anidrido acético líquido em contra-corrente a uma razão de 75% da massa de acetinas afluente ao reator. O anidrido acético tem a vantagem de consumir a água gerada na etapa anterior e na esterificação da última hidroxila para a formação da triacetina, desidratando o meio reacional. A corrente efluente segue para uma etapa de retificação da triacetina com recuperação do ácido e anidrido acético em excesso. Este processo foi patenteado (BREMUS, DIECKELMANN, *et al.*, 1983) e tem suas etapas representadas no diagrama da Figura 22.

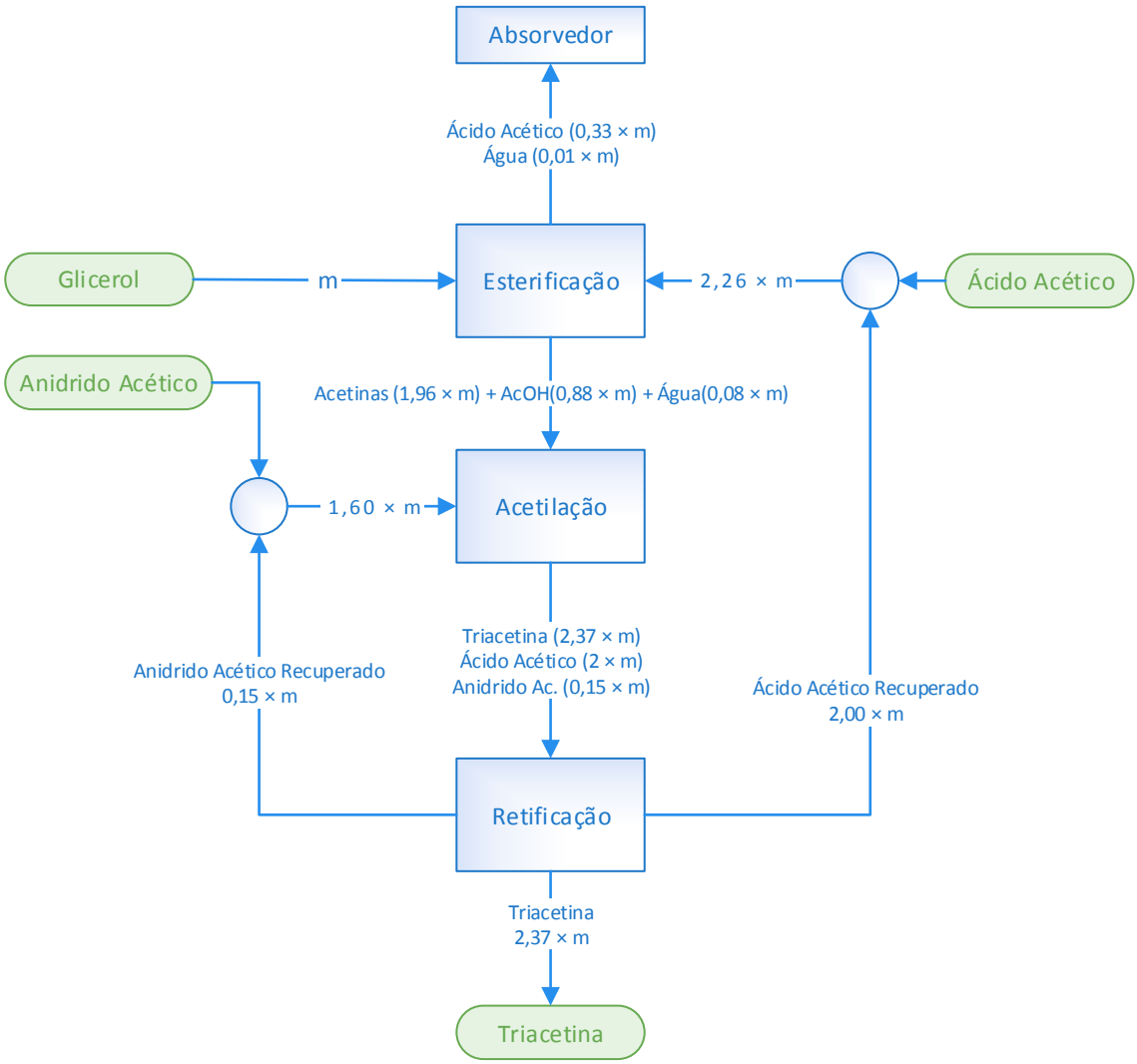


Figura 22 – Processo clássico de obtenção de Triacetina. Na figura, as diversas correntes do processo têm suas vazões correlacionadas com a vazão mássica m de entrada do glicerol. Adaptado da patente US4381407A.

O processo clássico apresenta o inconveniente de demandar altas temperaturas – para vaporizar as correntes de ácido acético – e pressões bem acima da atmosférica, além de incorporar o anidrido acético, insumo até quatro vezes mais caro que o ácido acético no mesmo grau de pureza. Uma alternativa mais econômica está no uso da destilação reativa, ou seja duas operações unitárias em uma mesma unidade, favorecendo a imediata remoção da água e reduzindo as perdas energéticas por acoplamento de processos. Siricharnsakunchai *et al.* (2012) simularam um processo de produção de triacetina envolvendo glicerol e ácido acético em uma coluna de destilação reativa. Os resultados obtidos mostram uma menor demanda energética e pressões de trabalho drasticamente mais baixas que em processos clássicos.

Apesar de ser mais econômica, a destilação reativa não soluciona o problema do alto esforço energético, persistindo a demanda por altas temperaturas e pressões. Uma

solução para aumentar o rendimento e seletividade com ênfase na redução de custos está no emprego da catálise heterogênea, que busca viabilização cinética através da redução da energia de ativação necessária para a ocorrência das reações de interesse aliado ao reuso dos catalisadores, cujas características físicas distam dos participantes do meio reacional, possibilitando a sua recuperação. A literatura demonstra que catalisadores ácidos têm ótima performance em reações de funcionalização de hidroxilas (TAN, ABDUL AZIZ e AROUA, 2013) oferecendo condições energéticas bem mais brandas que os processos tradicionais. Trabalhos recentes demonstram um direcionamento acadêmico e tecnológico no emprego de catalisadores sólidos de característica ácida na produção de acetinas.

3.14. CATALISADORES SÓLIDOS – FUNCIONALIZAÇÃO À TRIACETINA

3.15. ASPECTOS GERAIS

Os catalisadores sólidos mais eficientes em conversão e seletividade para di e triacetina segundo os trabalhos de Gonçalves *et al.* (2008) e Melero *et al.* (2006) são as resinas ácidas de troca iônica, como a Amberlyst-15, argilas ativadas, como a Montmorilonita e materiais mesoestruturados sulfonados, todos alcançando conversões acima de 90%. Esses estudos apresentam como ponto de coerência o fato de que a conversão e seletividade à triacetina está ligada à presença de sítios ácidos, principalmente, de Brönsted. A alta densidade de grupos sulfônicos (sítios ácidos) da Ambertyst-15, leva à melhor conversão e seletividade entre os citados, porém a sua baixa estabilidade térmica, inviabiliza seu uso em escala produtiva. Neste sentido, as pesquisas em catalisadores ácidos substitutos, dotados de elevada atividade, baixo custo e estabilidade térmica e mecânica em reações de funcionalização do glicerol avançam.

Konwar *et al.* (2015) avaliaram a seletividade de forma e os efeitos de acidez na acetilação do glicerol por anidrido acético em catálise por Zeólitas e Carvões Mesoporosos Sulfonados. Eles estabeleceram o diâmetro crítico das moléculas de reagentes e produtos através de cálculos envolvendo cálculos de DFT (Teoria do Funcional da Densidade, em inglês). Essas medidas foram confrontadas com as dimensões diâmetro do poro (diâmetro máximo de uma esfera/molécula que pode se difundir ou entrar no poro) e espaço do poro (diâmetro máximo de uma esfera/molécula que pode ser incluída ou formada dentro do poro), conforme está representado na Figura 23.

Os dados dimensionais poro do catalisador/molécula foram correlacionados com a conversão e seletividade à triacetina propiciada por cada catalisador (Tabela 4).

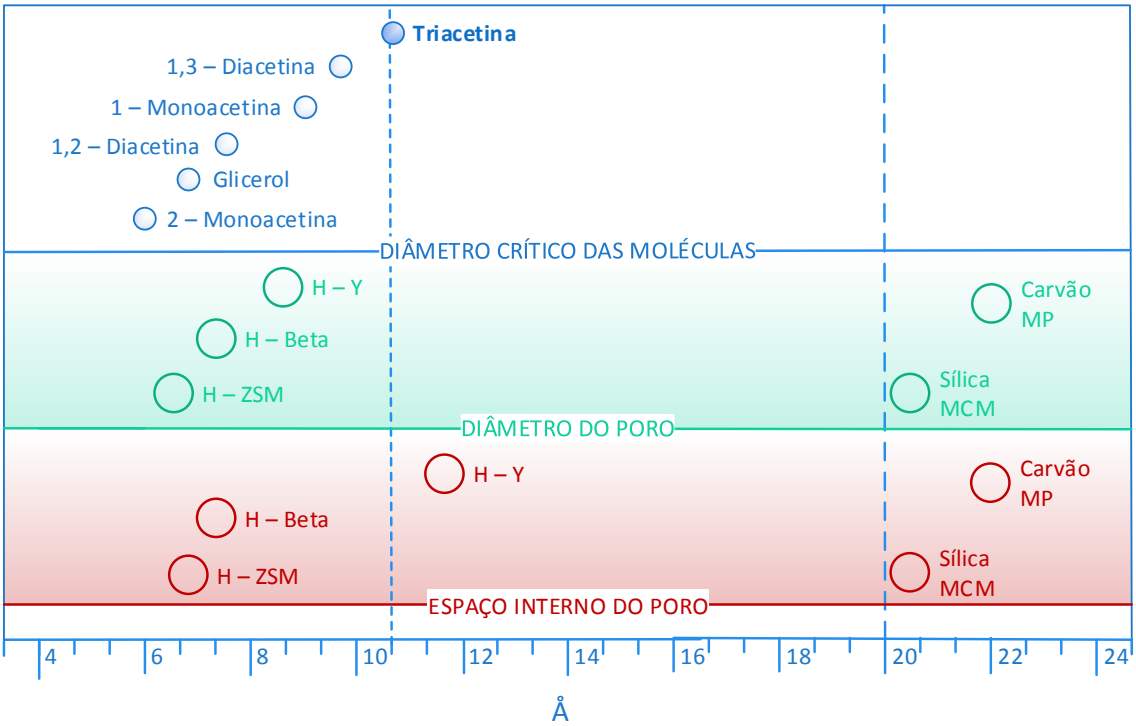


Figura 23 – Diâmetro crítico das moléculas de glicerina e acetinas em relação às dimensões de poro dos diversos catalisadores. Adaptado de (KONWAR, MAÄKI-ARVELA, *et al.*, 2015).

A seletividade de forma predomina como indutor de conversão preferencial à triacetina no caso de zeólitas ácidas microporosas. No mecanismo proposto, os sítios ácidos, localizados no interior dos poros, promovem a reação de acetilação, porém devido ao impedimento estérico, apenas glicerol, monoacetina e 1,2-diacetina conseguem entrar no poro, sendo esse o fator preponderante para a seletividade à triacetina [e 1,3-diacetina] na Zeólita-Y.

Nos catalisadores mesoporosos (poros muito maiores que o diâmetro crítico das moléculas produtos e reagentes), a ausência de impedimento estérico, torna a densidade de sítios ácidos o fator preponderante na seletividade à triacetina. Entre os dois fatores, os autores concordam que a presença de sítios ácidos tem um papel preponderante na condução da esterificação.

Tabela 4 – Efeito dos tipos de catalisadores na seletividade das acetinas. Cenário de conversão completa.

CATALISADOR	CLASSE DE CATALISDORES	SELETIVIDADE A 100 MOL% DE CONVERSÃO		
		MONOACETINA	DIACETINA	TRIACETINA
H-ZSM-5	Zeólitas	0,0	40,6	59,4
H-Beta		0,0	34,3	65,7
H-Y		0,0	0,2	99,8
ACSHT	Carvão de *p. pinnata* sulfonado	0,0	35,0	65,0
MCM-41	Silicatos/aluminosilicatos mesoporosos	75,5	16,2	8,16
MCM-48		46,0	43,6	10,4
AC450	Carvão ativado (carbonização a 450 °C)	50,9	48,4	0,7
AC500	Carvão ativado (carbonização a 500 °C)	55,0	43,8	1,2
AC600	Carvão ativado (carbonização a 600 °C)	53,4	46,6	0,0
AC450S	AC450 funcionalizado (sulfonado)	0,0	0,0	100,0
AC500S	AC500 funcionalizado (sulfonado)	0,0	18,8	81,2
AC600S	AC600 funcionalizado (sulfonado)	0,0	0,0	100,0

Fonte: Adaptado de Konwar *et al.* (2015)

Os carvões sulfonados utilizados por Konwar *et al.* (2015) além de apresentarem resultados substancialmente melhores, levam vantagem nos quesitos de preparação; além da maior facilidade, importam conceitos de sustentabilidade uma vez que o ACSHT foi preparado a partir da biomassa do rejeito da prensagem da oleaginosa *pongamia pinnata* (torta das sementes prensadas).

Konwar *et al.* (2015) replicaram os testes utilizando ácido acético, porém encontraram baixo rendimento e seletividade. Esse fato pode ser explicado por não utilizarem nenhuma técnica para remoção da água formada como produto da esterificação das hidroxilas do glicerol. Sítios ácidos tendem a sofrer desativação por hidrólise.

3.16. CATALISADOR GLICEROL-CARBONO-SULFONADO (GC – SO_3H)

Os catalisadores sólidos de natureza ácida baseados em substratos de carbono vêm substituindo o uso de ácidos minerais fortes na catálise homogênea em fase líquida com vantagens significativas, como aumento da atividade e seletividade a produtos específicos, maior vida útil do catalisador, custos de projeto mais eficientes, pela redução na corrosão de equipamentos, facilidade de separação dos produtos e reuso.

Os carvões sulfonados representam bem essa classe de catalisadores, tendo como centros ativos o grupamento sulfônico, ácido de Brönsted. São potenciais substitutos do ácido sulfúrico, utilizado em catálise homogênea. Produzidos a partir da carbonização parcial de substratos orgânicos ricos em carbono, podem ter os grupos sulfônicos superficiais inseridos durante ou após a carbonização.

O substrato orgânico, historicamente baseado em açúcares, atualmente tem ganhado um apelo sustentável com o uso de resíduos lignocelulósicos, como fibra e casca de coco, casca de amendoim, prensados de palha de arroz e bagaço de cana, dentre outros produzindo-se, assim, catalisadores alinhados com os princípios da química verde (MANTOVANIA, AGUIAR, *et al.*, 2015). O processo mais simples de produção de um catalisador carbono-sulfonado consiste na mistura *one-pot* entre o substrato orgânico e ácido sulfúrico concentrado sob aquecimento. O ácido sulfúrico age como desidratante do substrato orgânico doando grupamentos SO_3^- (sulfonação). Konwar *et al.* (2015) obtiveram seus carvões mesoporosos sulfonados utilizando este processo tendo como substrato orgânico a torta prensada da oleaginosa popularmente conhecida como fava indiana (*pongamia pinnata*). Mar e Somsook (2012) utilizaram substrato semelhante, restos de *vermicelli* de feijão mungo, na obtenção de um catalisador utilizado em esterificação de ácidos graxos.

Gangadhar *et al*. (2013) reportaram o desenvolvimento de um método simples e rápido para a preparação de um catalisador carbono-sulfonado, tendo como substrato a glicerina loira, oriunda dos processos de produção de biodiesel. No método reportado, a glicerina é aquecida juntamente com ácido sulfúrico em excesso ocorrendo a sua carbonização parcial e formação de oligômeros policíclicos aromáticos enquanto os mesmos são funcionalizados por grupamentos sulfônicos *in situ*. Eles ainda realizam experimentos de acetilação de diferentes álcoois, fenóis e aminas por anidrido acético sem uso de solventes e com temperatura moderada de 65 °C auxiliados unicamente pelo catalisador glicerol-carbono-sulfonado (GC – SO_3H) sintetizado e, com base nos dados de rendimento aos produtos objetivados, provaram a sua eficiência na acetilação de hidroxilas.

Os mesmos autores anos antes utilizaram esse catalisador na produção de biodiesel por esterificação de óleos com altos percentuais de ácidos graxos livres, obtendo bons rendimentos em ésteres metílicos (DEVI, GANGADHAR, *et al.*, 2009). Esses dois trabalhos lançam as bases para o desenvolvimento de um catalisador GC – SO_3H a partir da glicerina loira, com densidade de sítios sulfônicos suficientes para se obterem bons rendimentos e seletividade na produção de triacetina a partir também da glicerina loira.

A temperatura final de carbonização parece exercer papel fundamental nos processos de produção de catalisadores carbono-sulfonados, seja no rendimento em massa de catalisador (DEVI *et al.*, 2009 e KONWAR *et al.*, 2015), seja na quantidade de

sítios ácidos. Dados da literatura mostram que análises termogravimétricas envolvendo grupamentos sulfônicos associados a substratos orgânicos tem sua faixa de temperatura de extinção entre 250 °C e 390 °C ((LEE, 2013), (NASEF, SAIDI e NOR, 2000) e (ZAIDI, MIKHAILENKO, *et al.*, 2000)).

3.17. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES CARBONO-SULFONADOS

Os catalisadores carbono-sulfonados têm sua atividade intrinsecamente ligada à densidade de sítios ácidos, razão entre a acidez (mmol H^+/g) e sua área superficial (m^2/g), sendo essa uma propriedade fundamental a ser determinada. Konwar *et al.* (2015) utilizam para a técnica NH_3-TPD (Dessorção da Amônia a Temperatura Programada) para estimar a acidez dos catalisadores enquanto que Mar e Somsook (2012) e Devi *et al.* (2009) utilizam titulação ácido-base de retorno para esse fim. No entanto, conforme Moreno e Rajagopal (2009), esses métodos frequentemente não são reprodutíveis entre si, mas apresentam uma correlação em magnitude.

Os métodos baseados em titulação ácido-base mais eficientes para estimar a acidez de catalisadores, são aqueles precedidos de uma etapa de neutralização por base forte ou de troca iônica. Brum *et al.* (2011), em seus estudos sobre esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores sulfatados, propõem um método para determinação de acidez através de neutralização e titulação de retorno. Na etapa de neutralização 100 mg de catalisador são colocados em contato e sob leve agitação com 20mL de solução NaOH 0,1 mol/L por 3 horas, ocorrendo ataque e neutralização dos sítios ácidos e hidrólise de grupos sulfônicos na superfície do catalisador. Em seguida, retiram-se alíquotas da solução básica, titulando-a com HCl 0,1 mol/L até a neutralidade com ajuda de um indicador ou pHmetro. Com base no volume gasto de HCl calcula-se a nova concentração da solução de NaOH. Por inferência, a acidez do catalisador, pode ser obtida pela diferença entre a concentração inicial e final da solução de NaOH.

López *et al.* (2007), apresentam uma técnica precedida de hidrólise dos grupamentos sulfônicos e troca iônica entre o H^+ do catalisador e o Na^+ de uma solução aquosa saturada com NaCl. Na primeira etapa, cerca de 100 mg de catalisador são pesados e imergidos em 10 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) a 3,42 mol/L, sob agitação por 30 horas. Durante esse período ocorre uma troca de íons entre o H^+ da superfície do catalisador e o Na^+ na solução. Em seguida, solução de NaCl com íons H^+ dissolvidos é titulada com uma solução de NaOH 0,05 mol/L, até a neutralidade, sendo

monitorada por um pHmetro ou indicador. O produto do volume gasto de NaOH até o ponto de equivalência pela concentração da solução titulante corresponde diretamente à quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador. Dijs *et al.* (2003) utilizaram técnica semelhante para estimar a quantidade de sítios ácidos em esferas de poliestireno com retículos monoméricos sulfonados.

Quanto à determinação da área superficial, a literatura consultada é unânime em utilizar a adsorção/dessorção de nitrogênio a temperatura constante aplicada ao método de Branauer-Emmett-Teller (BET). Na Tabela 5 são compilados dados de acidez e área superficial de alguns catalisadores carbono-sulfonados encontrados na literatura e a resina Amberlyst-15 como comparativo.

Tabela 5 – Acidez e área superficial de catalisadores sulfonados. Compilado da literatura.

CATALISADOR	SUBSTRATO	Área S_{BET} (m^2/g)	ACIDEZ ($mmolH^+/g$)		TEMPERATURA DE PREPARO(°C)
			TPD-NH^3	TITULAÇÃO	
AC450S[a]		533	4,68	-	450
AC500S[a]	Carvão Ativado	483	6,07	-	500
AC600S[a]		352	6,36	-	600
ACSHT[a]	p. pinnata	< 1	6,84	-	180
C473SO_3H[b]		1	-	0,41	200
C573SO_3H[b]	v. radiata	18,1	-	1,53	300
C673SO_3H[b]		< 1	-	0,58	400
GC – SO_3H[c]	Glicerol	1	-	1,6	210
Amberlyst-15[d]	Resina	30	4,7	-	-

Fonte: Elaboração própria com base na literatura assinalada.
[a] Konwar *et al.*(2015)
[b] Mar e Somsook (2012)
[c] Glicerol Carbono-Sulfonado, Devi *et al.* (2009)
[d] Meireles e Pereira(2012)

Nos catalisadores carbono-sulfonados, os grupos sulfônicos ligados a aromáticos policíclicos, são os sítios ácidos mais ativos, no entanto existem grupamentos ácidos menores com baixa atividade catalítica e que são computados na determinação de acidez, e consequentemente na densidade de sítios ácidos. A espectroscopia no infravermelho com tratamento via transformada de Fourier (IR-FT) pode ser utilizada para identificar os grupos funcionais que compõem o catalisador e assim avaliar a presença e magnitude de interferentes ácidos.

Além da densidade de sítios ácidos, a acessibilidade aos mesmos pelas moléculas reagentes determina diretamente a eficiência do catalisador. As propriedades texturais

refletem essa característica. A literatura elege a adsorção de N_2 como método principal na investigação das propriedades estruturais e de rede dos catalisadores sólidos.

3.18. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR GC – SO_3H

O trabalho desenvolvido por Devi *et al.* (2009) envolve o preparo de um catalisador glicerol carbono-sulfonado semelhante ao proposto no presente trabalho. Eles apresentam um protocolo de caraterização completo avaliando acidez, área superficial, propriedades texturais e grupos funcionais presentes. Em seus experimentos, constataram que o GC–SO_3H produzido possui uma composição elementar $CH_{0.53}S_{0.02}O_{0.42}$, o ensaio de Difração de Raios-X associado a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-XRD), sugere uma estrutura amorfa e com partículas irregulares e maiores que 50 μm. A estrutura não porosa é corroborada pelo ensaio de adsorção de N_2, que reporta uma pequena área superficial de 1,0 m^2/g.

O processamento por transformada de Fourier sobre o espectro de infravermelho do catalisador GC–SO_3H revela picos em comprimentos compatíveis a estiramentos de grupos –SO_3H, além de revelar a presença de estiramentos compatíveis a fenóis e ácidos carboxílicos. A presença desses grupos foi confirmada por ensaios de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).

Por fim, a baixa porosidade e exposição superficial da partícula tornam o impedimento estérico às ligações aos grupos sulfônicos baixo, tornando confiável e mais reprodutiva a medida da densidade de sítios ácidos por titulação potenciométrica ácido-base (ataque aos núcleos ácidos). Os autores encontraram a acidez média de 1,6 mmol/g para o catalisador preparado.

3.19. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho envolve duas etapas experimentais, a primeira consistindo na produção de um catalisador sólido e a segunda, envolvendo a produção de triacetina através da esterificação do glicerol por ácido acético com auxílio do catalisador produzido. A possibilidade de um elevado número de experimentos pela variação dos diversos parâmetros envolvidos em cada etapa impõe a necessidade de se estabelecerem métricas de planejamento para tornar factível e ordenada a execução dos ensaios.

Nesse sentido existem diversas ferramentas que auxiliam na condução do experimento e interpretação dos resultados. O planejamento saturado do tipo Plackett-Burman é uma metodologia bastante útil nas etapas preliminares de experimentos

(pesquisa exploratória) com grande número de parâmetros de entrada (variáveis independentes e com interações desprezíveis), selecionando aqueles cuja variação apresenta os maiores efeitos nos parâmetros de saída (PLACKETT e BURMAN, 1946). Podendo, por exemplo ser usada na seleção de diversos parâmetros reacionais como temperatura, concentração de catalisador, agitação e concentração do reagente em excesso, daqueles que apresentem variações mais significativas no rendimento do processo.

O modelo proposto por Robin L. Plackett e J. P. Burman consiste na construção de uma matriz saturada de Hadamard, conjugando ensaios *versus* parâmetros. Por definição, uma matriz de Hadamard é quadrada ($n \times n$), tem elementos discretos representados, por exemplo, por -1 e +1 e sua ordem n estritamente definida como 1, 2 ou um múltiplo de quatro, conforme a Equação 1.

$$n = \{\{\,1\,\}, \{\,2\,\}, \{\,4 \cdot m\,\} \mid m \in \mathbb{Z}^{+}\} \qquad \text{Equação 1}$$

Na sua aplicação no planejamento fracionário de Plackett-Burman, há que se adicionar mais um corolário à conjectura de Hadamard. A ordem da matriz não pode ser uma potência de dois, uma vez que equivaleria à técnica de Planejamento Experimental Fatorial 2^p, conforme a Equação 2.

$$n = \{\{\,4 \cdot m\,\} \mid 4m \neq 2^{p}, m \in \mathbb{Z}^{+}, p \in \mathbb{Z}^{+}\} \qquad \text{Equação 2}$$

Desta forma, o método parte de conjuntos de 12, 20, 24, 28, 36, 44… ensaios investigando simultaneamente até 11, 19, 23, 27, 35, 43… variáveis independentes. Além disso, por homeomorfismo de grupo, as representações binárias podem ser convencionadas para utilizar quaisquer símbolos, como na representação mais comum, utilizando sinal negativo (-) e positivo (+) em detrimento da representação original de -1 e +1. Na Figura 25 é mostrado um exemplo de uma matriz saturada de Plackett-Burman para 12 ensaios e 11 parâmetros.

Neste método de planejamento, formula-se a matriz saturada de Plackett-Burman, escrevendo-se uma combinação de *n* sinais "+" e "-" em uma dimensão de escolha para os ensaios (linha ou coluna). Na Figura 25 utiliza-se a dimensão linha e *n* = 11 parâmetros. Cada um dos sinais corresponde a um dos dois valores (níveis de influência) fixados para cada parâmetro a ser analisado. Geralmente, são definidos como níveis de influência os valores máximos e mínimos esperados para cada parâmetro (FONTES, 2012). As combinações de sinais na dimensão de ensaios são adicionados até que se atinja o limite

dimensional da matriz, no exemplo da Figura 24, 12 linhas correspondentes aos ensaios. Cada combinação de sinais, definida normalmente de forma aleatória, se comporta na prática como uma regra, especificando os valores de cada parâmetro do experimento, no exemplo representados por X_i, tal que, $\{1 \leq i \leq 11\}$. Realizado o experimento nas condições estabelecidas pelo ensaio, obtém se um ou mais resultados, no exemplo representado por Y_j, tal que, $\{1 \leq j \leq 12\}$. A relação entre os níveis de cada parâmetro e cada um dos resultados são confrontados, obtendo-se assim uma relação entre a influência de cada parâmetro no resultado do experimento. Nota-se que ao contrário de outros métodos de planejamento fracionados, este não avalia interação entre fatores. O processo de construção, execução e análise do método foi simplificado pela incorporaçao do mesmo por diversos pacotes de *softwares* para estatística e planejamento existentes no mercado.

PARÂMETRO / ENSAIO	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	Y
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Y_1
2	−	+	−	+	+	+	−	−	−	+	−	Y_2
3	−	−	+	−	+	+	+	−	−	−	+	Y_3
4	+	−	−	+	−	+	+	+	−	−	−	Y_4
5	−	+	−	−	+	−	+	+	+	−	−	Y_5
6	−	−	+	−	−	+	−	+	+	+	−	Y_6
7	−	−	−	+	−	−	+	−	+	+	+	Y_7
8	+	−	−	−	+	−	−	+	−	+	+	Y_8
9	+	+	−	−	−	+	−	−	+	−	+	Y_9
10	+	+	+	−	−	−	+	−	−	+	−	Y_{10}
11	−	+	+	+	−	−	−	+	−	−	+	Y_{11}
12	+	−	+	+	+	−	−	−	+	−	−	Y_{12}

Figura 24 – Exemplo de matriz saturada de Plackett-Burman. Elaboração própria;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRELIMINARES

O presente trabalho envolve duas etapas centrais, o preparo de um catalisador e seu uso na produção de triacetina, ambas tendo a glicerina loira como principal insumo. O preparo do catalisador expõe a glicerina loira, substrato orgânico rico em carbono, a condições reacionais extremas, como redução por ácido inorgânico forte (ácido sulfúrico concentrado) e temperaturas mais altas, não sendo necessário nenhum tratamento adicional para ser utilizada, a não ser a redução do teor de umidade.

Na etapa de produção da triacetina, a água e demais contaminantes presentes na matriz interferem diretamente no processo e na estabilidade do catalisador, sendo necessário etapas preliminares de condicionamento para remoção, por exemplo, da água e da oleína contidas na glicerina loira.

No intuito de avaliar as características físico-químicas e de desempenho do catalisador, bem como a conversão em acetinas e seletividade a triacetina no processo de produção, faz-se necessário um conjunto de métodos analíticos (etapa auxiliar) para caracterizar cada um desses parâmetros.

Uma etapa de aplicação foi utilizada para avaliar a eficiência da triacetina na melhoria dos parâmetros de escoamento de amostras de biodiesel.

O fluxograma detalhando os macroprocessos envolvendo as etapas principais e auxiliares empregadas no desenvolvimento do presente trabalho é apresentado na Figura 25.

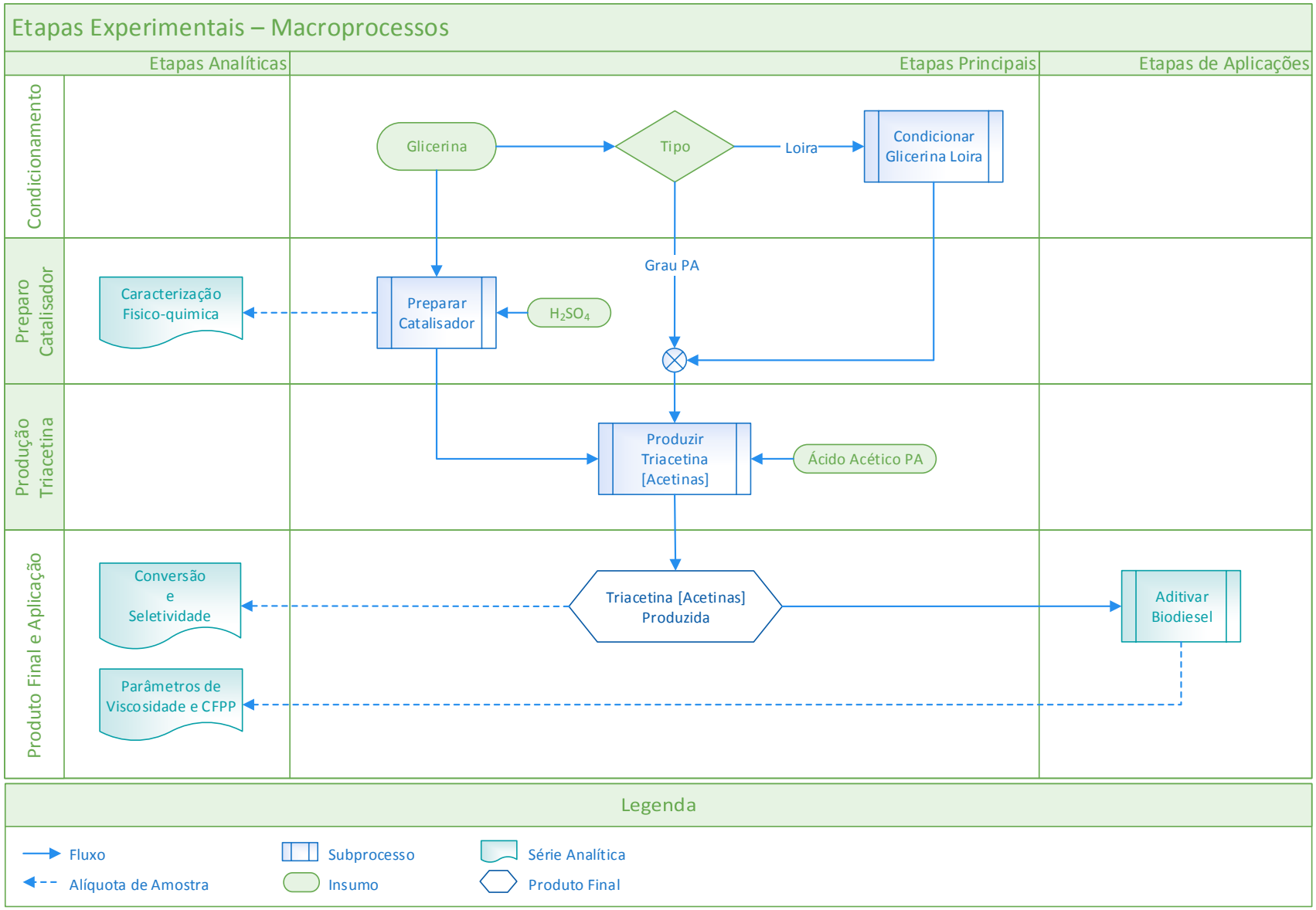


Figura 25 – Fluxograma geral dos macroprocessos envolvidos na etapa de desenvolvimento e experimentação.

Na síntese de triacetina utilizou-se ácido acético para a esterificação do glicerol e também a glicerina purificada grau analítico, para a produção de um padrão de triacetina, livre da influência dos contaminantes típicos da glicerina loira, possibilitando avaliar os efeitos dos mesmos no processo. Outros insumos também foram utilizados em etapas complementares, como a triacetina grau FCC, padrão nos métodos analíticos para determinação da seletividade à triacetina produzida nos experimentos. A Tabela 6, compila os insumos/reagentes principais utilizados em cada etapa do trabalho.

Tabela 6 – Materiais envolvidos na síntese do catalisador e triacetina

INSUMO	TIPO	PUREZA
Etapa Preliminar – Condicionamento da glicerina loira		
Glicerina	Loira	80%[a]
Etapa 1 – Síntese do catalisador		
Glicerina	Loira Condicionada	95%[a]
Ácido Sulfúrico	PA	98%
Etapa 2 – Síntese da triacetina		
Glicerina	Loira	80%a
Glicerina	PA	99,9%[a]
Ácido Acético	PA	99,97%
Tolueno	PA	99,97%
Etapa Analítica – Determinação de Rendimento e Seletividade		
Triacetina	FCC	99,5%
Triacetina	Grau Técnico	64,34%
Glicerina	Grau cromatográfico	99,99%[a]
Etapa de Aplicação – Aditivação do biodiesel com triacetina		
Biodiesel (Apêndice B)	50% Sebo Bovino, 50% Soja	96,5%[b]
Triacetina	FCC	99,5%
Triacetina	Produzida	-

Fonte: Autor.
[a] Em teor de glicerol.
[b] Em teor de ésteres metílicos.

Os equipamentos empregados nos preparos e determinações analíticas foram listados na Tabela 7. As vidrarias de uso comum foram omitidas. Todas as preparações foram padronizadas para se utilizar unidade de massa, sendo que para reduzir o erro foi utilizada uma mesma balança para toda e qualquer pesagem. O modelo utilizado foi o Mettler Toledo New Classic MS, apresentando precisão de até 0,1mg.

Tabela 7 – Equipamentos utilizados nas diversas etapas do trabalho.

EQUIPAMENTO	APLICAÇÃO
Etapa Preliminar – Condicionamento da glicerina loira	
Estufa	Secagem da glicerina loira
Etapa 1 – Preparo do catalisador	
Mufla	Carbonização da mistura Glicerina-H2SO4
Estufa	Secagem dos grãos de catalisador
Titulador Potenciométrico (Titrino Plus)	Análise de índice de acidez total do catalisador
Etapa 2 – Síntese da triacetina	
Rota-evaporador	Reação com evaporação
Bomba de vácuo	Vácuo para destilação subatmosférica
Etapa Analítica – Determinação de Rendimento e Seletividade	
Titulador Potenciométrico (Titrino Plus)	Análise de índice de acidez total da triacetina
Cromatógrafo Gás (Clarus GC 500)	Conversão e seletividade à triacetina
Etapa de Aplicação – Aditivação do biodiesel com triacetina	
Aparato de CFPP	Determinação de CFPP antes e após aditivação

Fonte: Autor.

4.2. CONDICIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA LOIRA

A glicerina loira é o foco de aplicação do presente trabalho, sendo utilizada nas etapas de preparo do catalisador e produção de triacetina. A glicerina loira foi obtida junto a Petrobras Biocombustível S.A. na sua Unidade de Produção de Biodiesel de Montes Claros (UBMC), que opera uma planta de produção de biodiesel via transesterificação sob catálise homogênea alcalina.

Operando com capacidade de 422,7m^3/dia de biodiesel, a UBMC utiliza como álcool substituinte o metanol e como catalisador o metilato de sódio. A glicerina disponibilizada passa por processos de neutralização e *stripping* de metanol e água dentro da própria unidade de transesterificação. O sistema de tancagem de glicerina da unidade, permite segregar através de operações sequenciais de repouso e transferências, a oleína presente na glicerina efluente do processo, obtendo-se um novo coproduto de maior valor relativo e uma glicerina loira decantada com menor MONG, facilitando o alcance do mercado de venda.

As características da amostra de glicerina loira decantada utilizada no presente estão elencadas na Tabela 8, note que o MONG apresenta valor menor que 1% devido ao processo de segregação de oleína por transferências internas.

Devido as características de preparo do catalisador e o fato de vários autores na literatura empregarem resíduos como substratos orgânicos sem etapas de condicionamento, a glicerina loira tal qual foi obtida foi utilizada nessa etapa. Porém, devido aos efeitos nocivos da água no meio reacional seja na hidrólise das acetinas, seja

na inativação dos sítios ácidos do catalisador, a glicerina loira empregada na etapa de produção da triacetina, passou por um condicionamento para redução do teor de água (Umidade).

Tabela 8 – Características da glicerina loira a ser utilizada.

PARÂMETRO	RESULTADO
Composição	60% Óleo de Soja e 40% Sebo Bovino
Cinzas em Glicerina	5,3 %m/m
Glicerol em Glicerina	78,5% m/m
pH	7,0
Matéria Orgânica Não-Glicerol (MONG)	<0,1 %m/m
Aspecto VIS	LIMP
Umidade	15,528 %m/m
Massa Específica 20ºC	1244,1 kg/m³
Metanol	0,65 %m/m
Cor Gardner	6,3

Fonte: Autor.

O processo de condicionamento para redução de umidade consiste em levar um volume de glicerina loira a uma estufa a 110 °C por 48 horas. Em seguida, realiza-se ensaio para determinação de umidade, o objetivo é de que ao final do processo a umidade seja menor que 2,0 %m/m. Caso este valor não seja atingido o processo é realizado novamente até que o teor de água seja satisfeito. O processo de condicionamento está representado no fluxograma da Figura 26. Para a determinação da umidade utilizou-se o mesmo método implementado nas análises de rotina e especificação de glicerina na UBMC que tem como base o Titulador Automático Karl-Fischer Volumétrico Titrino™ Plus 870 da Metrohm® com método específico para determinação de água em altos teores.

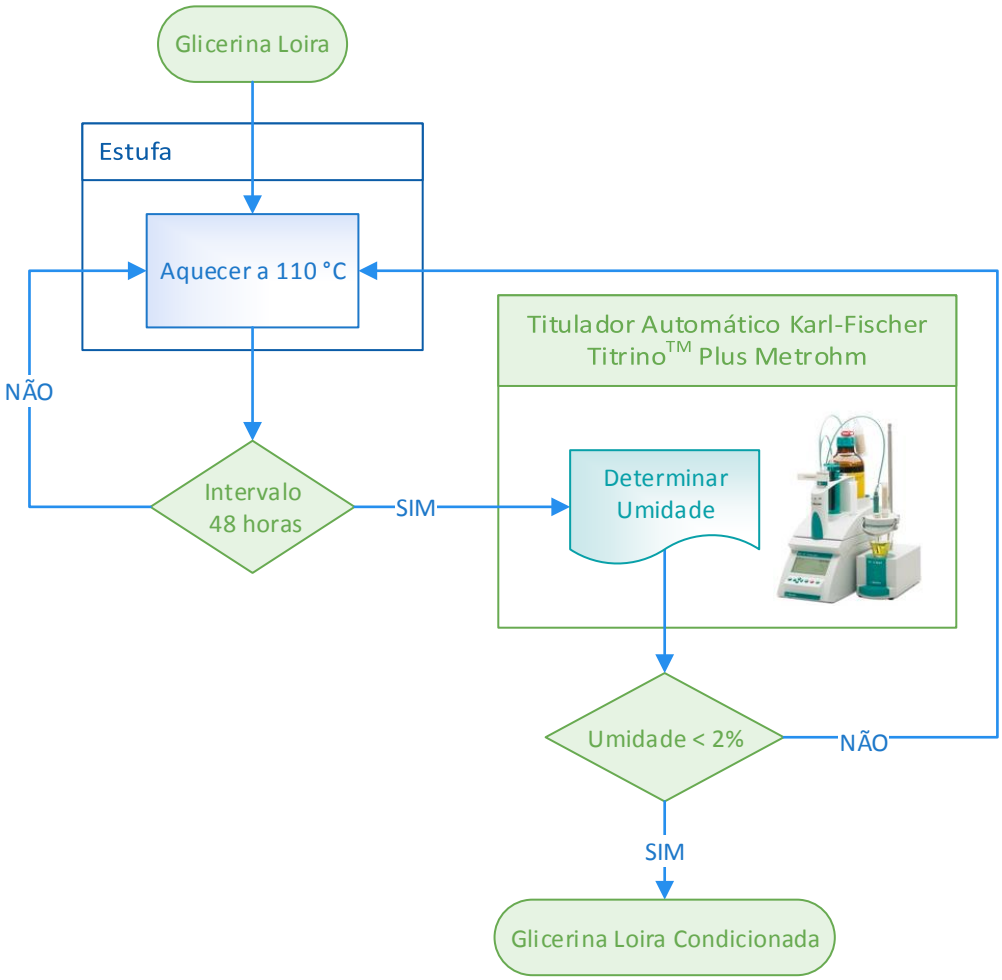


Figura 26 – Representação do processo de condicionamento da glicerina loira.

4.3. PREPARO DO CATALISADOR DE TRABALHO (GC – SO_3H)

O catalisador Glicerol-Carbono-Sulfonado (GC – SO_3H) foi produzido através da mistura entre a glicerina loira obtida e ácido sulfúrico concentrado (98%) sob aquecimento. Com base nos procedimentos descritos na literatura, elaborou-se uma metodologia para preparo do catalisador. Primeiramente a glicerina foi misturada ao ácido sulfúrico, na proporção mássica de 1:4, em uma cuba de vidro próprio para altas temperaturas. A literatura utiliza tanto a proporção de 1:4 (DEVI, GANGADHAR, *et al.*, 2009) quanto a de 1:3 (GANGADHAR, VIJAY, *et al.*, 2013) usando glicerina purificada. Optou-se pela maior proporção para compensar possíveis interferência dos contaminantes da glicerina loira. Após 5 minutos de estabilização da mistura à temperatura ambiente, ela foi levada a uma mufla, onde se manteve um fluxo constante de N_2 em seu gabinete interior (zona de aquecimento). Estabeleceu-se uma rampa de aquecimento com duração de 20 minutos a partir da temperatura ambiente ($T_{Inicial}$) até

a temperatura final (T_{Final}), valor no qual a mistura permanece para ser parcialmente carbonizada durante 20 minutos. Decorrido esse tempo, a mistura carbonizada é retirada da mufla e deixada em uma capela para ser esfriado naturalmente. A Figura 27 mostra o fluxograma de preparação do catalisador.

Para avaliar o efeito da temperatura de carbonização parcial na densidade de sítios ácidos, foram realizados experimentos em quatro temperaturas finais, 180, 195, 220 e 280 °C, produzindo, respectivamente, os catalisadores CAT-180, CAT-195, CAT-220 e CAT-280. As etapas e parâmetros de produção desses catalisadores são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 – Passo-a-passo de execução dos procedimentos de preparo do catalisador.

ETAPA	TEMPO	CAT-180	CAT-195	CAT-220	CAT-280
		MASSA (g)			
Massa de Glicerina	–	10,10	30,02	10,13	20,20
Massa de H_2SO_4	–	40,02	120,5	40,53	80,72
		TEMPERATURA (°C)			
Pré-reação	5 min	25,3	25,4	25,2	25,6
Reação – Rampa Aquecimento	20 min	25,3 – 180	25,4 – 195	25,2 – 220	25,6 – 280
Reação – Completação	20 min	180	195	220	280

Fonte: Autor.

As variações das massas de glicerol nos experimentos, descritos na tabela anterior, obedeceram a critérios técnicos de preparo, principalmente a relação entre o volume das cubas disponíveis e o espaço vazio necessário para acomodar a espuma formada durante o aquecimento, minimizando assim a perda de massa de material carbonizado.

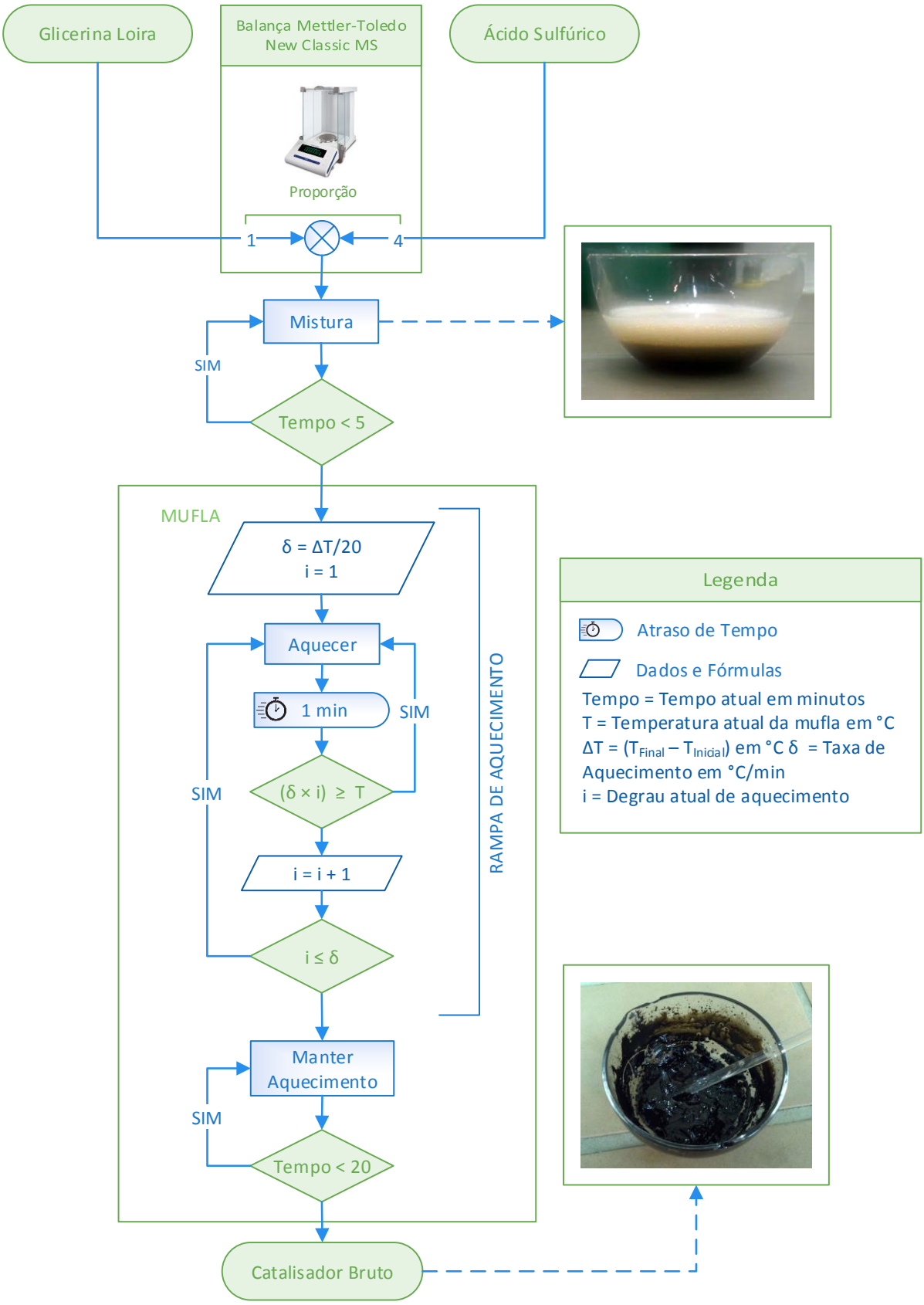


Figura 27 – Representação das etapas do processo de preparo dos catalisadores.

Após o processo de carbonização, o catalisador bruto, já em temperatura ambiente, é transferido da cuba para um aparato de lavagem (béquer de vidro de 100 mL exposto a

um fluxo contínuo de água destilada a 70 °C.) Essa operação tem como função remover os resquícios de ácido sulfúrico do catalisador, sendo realizados ciclos sucessivos de enxágue sob agitação branda até que o pH do efluente de lavagem esteja neutro.

Após a lavagem o catalisador é levado a um aparato composto por um funil recoberto internamente por uma manta de algodão (elemento filtrante), onde o catalisador é filtrado sob fluxo de água destilada a temperatura ambiente, removendo os resquícios finos de catalisador.

Após a filtração o catalisador é levado em recipiente aberto para uma estufa a 120 °C durante 3 horas para remoção da umidade residual. As etapas de condicionamento do catalisador são mostradas no fluxograma da Figura 28.

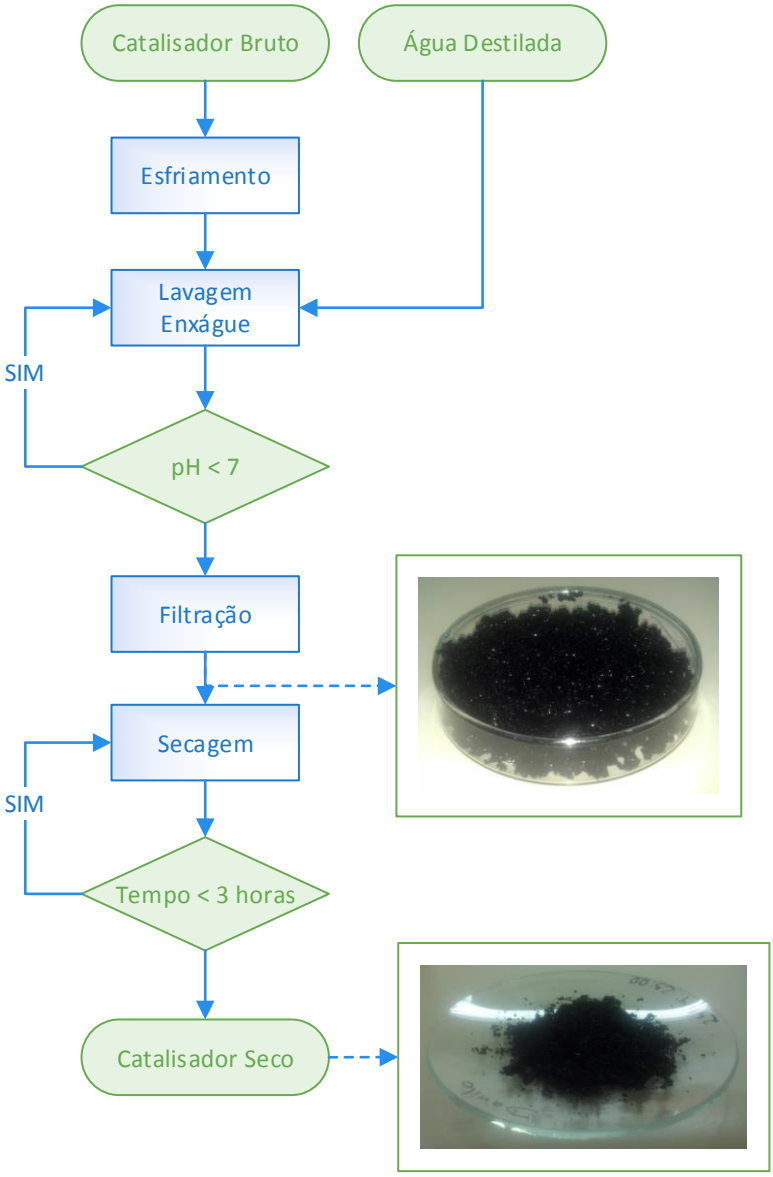
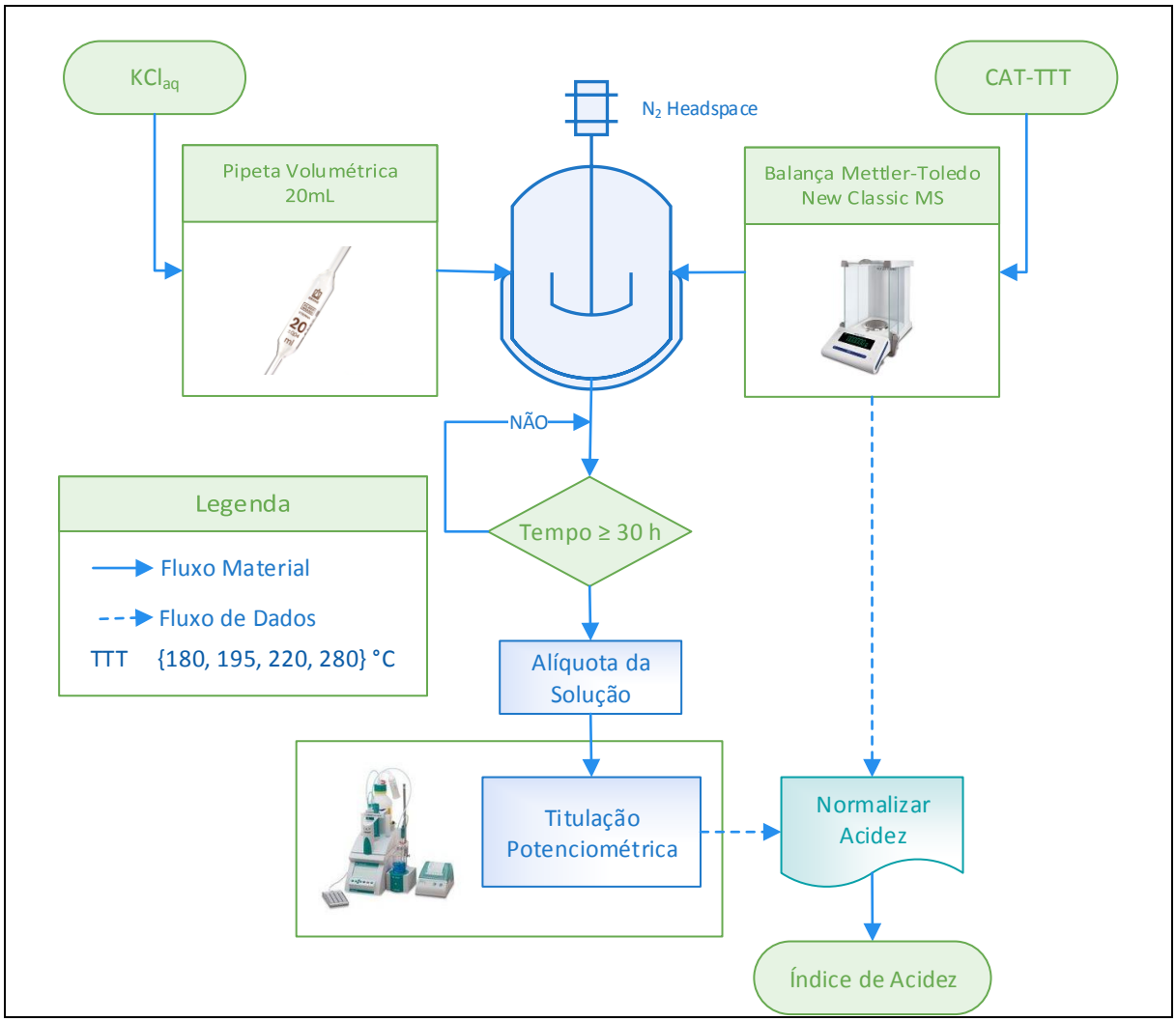


Figura 28 – Representação do processo de acabamento dos catalisadores. Elaboração própria

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.5. DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ

A acidez dos catalisadores foi determinada através de uma adaptação do método de titulação proposto por López *et al.* (2007). Na primeira etapa, cerca de 200 mg de cada catalisador foi pesado e imergido em exatos 20 mL de uma solução de cloreto de potássio (KCl) a 3,4 mol/L, em um frasco fechado e com *headspace* de N_2, sob agitação por 30 horas. Este processo promove a troca iônica entre os íons K^+ da solução e os íons H^+ do catalisador. Na etapa seguinte, uma alíquota homogênea de massa *m* da solução salina contendo íons H^+ removidos do catalisador foi levada a um titulador automático, Titrino™ Plus 848 da Metrohm®, implementando o método ASTM D664[14] que define, entre outros parâmetros, a solução alcoólica (isopropanol) de KOH a 0,1 mol/L como titulante. A Figura 29, mostra o fluxograma do procedimento experimental.



[14] Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.

Figura 29 – Representação da Metodologia e Aparato para determinação da acidez dos catalisadores por potenciometria.

A relação entre o produto da concentração do titulante pelo seu volume equivalente consumido na neutralização e a dimensão da amostra, dá a acidez total do sistema, valor correspondente a quantidade de H^+ advinda do catalisador que, por generalização, equivale à quantidade de sítios ácidos outrora existentes na sua superfície. O resultado de acidez total, $I_{a,total}$, fornecido pelo equipamento, por força do método, é expresso em mg KOH/g. Porém, ele fornece dados brutos, como o volume equivalente gasto do titulante, V_{eq} e seu título f, permitindo assim obter a acidez em de mmol H^+/g através da Equação 3, facilitando a comparação com os dados da literatura.

$$I_a[mmol\ H^+ \cdot g^{-1}] = \frac{V_{eq}[mL] \cdot M_{KOH}[mmol \cdot mL^{-1}] \cdot f}{m[g]} \qquad \text{Equação 3}$$

Como as massas dos catalisadores expostos ao experimento de troca iônica não são exatamente iguais, há que se realizar uma normalização pois, na determinação de acidez computa-se a massa da alíquota da solução de troca iônica, dado que não guarda referência da massa original. Para solucionar essa divergência, o conjunto de dados de acidez foi normalizado para a referência externa de massa dos catalisadores, conforme a Equação 4, onde y_i é o i-ésimo elemento pertencente ao conjunto Y (índice de acidez) a ser normalizado, y_i' é o i-ésimo elemento pertencente ao conjunto normalizado Y' (índice de acidez normalizado pela massa inicial de catalisador) e X é o conjunto de referência para normalização (massas de catalisador). O fator normalizador de y_i é dado pela relação entre o mínimo elemento do conjunto X e seu i-ésimo elemento x_i.

$$y_i' = f(x_i, y_i) = y_i \cdot \frac{\min(X)}{x_i} \qquad \text{Equação 4}$$

O experimento foi realizado em triplicata para cada catalisador, o que permitiu obter um valor médio e estabelecer uma validação estatística da representatividade do método quanto a dispersão nos resultados obtidos, calculando-se o desvio padrão populacional do respectivo índice de acidez.

4.6. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL – PRODUÇÃO DA TRIACETINA E AVALIAÇÃO CINÉTICA

4.7. PRELIMINARES

Para a produção da triacetina [e demais acetinas] foi escolhido o processo de destilação reativa auxiliada pelos catalisadores GC–SO_3H produzidos. O processo foi implementado em um aparato *labmade*, tendo como componente central um rotaevaporador, que apresenta em uma unidade o reator (balão de evaporação), a coluna de destilação (condensador) e o vaso de recuperação de condensado (balão de condensação). O diagrama esquemático do aparato pode ser visto na Figura 30.

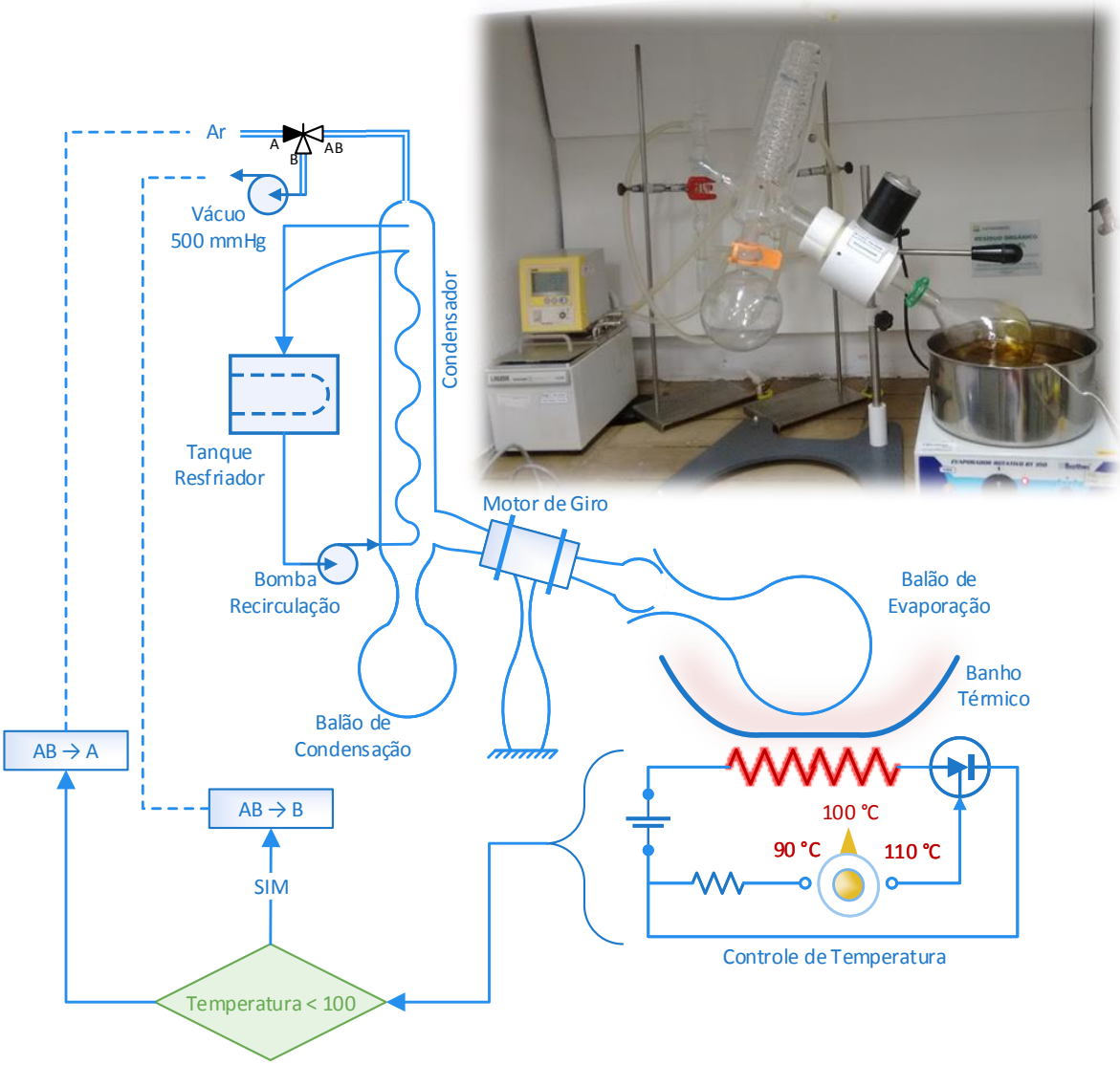


Figura 30 – Fluxograma e Aparato rotaevaporador para produção de acetinas.

As condições de ensaio foram definidas no intuito de averiguar a influência de um conjunto de variáveis no desempenho do processo, em conversão e seletividade além do impacto econômico quando transportado para uma maior escala.

A Tabela 10, mostra as variáveis de escolha, seus valores de ensaio e a dimensão econômica impactada por cada uma delas. Os valores foram estabelecidos com base no histórico fornecido pela literatura, além de conjecturas e limitações impostas pelo processo e discutidas a seguir.

Tabela 10 – Parâmetros reacionais com respectivos níveis de influência mínimo, médio e máximo.

VARIÁVEL	VALORES DE ENSAIO			DIMENSÃO ECONÔMICA IMPACTADA
	x_{min}	$\overline{x}$	x_{max}	
Temperatura de Reação	90 °C	100 °C	110 °C	Demanda energética
Razão CAT-180/Glicerol	1 %m/m	5 %m/m	10 %m/m	Custo de produção
Razão CAT-195/Glicerol	1 %m/m	5 %m/m	10 %m/m	Custo de produção
Razão CAT-220/Glicerol	1 %m/m	5 %m/m	10 %m/m	Custo de produção
Razão CAT-280/Glicerol	1 %m/m	5 %m/m	10 %m/m	Custo de produção
Razão Ácido Acético/Glicerol	3:1 mol	6:1 mol	9:1 mol	Demanda energética
Velocidade de Agitação	0 rpm	30 rpm	120 rpm	Demanda energética
Tempo de Reação	100 min	180 min	320 min	Custo de produção

Fonte: Autor.

A Tabela 11 mostra algumas propriedades dos componentes do meio reacional. Com base nos pontos de ebulição apresentados foram estabelecidas algumas premissas.

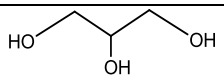
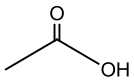
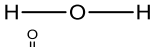
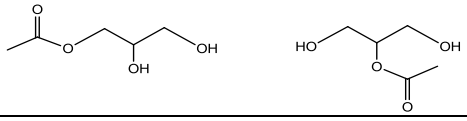
– Os pontos de ebulição das acetinas são praticamente idênticos, dificultando qualquer processo de separação entre elas que se baseie nessa propriedade.

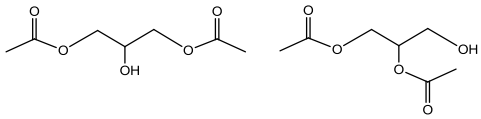
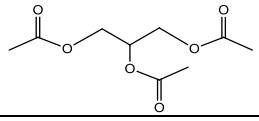
– O ponto de ebulição da água define a temperatura mínima de reação, pois só assim a remoção da água do meio reacional é garantida.

– Casos com temperatura de reação abaixo de 100 °C, sob vácuo brando, podem apresentar menor aporte energético e devem ser estudados.

– O ponto de ebulição do ácido acético define a temperatura máxima de reação, minimizando sua perda por evaporação e garantido o seu excesso no meio reacional.

Tabela 11 – Propriedades físico-químicas dos componentes do meio reacional.

COMPONENTE	FÓRMULA	DENSIDADE 20°C (g/cm³)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)	
			760 mmHg	500 mmHg
Glicerol		1,26	290	274
Ácido Acético		1,05	118	102
Água		1,00	100	88
Monoacetina		1,21	258	-

Diacetina		1,18	259	-
Triacetina		1,16	258	-

Fonte: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, acesso em julho de 2017.

Do exposto, à pressão atmosférica aproximadamente igual a ao nível do mar, a temperatura mínima de reação será de 100 °C e a máxima de 118 °C, garantindo a remoção de água e a permanência do ácido acético em excesso. Para temperaturas menores de reação, faz-se necessária a redução da pressão total do sistema. Assim para processar a reação a 90 °C utilizou-se anexo ao aparato, uma bomba de vácuo para reduzir a pressão do sistema para aproximadamente 500 mmHg.

A razão de catalisador e de ácido acético em relação a carga, foram arbitrados com base na literatura que suporta o presente trabalho, assim como o tempo de reação. A agitação está relacionada a rotação do balão de evaporação do rotaevaporador utilizado. A quantidade de 6561 (3^8) experimentos necessários para averiguar a influência dos parâmetros mostrados na Tabela 10 não é compatível com a natureza do presente trabalho, por isso foram utilizadas técnicas de planejamento experimental saturado filtrando aquelas variáveis de maior impacto, para serem melhor estudadas em experimentos em separado.

4.8. PROCEDIMENTO DE SÍNTESE

Os experimentos envolvendo a produção de triacetina [acetinas] foram conduzidos utilizando o aparato anteriormente descrito no item 4.5.1. O procedimento tem início pesando-se, diretamente no balão de evaporação, para evitar perdas por transferência, uma massa de aproximadamente 15g de glicerina loira condicionada (m_{GLC}). Com base na massa da glicerina e de seu teor em glicerol (x_{GliOH}), adiciona-se aproximadamente a massa de ácido acético PA (m_{AcOH}), considerando seu título, equivalente à razão molar (r) relativa ao glicerol, requerida por cada experimento. A Equação 5 reporta a fórmula de cálculo da massa de AcOH com base nessas premissas.

$$m_{AcOH} = r \cdot \frac{m_{GLC} \cdot x_{GliOH}}{1{,}5335 \cdot f_{AcOH}} \qquad \text{Equação 5}$$

O balão contendo a mistura é então levado ao rotaevaporador onde, o condensador deverá estar sendo resfriado com água e a temperatura do banho e a rotação do balão

adequados aos parâmetros requeridos pelo experimento. A mistura passará então por uma pré-esterificação durante 10 minutos. Nos experimentos cuja temperatura de ensaio foi fixada em 90 °C, estabeleceu-se um vácuo de 500 mmHg no sistema. Após o tempo de pré-esterificação, uma alíquota de aproximadamente 0,5 g da mistura reacional é colhida e levada ao Titulador Automático Karl-Fischer Volumétrico Titrino™ Plus 870 da Metrohm® para determinação do teor de água, que deverá estar abaixo de 0,75 %m/m. O aquecimento e o vácuo reduzirão ainda mais, por evaporação, a umidade da glicerina outrora condicionada (item 4.2). Caso o valor encontrado esteja acima, repetir um novo ciclo de pré-esterificação até que enquadre.

Estando o teor de água na faixa requerida, adiciona-se a massa de catalisador, no percentual relativo à massa de glicerol previsto pelo experimento, antes porém, retira-se uma alíquota de aproximadamente 100 mg do meio reacional para ser levada para determinação da taxa de conversão do glicerol e quantificação de acetinas. Com o catalisador presente no meio reacional, o balão de evaporação é novamente acoplado e exposto as condições de outrora porém pelo tempo de reação definido pelo experimento para a esterificação catalítica.

O conteúdo do balão de evaporação, ao final do tempo do experimento é amostrado para determinação da conversão, quantificação de acetinas e seletividade a triacetina. Após algum tempo de reação, espera-se um volume de água e ácido acético no balão de condensação. O teor de água na massa de condensado é então determinado utilizando-se o Titulador Automático Karl-Fischer Volumétrico Titrino™ Plus 870. Ele pode oferecer uma estimativa do desempenho do experimento e do avanço da reação.

Na etapa seguinte o banho do rotaevaporador é aquecido até que atinja uma temperatura pouco acima do ponto de ebulição do ácido acético na pressão requerida para o experimento (118 °C @760 mmHg e 102 °C @500 mmHg). Esse aquecimento deve ser realizado de maneira gradual para evitar arraste dos outros componentes e aspersões por evaporação abrupta. Essa etapa de *stripping* visa reduzir o excesso de ácido acético junto aos produtos, possibilitando o uso dos mesmos em teste de aditivação com menor alteração nos parâmetros de acidez. Quando as bolhas formadas pela ebulição do ácido acético cessarem, remover o balão de evaporação deixando-o esfriar até a temperatura ambiente.

A recuperação do catalisador é realizada filtrando o produto obtido em papel. O filtrado [acetinas] é armazenando e amostrado para determinação da conversão,

quantificação de acetinas e seletividade a triacetina. Medidas do IAT utilizando o titulador automático, Titrino™ Plus 848, foram realizadas para monitorar o desempenho do processo de *stripping* de ácido acético.O catalisador recuperado no filtro é lavado com metanol e levado a estufa para secagem e posterior uso em outras bateladas ou teste de reuso. O procedimento de síntese pode ser visto no fluxograma da Figura 31.

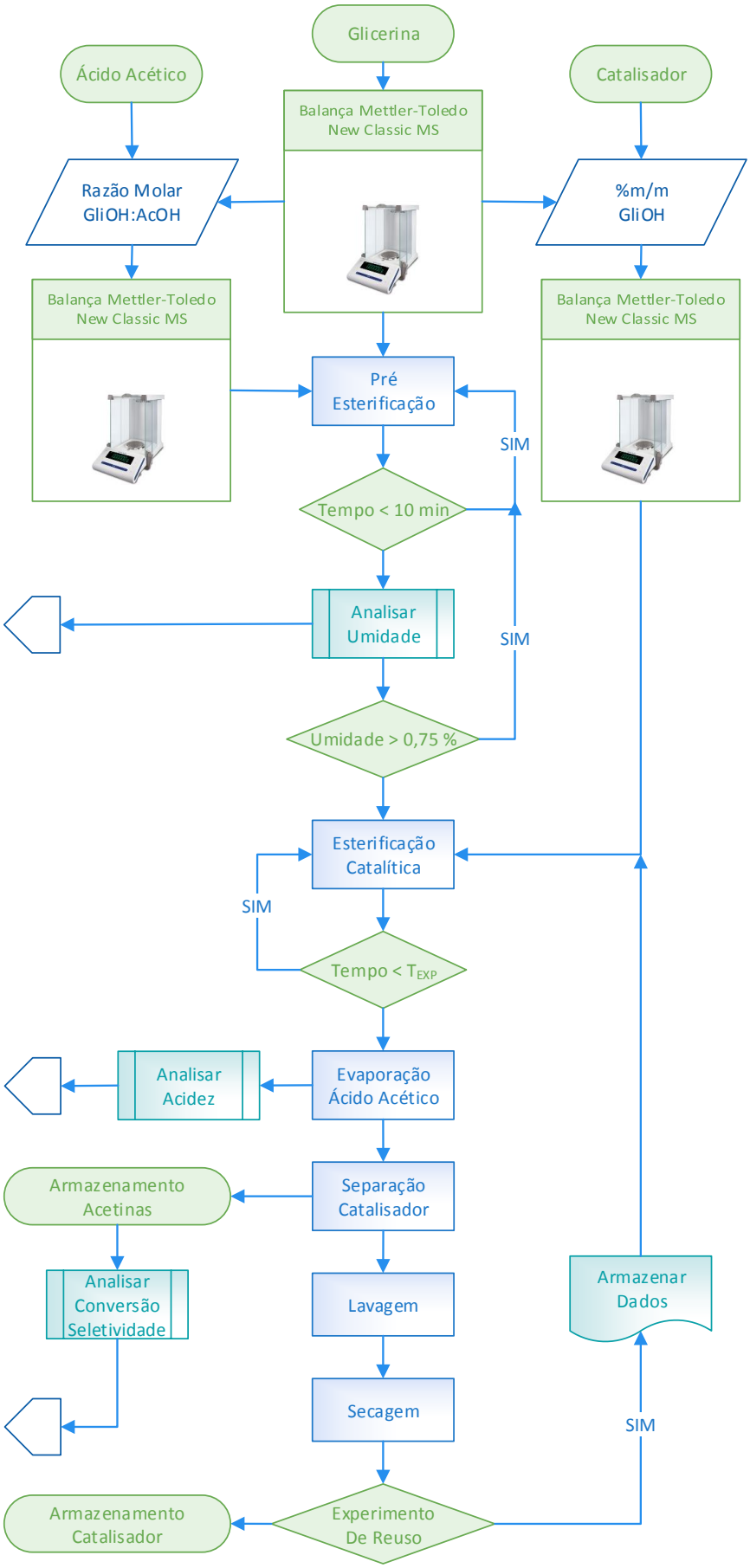


Figura 31 – Fluxograma geral de produção de acetinas e monitoramento analítico.

4.9. ETAPA PRELIMINAR – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Na etapa preliminar foi utilizado um planejamento saturado do tipo Plackett-Burman de 11 variáveis (n = 11), requerendo assim 12 experimentos (k = 12), cujo objetivo foi selecionar dentro daquelas variáveis apresentadas na Tabela 10, as que efetivamente influenciam o rendimento da reação e seletividade à triacetina. Como é um teste de magnitude, os valores de ensaio foram extremados, selecionando o binômio (x_{min}, x_{max}) como níveis de pertinência aos fatores da matriz de planejamento, apresentada na Tabela 12 Excepcionalmente, para os fatores que expressam a razão de catalisador/glicerol, o valor de x_{min} foi definido como zero, de modo a possibilitar medir a contribuição individual de cada tipo de catalisador por experimento.

Tabela 12 – Matriz de planejamento. Definição dos níveis de influência.

FATOR	VARIÁVEL	NÍVEIS	
		(-)	(+)
A	Temperatura de Reação	90 °C	110 °C
B	Razão CAT-180/Glicerol	0 %m/m	10 %m/m
C	Razão CAT-195/Glicerol	0 %m/m	10 %m/m
D	Razão CAT-220/Glicerol	0 %m/m	10 %m/m
E	Razão CAT-280/Glicerol	0 %m/m	10 %m/m
F	Razão Ácido Acético/Glicerol	3:1 mol	9:1 mol
G	Velocidade de Agitação	0 rpm	120 rpm
H	Tempo de Reação	100 min	4 horas

Fonte: Autor.

Com base na Matriz de Planejamento a Matriz de Experimentação 11 × 12 foi gerada de forma randômica, utilizando o *software* estatístico MiniTab® 17. Para manter a consistência dimensional, a matriz foi completada com variáveis *dummy* (fatores fictícios, sem significado real, utilizados para completar a matriz, mantendo a consistência dimensional e para estimar o erro). Os fatores envolvendo catalisador foram alterados de modo que houvesse concentração significativa (+) de apenas um tipo por experimento. A Tabela 13, mostra o *design* da matriz de Plackett-Burman utilizado na condução dos experimentos.

Os 12 experimentos realizados, compreenderam o procedimento de esterificação do glicerol ajustado à condição estabelecida por cada um dos conjuntos de fatores na matriz saturada de Plackett-Burman. O foco dos resultados desses experimentos foi na taxa de conversão do glicerol e na seletividade à triacetina. Sendo possível avaliar a contribuição de cada fator no rendimento e seletividade à triacetina, possibilitando o foco e refinamento das etapas experimentais seguintes.

Tabela 13 – Matriz saturada de Plackett-Burman.

EXPERIMENTOS	FATORES								DUMMY		
	A	B	C	D	E	F	G	H	X	X	X
1	+	-	+	-	-	-	+	+	-	+	-
2	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	+
3	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-
4	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	+
5	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+
6	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-
7	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-
8	-	-	+	-	-	-	+	+	-	+	-
9	-	-	-	+	-	+	-	+	+	-	+
10	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-
11	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-
12	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	+

Fonte: Autor.

Substituindo as condições dos fatores da Tabela 12 representados em cada um dos experimentos configurados na matriz saturada da Tabela 13, obteve-se a Tabela 14 de experimentos, que foram executados conforme o procedimento compilado na Figura 31, inclusive as etapas analíticas para determinação de conversão e seletividade à triacetina.

Tabela 14 – Matriz de Experimentação baseado na Tabelas 12 e 13.

FATOR		EXPERIMENTOS											
		EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	EP-5	EP-6	EP-7	EP-8	EP-9	EP-10	EP-11	EP-12
A	°C	110	110	90	110	110	110	90	90	90	110	90	90
B	%m/m	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	10	0
C	%m/m	10	0	0	0	0	10	0	10	0	0	0	0
D	%m/m	0	0	0	10	0	0	10	0	10	0	0	0
E	%m/m	0	0	0	0	10	0	0	0	0	10	0	10
F	mol:mol	3:1	3:1	3:1	9:1	3:1	9:1	9:1	3:1	9:1	9:1	9:1	3:1
G	rpm	120	0	0	0	120	0	120	120	0	120	120	0
H	min	240	240	10	10	10	240	10	240	240	10	240	10

Fonte: Autor.

4.10. ETAPA FINAL – PRODUÇÃO OTIMIZADA DE TRIACETINA

Atingidas as condições otimizadas para os parâmetros de síntese a partir do planejamento experimental, o procedimento de síntese foi conduzido, alterando-se as quantidades de reagentes, visando obter uma maior quantidade de acetinas com alto teor de triacetina. O objetivo é utiliza-la na aditivação de amostras de biodiesel verificando-se assim a sua influência positiva nas propriedades de escoamento. Para estes testes foram

feitas 5 bateladas com cerca de 30 g de glicerol nas condições operacionais otimizadas para a síntese, visando obter-se aproximadamente, 150 g de produto. A etapa de evaporação do solvente foi severizada de modo a garantir menores índices de acidez.

4.11. CICLOS DE REUTILIZAÇÃO

Após os ensaios de desempenho na produção de triacetina, os catalisadores com melhores resultados foram submetidos a testes de estabilidade de reuso. Estes testes consistiram em submeter uma mesma massa de amostra e consequentemente, uma mesma massa de catalisador, a uma série de 5 ensaios de síntese em duplicata, repetindo-se as mesmas condições reacionais otimizadas na etapa preliminar, avaliando em cada passo da série a conversão do glicerol e seletividade à triacetina. Este experimento está previsto no procedimento de síntese, representado no final do fluxograma da Figura 31.

4.12. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

4.13. ESTRUTURA ANALÍTICA – DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A estrutura analítica prevista para caracterização dos produtos obtidos tem como núcleo a cromatografia gasosa, implementando a metodologia ASTM D6584[15]. Além do desempenho analítico, adequado para diferenciar e quantificar os componentes do meio reacional, compostos por glicerina, ácido acético e glicerídeos, a cromatografia gasosa integra-se às premissas do presente trabalho, buscando utilizar elementos já existentes e de comum uso nas indústrias de produção de biodiesel, sendo esse um dos métodos elencados para determinações no cômputo das análises definido pela ANP em seu Regulamento Técnico n° 4/2012 (ANP, 2012). Outras técnicas analíticas requeridas nesse regulamento serão úteis em determinações de parâmetros complementares.

O padrão ASTM D6584, preconiza o uso de uma coluna tubular aberta revestida internamente por uma fase ligada entrecruzada composta por 5% de fenil-polidimetilsiloxano, ou alguma outra que apresente características semelhantes, como resistência a temperaturas de até 400 °C. Essa temperatura justifica-se, pois os glicerídeos típicos alcançados pelo método têm ponto de ebulição acima dos 280 °C. Devido às hidroxilas da matriz e a natureza do revestimento da coluna, as ligações entre eles serão

[15] Determination of total monoglyceride, total diglyceride, total triglyceride, and free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography

fortes incorrendo em menor resolução do método (sobreposição) e inativação da coluna cromatográfica. Como contorno a esse problema o método prevê a proteção das hidroxilas presentes na amostra através da derivatização dos seus componentes por uma substância silanizante, reduzindo substancial e proporcionalmente a polaridade dos mesmos.

O equipamento utilizado foi o Clarus GC 500 da Perkin Elmer, com uma coluna capilar J&W GC da Agilent, utilizando um detector por ionização de chama (GC – FID, acrônimo em inglês de *Gas Chromatography – Flame Ionization Detector*). Como silanizante foi utilizado o MSTFA (n-metil-n-trimetilsilil trifluoroacetamida). A temperatura do forno obedece a uma rampa de aquecimento que inicia em 50 °C no ato da injeção da amostra e finaliza com a temperatura de 380 °C. Detalhes do sistema e da curva de aquecimento podem ser encontrados na Figura 32.

O principal desafio nessa etapa foi o desenvolvimento de um método capaz de identificar e quantificar os componentes do meio reacional, discriminando e quantificando o glicerol e as acetinas, diferenciando-as em mono, di e triacetina. O sucesso dessa etapa garante a descrição da cinética de conversão e da seletividade entre os produtos.

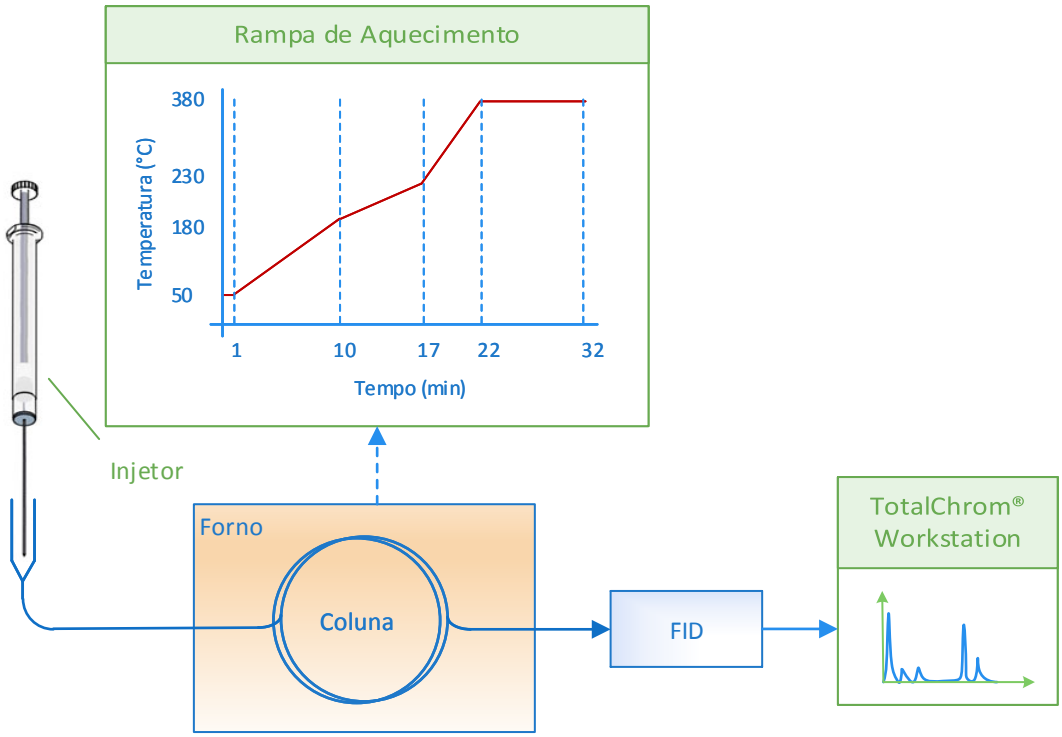


Figura 32 – Detalhes do arranjo de cromatografia em fase gasosa utilizada.

Tomando como base o método padrão para determinação de glicerina livre e glicerídeos em biodiesel implementado no cromatógrafo, um método complementar foi

criado a partir de amostras comerciais com concentrações conhecidas de mono, di e triacetina confrontando e assinalando em seguida seus respectivos tempos de retenção.

O procedimento de construção da curva de calibração para cada componente inicia-se pesando em um frasco específico, 100 mg do padrão a ser analisado. No mesmo frasco adiciona-se com auxílio de seringas de vidro calibradas, 100 µL de butanotriol (1mg/mL), padrão interno para glicerol e 100 µL de MSTFA, de forma que este entre em contato com todos os componentes do sistema.

O frasco permanece em repouso durante 20 minutos, tempo necessário para garantir o processo de silanização. Esgotado o tempo de contato adiciona-se, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 7 mL de n-heptano grau analítico com 99,99% de pureza, promovendo a mistura do sistema. Em seguida, transfere-se uma alíquota de aproximadamente 2 mL do frasco para um vial de igual volume (2 mL), selando-o e levando ao cromatógrafo para análise.

Para construção do método, utilizou-se as aplicações *Graphic Method* e *Method* do *software TotalChrom® Workstation*, utilizado para mediar as interações com o cromatógrafo, construção de método, análise e integração de cromatogramas. Esse processo é detalhado no fluxograma representado na Figura 33.

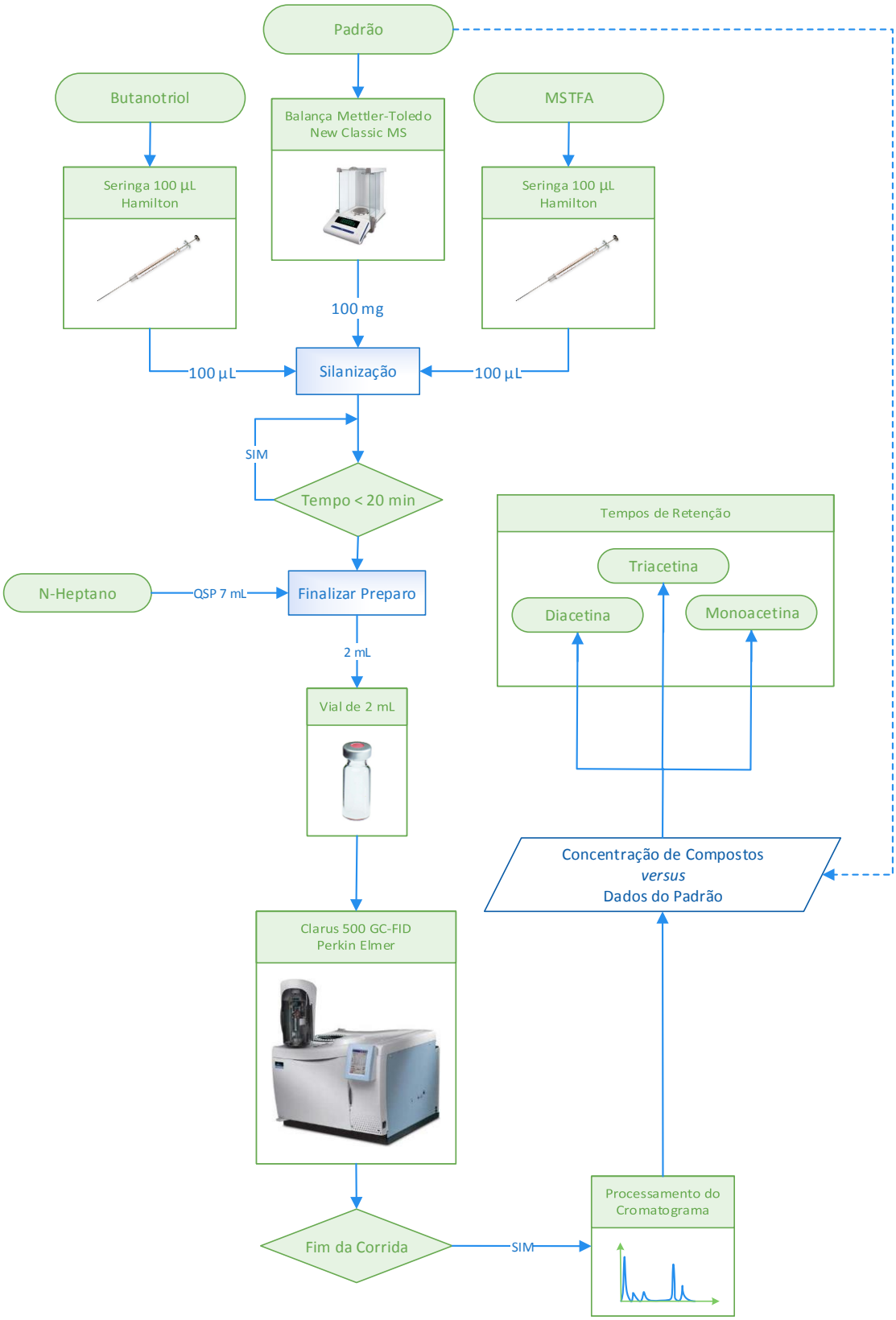


Figura 33 – Desenvolvimento de método complementar para identificar e quantificar acetinas.

Os padrões e amostras seguem o mesmo processo de preparo para análise cromatográfica, a diferença ocorre no processamento do cromatograma obtido. Os padrões são amostras com concentração de analito conhecida, sendo essa informação

utilizada para determinar o tempo de retenção do analito na coluna (identificação do pico – ou conjunto deles – no cromatograma) e composição da curva de calibração (correlação da área do pico com a respectiva concentração do analito no padrão).

Os padrões utilizados na criação da curva de calibração para as diversas acetinas, foram obtidos a partir dediluições de amostras comerciais certificadas de triacetina grau FCC e grau técnico (Anexo A), com concentrações de glicerol, acetinas e demais contaminantes conhecidas.

Após a passagem dos padrões no cromatógrafo, o cromatograma completamente formado foi aberto na aplicação *Method Edit*, donde o método original para identificação de glicerídeos foi modificado. A partir das ferramentas de identificação de componentes, os picos correspondentes a cada acetina foram marcados e suas áreas correlacionadas a concentração correspondente a cada um dos padrões, listados na Tabela 15. As alterações no método foram salvas, obtendo-se assim uma modificação para identificação e quantificação de acetinas.

Tabela 15 – Padrões com teores conhecidos de acetina utilizados na criação do método.

PADRÃO	CONCENTRAÇÃO (% m/m)			PUREZA (%)
	TRIACETINA	DIACETINA	MONOACETINA	
P1	99,50	0,12	0,04	99,72
P2	56,43	30,32	12,97	99,72
P3	64,34	30,80	4,58	99,72
P4	32,62	45,87	21,31	99,80
P5	76,23	16,29	7,28	99,80

Fonte: Autor.

A Figura 34, mostra esse processo de identificação dos picos dos componentes e adição do padrão P3, referenciado na Tabela 15, à curva de calibração. Nota-se que para a mono e diacetina, por possuírem isômeros de posição, existem dois picos para cada grupo, correspondendo, respectivamente, a 2-monoacetina, 1-monoacetina e 1,2-diacetina, 1,3-diacetina. Cruzando os dados calculados de concentração em cada pico com os valores já conhecidos para mono, di e triacetina, os seus respectivos tempos de retenção podem ser encontrados por comparação. A determinação do glicerol livre é contemplada no método ASTM D6584 original, não havendo necessidade de adicionar uma curva de calibração para o mesmo. As curvas de calibração obtidas para as acetinas e glicerol podem ser encontradas no Apêndice A.

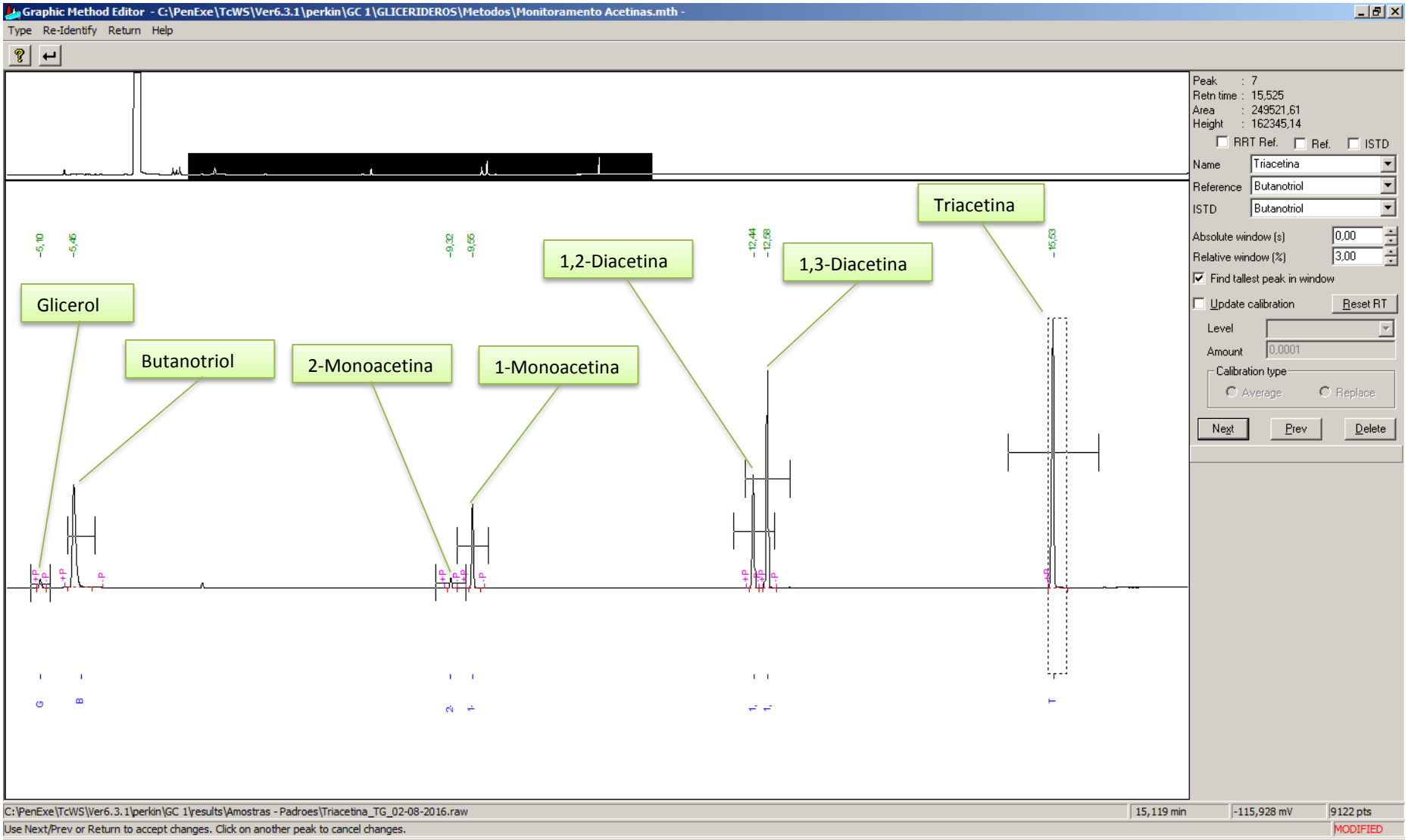


Figura 34 – Cromatograma de um padrão com concentrações conhecidas das acetinas. Identificação dos picos e criação dos pontos de calibração.

4.14. MONITORAMENTO ANALÍTICO DA SÍNTESE DE ACETINAS

Com o método cromatográfico anteriormente desenvolvido para identificação e quantificação dos componentes do meio reacional, torna-se possível o monitoramento dos diversos modais de síntese quanto a conversão global (consumo do glicerol) e da seletividade à triacetina, acetina de interesse do presente trabalho.

O procedimento de preparo da amostra para a injeção na coluna é idêntico aquele relatado para injeção do padrão para criação de um método, descrito na etapa anterior e mostrada no fluxograma da Figura 33. Inicia-se pesando, em um frasco específico, 100 mg da amostra, ao invés do padrão. No mesmo frasco adiciona-se, com auxílio de seringas de vidro calibrada, 100 µL de butanotriol, padrão interno para glicerol e 100 µL do silanizante MSTFA, de forma que este entre em contato com todos os componentes do sistema. Após repouso de 20 minutos, tempo necessário para garantir o processo de silanização, adiciona-se, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 7 mL de n-heptano grau analítico com 99,99% de pureza, promovendo a mistura completa. Em seguida, transfere-se uma alíquota de aproximadamente 2 mL do frasco para um vial de igual volume (2 mL), selando-o e levando ao cromatógrafo para análise.

A conversão do glicerol a acetinas em um ensaio de síntese é dada em função do tempo de reação, referenciado pelo momento em que a alíquota destinada a análise cromatográfica é retirada do meio investigado. O parâmetro glicerol livre, reportado no resultado do ensaio cromatográfico, corresponde ao percentual de glicerol restante no meio reacional ou, no *pool* de produtos formados, caso a reação tenha sido dada por finalizada. Como o ácido acético, que entra em excesso nas reações, sofre perda de massa no processo de remoção de água por evaporação, usar a massa inicial da mistura reacional como base para estimar o avanço da reação pode incorrer em grandes erros. Ademais, devido a simplificações no processo de remoção do ácido acético não reagido do *pool* de produtos, uma parcela considerável permanece no mesmo, sendo reportado no cromatograma, compondo erroneamente a referência de cálculo do método implementado do *software* do cromatógrafo. Para suprimir esses problemas, considerou-se, com base nos dados da literatura, que os únicos produtos predominantemente formados, seriam as próprias acetinas logo, a soma das quantidades produzidas de mono, di e triacetina com a de glicerol livre remanescente, conduziria a massa inicial de glicerol e a partir daí normalizou-se os percentuais reportados pelo cromatograma, removendo a influência da massa de ácido acético residual nos cálculos de conversão.

A Equação 6, fornece o fator de normalização para desconto do efeito da massa de ácido acético no cromatograma, sendo GliOH o percentual de glicerol livre (GL) e MAc, DAc, TAc os respectivos percentuais de mono, di e triacetina reportados.

$$f = \frac{100}{(GliOH + MAc + DAc + TAc)} \qquad \text{Equação 6}$$

Utilizando o fator f de normalização para corrigir o percentual de glicerol livre residual, a conversão η é dada pelo complemento de 100% desse valor, conforme a Equação 7.

$$\eta = (100 - GliOH \cdot f)\ \% \qquad \text{Equação 7}$$

Da mesma forma a seletividade catalítica à triacetina pode ser estabelecida considerando as acetinas como os únicos produtos obtidos da conversão do glicerol. A relação entre a quantidade formada de triacetina e a quantidade global de glicerol consumido, normalizados por f, fornece a seletividade catalítica do processo. Essa relação pode ser simplificada considerando o percentual formado de triacetina na conversão global do glicerol, conforme é mostrado na Equação 8.

$$S_{TAc} = \left(f \cdot \frac{TAc}{\eta}\right) \times 100\% \qquad \text{Equação 8}$$

4.15. AVALIAÇÃO DA TRIACETINA PRODUZIDA – APLICAÇÃO NA ADITIVAÇÃO DE B100

Para avaliar o desempenho da triacetina produzida na melhoria dos parâmetros de escoamento do biodiesel, foram realizados ensaios utilizando uma tabela de aditivação de amostras comerciais de B100 e em seguida avaliados os parâmetros de viscosidade cinemática e ponto de entupimento a frio (CFPP), com base nos métodos exigidos pela legislação brasileira (ANP, 2012), ASTM D445[16] e ASTM D6371[17], respectivamente. Foram avaliadas também as interferências em outros parâmetros de especificação como índice de acidez total (IAT), teor de água e série glicerídica, através dos métodos ASTM D664, D6304 e D6584, respectivamente, já descritos no presente trabalho. Os sítios sulfônicos presentes no catalisador, envolvido no processo de produção de triacetina, são passíveis

[16] *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*
[17] *Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels*

de hidrólise, podendo carrear resquícios de compostos de enxofre para o produto final. Logo, é prudente avaliar o teor de enxofre total nas amostras de B100 aditivadas, uma vez que constitui um parâmetro crítico devido ao baixo limiar de tolerabilidade definido pela legislação. O método utilizado para investigação do teor de enxofre foi o ASTM D5453[18], conforme exigido pela agência regulamentadora (ANP, 2012).

O biodiesel B100 utilizado na aditivação, tem os valores dos principais parâmetros e seus respectivos limites de especificação, conforme estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/2014[19], compilados na Tabela 16. Os demais parâmetros podem ser encotrados no Apêndice B.

Tabela 16 – Parâmetros analíticos de amostra de B100 utilizada no experimento de aditivação.

PARÂMETRO	MÉTODO	LIMIAR DE ESPECIFICAÇÃO	RESULTADO
PARÂMETROS DE *PERFORMANCE*			
Viscosidade Cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,0 a 6,0 mm²/s	4,400
Ponto de Entupimento a Frio	ASTM D6371	14 °C MÁX	10
PARÂMETROS DE CONTROLE DE INTERFERÊNCIAS			
Índice de Acidez Total	ASTM D664	0,50 mg KOH/g MÁX	0,42
Teor de Água	ASTM D6304	200 mg/kg MÁX	149
Enxofre Total	ASTM D5453	10 mg/kg MÁX	5,6
Glicerina livre	ASTM D6584	0,02 %m/m	0,011
Glicerina Total	ASTM D6584	0,25 %m/m	0,141
Monoglicerídeos	ASTM D6584	0,70 %m/m	0,360
Diglicerídeos	ASTM D6584	0,20 %m/m	0,166
Triglicerídeos	ASTM D6584	0,20 %m/m	0,115
Composição: 50% Soja e 50% Sebo Bovino			
Rota: Metílica			

Fonte: Adaptado do Certificado de Ensaio de amostra comercial de B100 Lote: PBIOMC221224121614.

O procedimento consistiu em dopar de amostras de B100, cada uma com aproximadamente 100g, conforme a Tabela 17 de aditivação, com a triacetina produzida em maior teor (TA) e triacetina comercial a 99,9% de pureza (TP), de forma que exista, para cada concentração, uma dupla aditivada com os dois tipos de triacetina. Após a aditivação das amostras, procedeu-se às determinações analíticas, primeiro analisando quanto aos parâmetros de escoamento. Em seguida, foram feitas as análises para verificar as interferências nos outros parâmetros, começando pelas mais críticas, como teor de água, IAT e enxofre total para, por fim, analisar a interferência na série glicerídica. A Figura 35, mostra o fluxograma desse procedimento.

[18] *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.*
[19] Resolução Nº 45 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 25/08/2014.

Tabela 17 – Quadro de aditivação do B100 por Triacetina.

AMOSTRA	MASSA DE AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DO ADITIVO
B100-0 (0%)	100,09 g	0,000 %m/m
B100-0005-TP (0,05%)	100,12 g	0,053 %m/m
B100-0005-TA (0,05%)	100,28 g	0,052 %m/m
B100-0010-TP (0,10%)	100,32 g	0,099 %m/m
B100-0010-TA (0,10%)	100,25 g	0,102 %m/m
B100-0025-TP (0,25%)	100,17 g	0,247 %m/m
B100-0025-TA (0,25%)	100,11 g	0,252 %m/m
B100-0050-TP (0,50%)	100,53 g	0,498 %m/m
B100-0050-TA (0,50%)	99,98 g	0,501 %m/m
B100-0100-TP (1,00%)	100,58 g	1,011 %m/m
B100-0100-TA (1,00%)	100,65 g	0,998 %m/m
B100-0500-TP (5,00%)	101,01 g	4,989 %m/m
B100-0500-TA (5,00%)	100,81 g	5,003 %m/m
B100-1000-TP (10,0%)	100,05 g	10,012 %m/m
B100-1000-TA (10,0%)	100,08 g	10,009 %m/m

Fonte: Autor.

As determinações de viscosidade cinemática foram feitas utilizando um Viscosímetro Capilar de Ubbelohde Automático LAUDA® com banho termostático ajustado a 40 °C. Conforme preconiza o padrão ASTM D664, o tempo de escoamento é medido para um volume fixo de líquido que flui, por gravidade, através do viscosímetro capilar calibrado, sob temperatura controlada e conhecida. A viscosidade cinemática é dada pelo produto entre esse tempo medido e a constante de calibração do viscosímetro. Duas determinações, com valores estatisticamente aceitáveis, são necessárias para calcular a viscosidade cinemática, sendo o resultado expresso como a média entre esses dois valores.

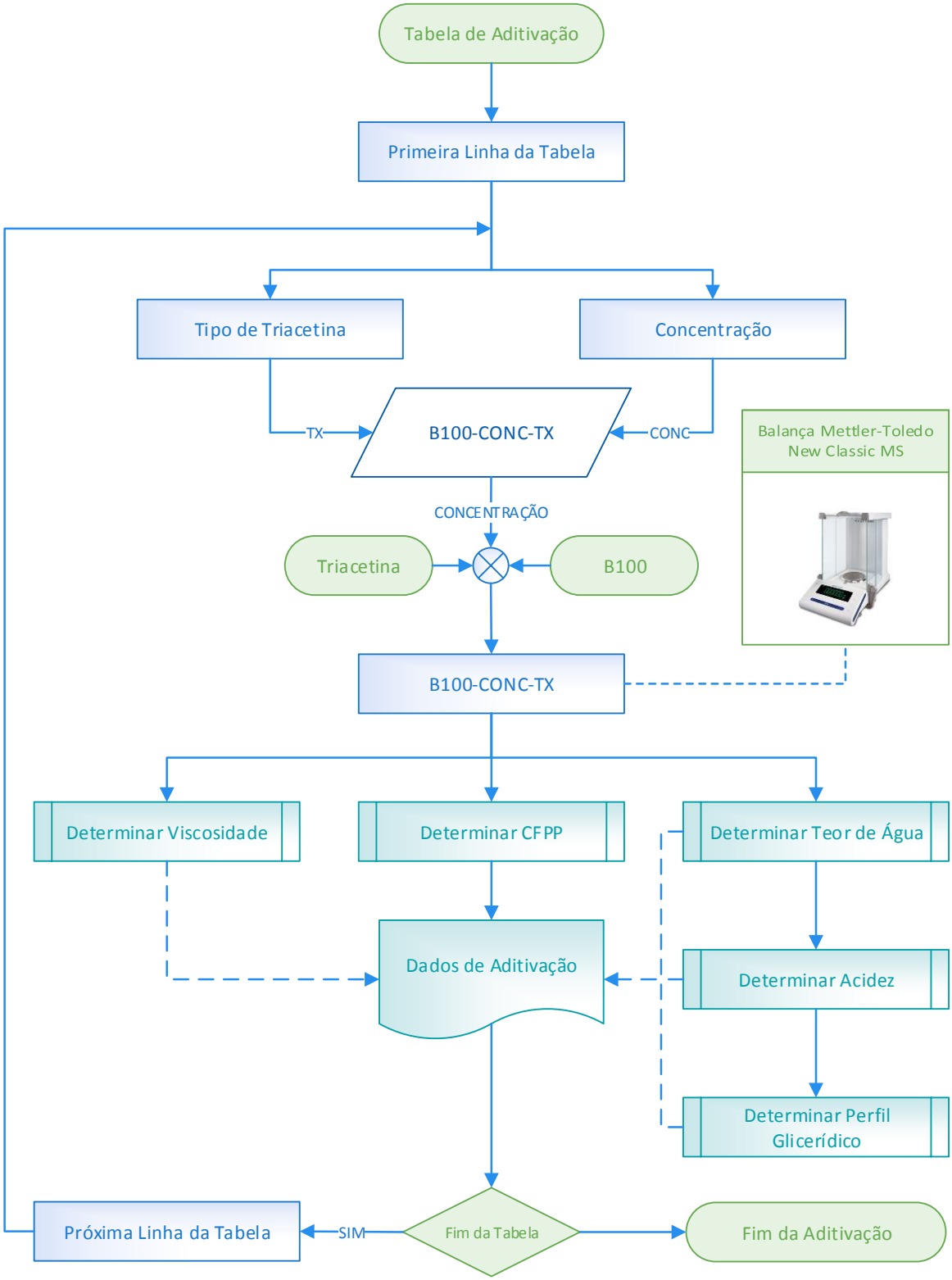


Figura 35 – Representação do processo de aditivação e avaliação de impacto.

As determinações do CFPP foram conduzidas em equipamento próprio para esse fim, implementando os procedimentos definidos no padrão ASTM D6371. Primeiro, a amostra é adicionada em um recipiente próprio, até a marcação especificada no mesmo (aproximadamente 75 mL). Em seguida o recipiente é colocado em uma câmara com

temperatura controlada. Uma pipeta volumétrica própria, dotada de um filtro em malha metálica com *mesh* padronizado em uma ponta e um aparato de vácuo controlado na outra, é colocada no recipiente com o lado do filtro mergulhado na amostra. A técnica consiste em aspirar a amostra, com auxílio do vácuo, até que o volume da pipeta seja atingido. Após este evento o volume aspirado é retornado ao recipiente, comutando o vácuo para pressão atmosférica. O processo é repetido ciclicamente, medindo o tempo de enchimento da pipeta e reduzindo a temperatura da amostra em 1 °C a cada ciclo. Conforme, a temperatura da amostra é reduzida, começam a formar partículas sólidas que aderem ao filtro, dificultando o escoamento e aumentando o tempo de enchimento da pipeta. Quando o tempo de enchimento superar a 60 segundos ou não houver retorno suficiente da pipeta para o recipiente, o teste é finalizado e a temperatura em que ocorreu esse evento é a temperatura de ponto de entupimento de filtro a frio, CFPP. O equipamento utilizado nas determinações foi o FPP 5G da ISL® certificado para implementação dos métodos de determinação de ponto de entupimento a frio pelas normas ASTM D6371, EN 116, IP 309 e JIS K 2288. A Figura 36 ilustra o aparato e o equipamento utilizado no presente trabalho.

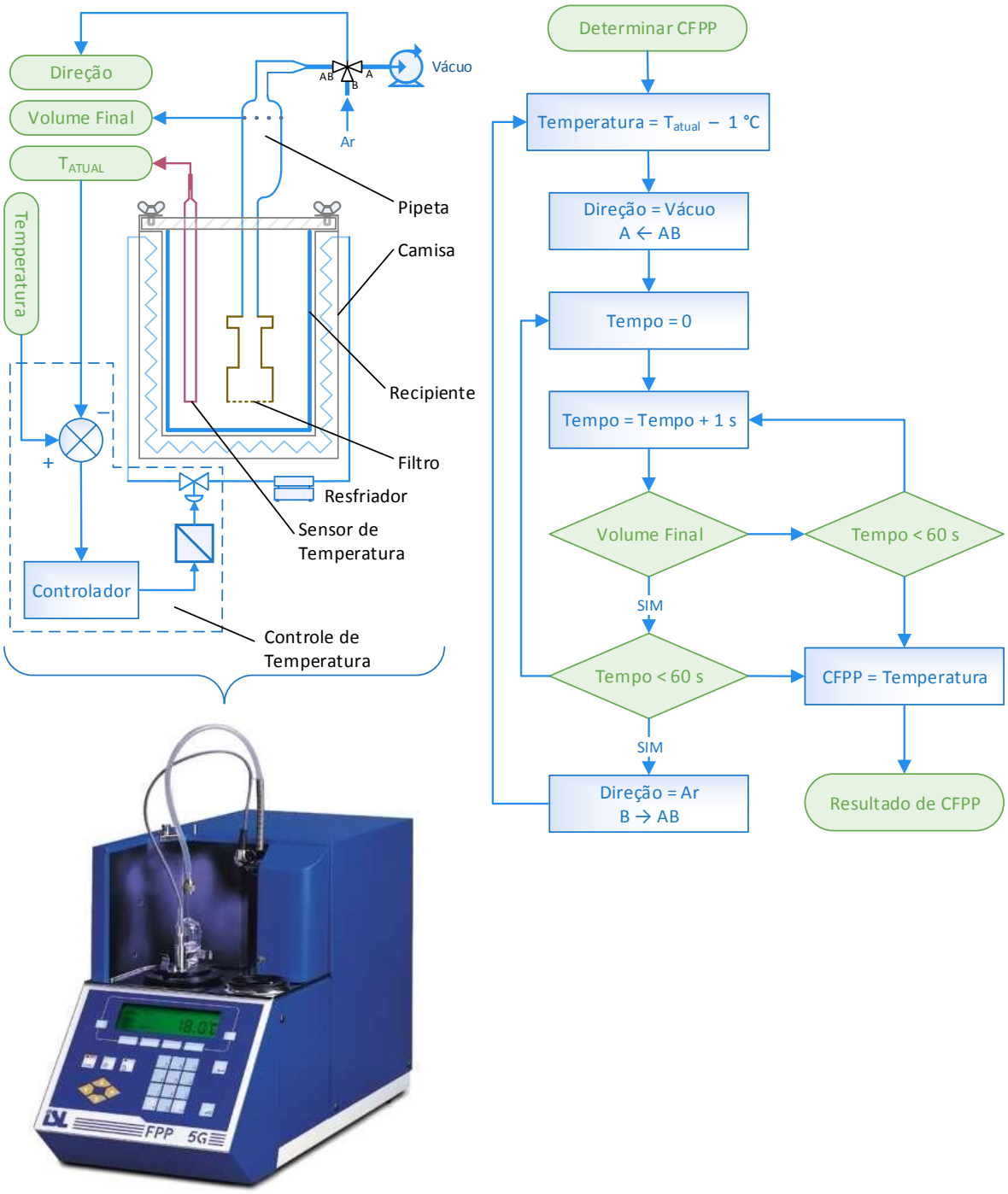


Figura 36 – Representação do aparato para determinação do parâmetro CFPP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CONDICIONAMENTO DA GLICERINA LOIRA

Após o processo de condicionamento a glicerina loira passou a apresentar 1,94 %m/m de umidade e um teor de metanol abaixo de 0,01 %m/m. Com a redução da umidade a proporção dos outros componentes aumentou, conforme Tabela 18, em especial o teor de glicerol que subiu para 91,83 %m/m.

Tabela 18 – Características da glicerina loira condicionada (GLC).

CARACTERÍSTICA	RESULTADO (%m/m)
Cinzas em Glicerina	6,2
Glicerol em Glicerina	91,83
Matéria Orgânica Não-Glicerol (MONG)	<0,1
Umidade	1,943
Metanol	<0,01

Fonte: Autor.

5.2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR GC – SO_3H

Os catalisadores foram preparados segundo metodologia descrita. Os catalisadores após a etapa de secagem em estufa podem ser vistos na Figura 37.

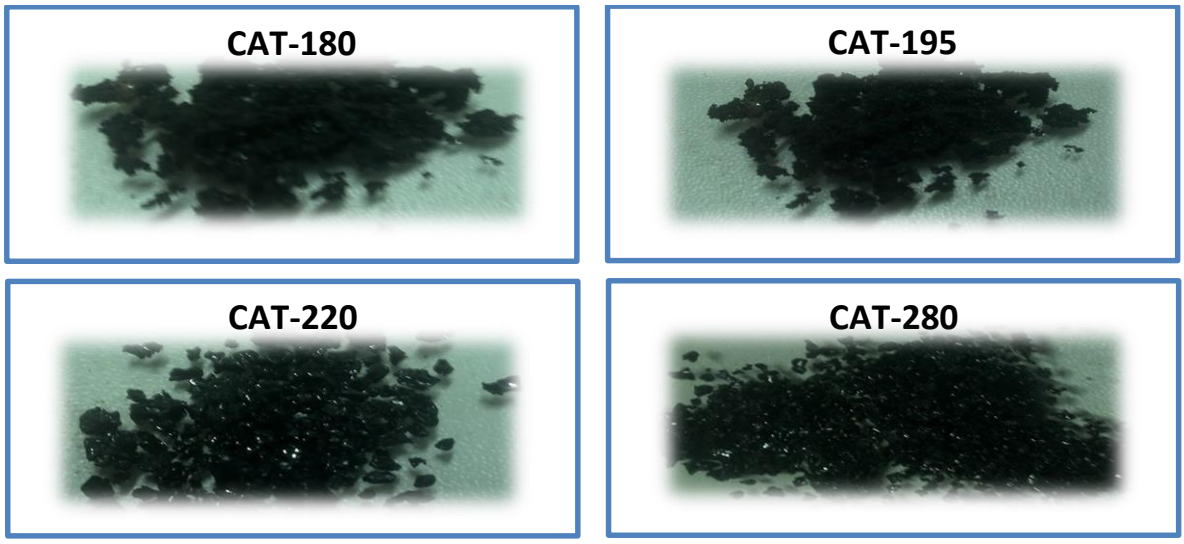


Figura 37 – Catalisadores produzidos. Fonte: Autor.

Com base na massa obtida de cada catalisador, observou-se que o rendimento em relação a massa inicial de glicerina aumenta conforme a temperatura final de carbonização, único parâmetro variável nos modos de preparo, conforme pode se notar na Tabela 19.

Tabela 19 – Relação mássica e de rendimento de catalisador.

PARÂMETRO	CAT-180	CAT-195	CAT-220	CAT-280
Temperatura de carbonização	180 °C	195 °C	220 °C	280 °C
Massa de Catalisador Produzido	3,92 g	10,30 g	12,43 g	11,89 g
Massa de Glicerina Inicial	10,10 g	30,02 g	30,09 g	20,20 g
Massa Equivalente de Glicerol[a]	9,27 g	27,73 g	27,63 g	18,55 g
Rendimento relativo à Glicerina	38,81%	34,31%	41,31%	58,86%
Rendimento equivalente relativo ao Glicerol	42,29%	37,14%	44,99%	64,10%

Fonte: Autor.
[a] Tomando como base o teor de 91,83% em glicerol na glicerina loira condicionada

A literatura aponta rendimentos da ordem de 50%, porém relativos a um substrato de glicerina purificada, com 99,9% de teor de glicerol. Ao normalizar a massa de glicerina utilizada ao seu teor de glicerol, a correspondência com a literatura é alcançada. O aumento do rendimento com a temperatura de preparo justifica-se pelo fato de que a taxa de carbonização do substrato aumenta com o incremento da temperatura até 350 °C quando a eliminação de compostos de carbono se inicia. A progressão no rendimento em massa de catalisador é mostrada na Figura 38.

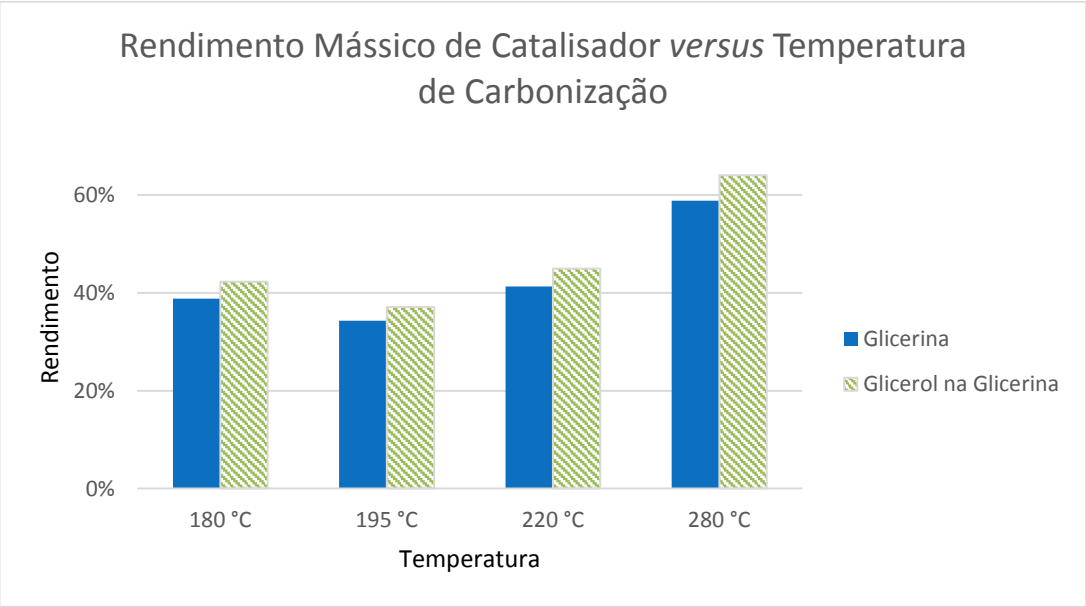


Figura 38 – Rendimento mássico de catalisador *versus* temperatura de carbonização na perspectiva da glicerina loira e seu teor de glicerol. Fonte: Autor.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.4. DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ

O experimento de investigação das características de acidez dos catalisadores por titulação potenciométrica forneceu os dados mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Investigação da acidez dos catalisadores produzidos.

CATALISADOR	TROCA IÔNICA			TITULAÇÃO		CÁLCULOS			
	$V_{KCl,aq}$	m_{cat}	m_{sol}	V_{eq}	$I_{a,total}$	I_a	$I_{a,norm}$	$\overline{I_a}$	σ
	(mL)	(mg)	(g)	(mL)	$(mgKOH/g)$	$(mmol\ H^+ \cdot g^{-1})$			
		210,00	0,52	7,6528	82,56	1,47	1,39		
CAT-180	20,00	198,00	0,51	7,7022	83,09	1,48	1,48	1,43	± 0,04
		204,00	0,49	7,5509	81,46	1,45	1,41		
		208,00	0,51	8,5301	92,03	1,64	1,60		
CAT-195	20,00	205,00	0,48	8,2893	89,43	1,59	1,58	1,60	± 0,01
		203,00	0,53	8,3840	90,45	1,61	1,61		
		199,00	0,51	9,2638	99,94	1,78	1,78		
CAT-220	20,00	212,00	0,50	8,8988	96,00	1,71	1,61	1,68	± 0,07
		204,00	0,51	8,8046	94,99	1,69	1,65		
		203,00	0,52	5,1433	55,49	0,99	0,98		
CAT-280	20,00	201,00	0,53	5,4257	58,53	1,04	1,04	0,98	± 0,05
		213,00	0,51	5,0513	54,49	0,97	0,92		

Fonte: Autor.

$V_{KCl,aq}$ Volume de solução de KCl 3,4M
m_{cat} Massa de catalisador na solução
m_{sol} Alíquota de solução titulada
V_{eq} Volume equivalente consumido de titulante
σ Desvio Padrão Populacional
$I_{a,total}$ Índice de Acidez Total (Titulador)
I_a Índice de Acidez (Calculado)
$I_{a,norm}$ Índice de Acidez Normalizado
$\overline{I_a}$ Valor médio do Índice de Acidez

Conforme os dados reportados na Tabela 20, observa-se que há um incremento na acidez do catalisador conforme a temperatura final de carbonização é aumentada. A exceção a esta regra ocorre apenas no CAT-280, que tem um decréscimo acentuado na sua acidez em relação aos outros. Isso pode ser explicado pelo fato de que a temperatura final de carbonização utilizada no seu preparo, 280 °C, cai no início da faixa de temperatura de extinção dos grupamentos sulfônicos, que em diversos estudos termogravimétricos reportam como ser a partir de 240 °C. A Figura 39 ilustra a evolução na acidez do catalisador com o aumento da temperatura de preparo e seu decaimento ao se aproximar da zona de desulfonação térmica (desativação térmica do catalisador).

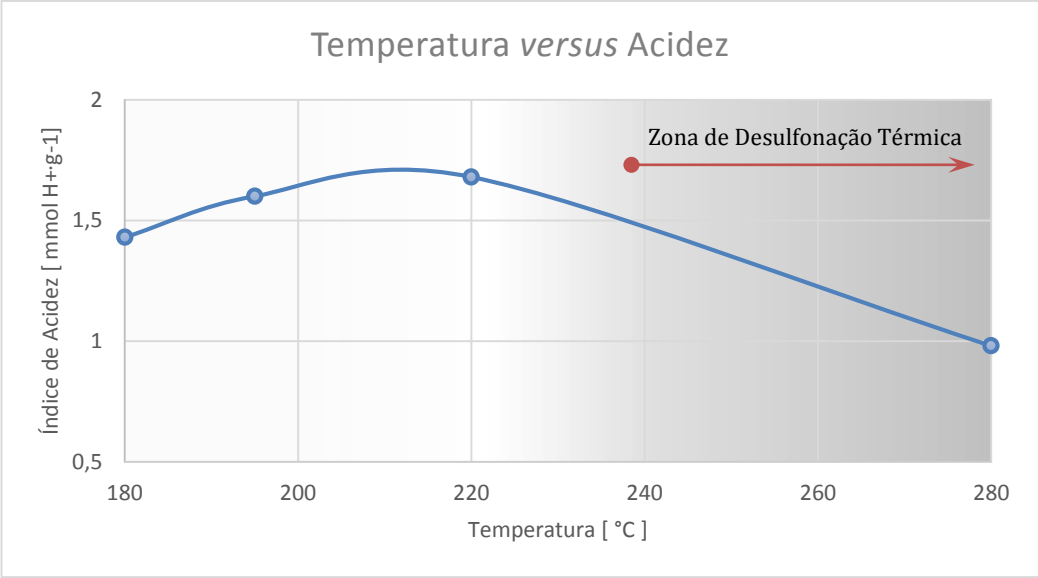


Figura 39 – Evolução da acidez do catalisador com a temperatura e zona de desativação térmica. Fonte: Autor.

O catalisador que apresentou maior índice de acidez foi o CAT-220, apesar do maior desvio padrão entre as replicatas. Em tese, espera-se que o mesmo tenha uma maior atividade catalítica.

5.5. PRODUÇÃO DA TRIACETINA – AVALIAÇÃO CATALÍTICA E CINÉTICA

5.6. EXPERIMENTOS PRELIMINARES E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos preliminares foram conduzidos conforme as diretrizes do planejamento experimental. Através da análise cromatográfica, implementando o método de identificação e quantificação de acetinas, a conversão do glicerol e a seletividade a triacetina para os produtos obtidos dos 12 experimentos figurados na Tabela 14 foram determinadas, auxiliado pelas respectivas equações de normalização 7 e 8. A Tabela 21 mostra esses resultados para cada um dos experimentos.

Tabela 21 – Resultados para Conversão e Seletividade à Triacetina nos experimentos preliminares.

EXPERIMENTO	RESULTADOS (% m/m)	
	CONVERSÃO	SELETIVIDADE À TRIACETINA
EP-1	72,07	62,54
EP-2	67,61	57,39
EP-3	56,77	42,48
EP-4	86,44	74,01
EP-5	58,97	31,10
EP-6	82,36	65,44
EP-7	80,19	67,79
EP-8	69,71	58,15
EP-9	84,17	67,80
EP-10	63,56	30,13
EP-11	82,41	58,17
EP-12	42,76	43,48

Fonte: Autor.

Auxiliados pelo pacote estatístico MiniTab® versão 17, a matriz saturada de Plackett-Burman representada na Tabela 13 foi confrontada primeiramente com os resultados de conversão para a Tabela 21, obtendo-se a relação de variância da conversão com cada conjunto de parâmetros fornecido. Em seguida, foi feito o mesmo processo para a seletividade à Triacetina. O *software* apresenta essa análise normalizada na forma de gráfico de Pareto, facilitando a comparação entre as magnitudes de influência de cada parâmetro, conforme é ilustrado na Figura 40.

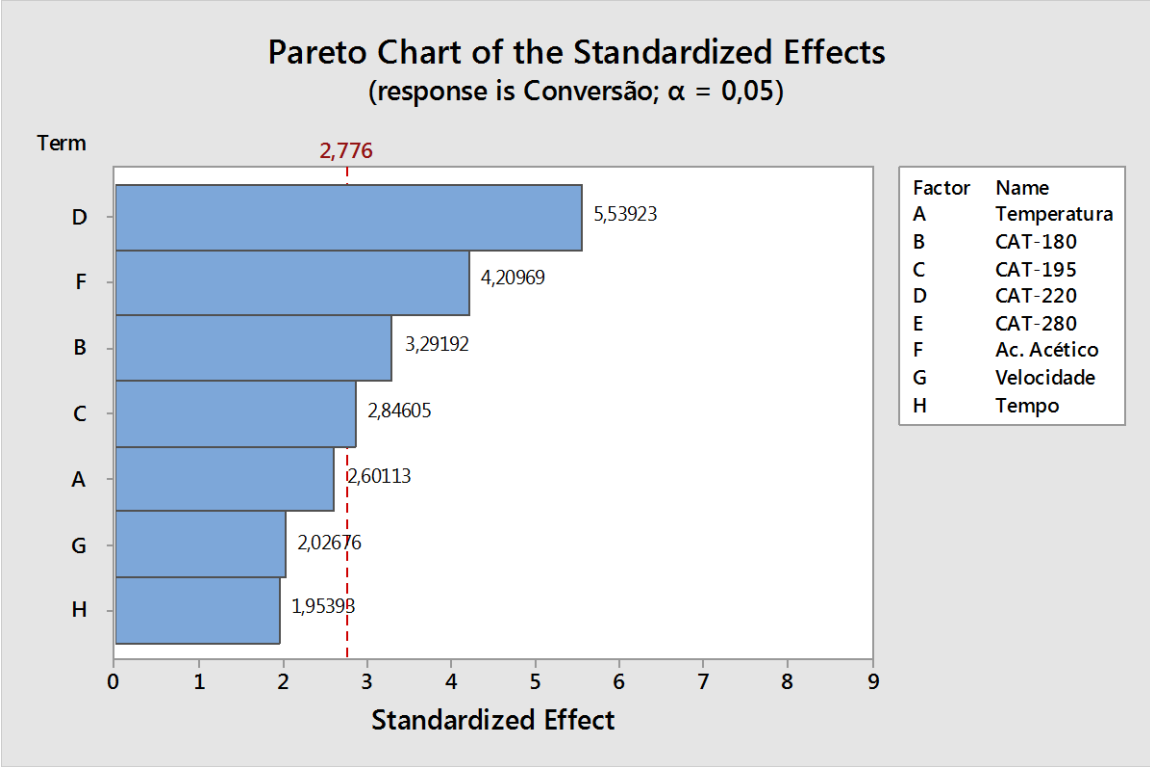


Figura 40 – Diagrama de Pareto mostrando o impacto dos parâmetros sobre a conversão. Fonte: Autor.

Observa-se que o fator que mais impacta positivamente na conversão é o catalisador CAT-220, seguido pela razão molar de ácido acético em relação ao glicerol. A presença do catalisador CAT-280 parece não denotar efeitos apreciáveis na promoção da reação de esterificação. A presença dos catalisadores CAT-180 e CAT-195 revela uma influência mediana na conversão. A temperatura, a agitação e o tempo de reação não apresentam, ao contrário do que poderia se esperar, forte efeito relativo na conversão. Uma hipótese para a baixa influência relativa da temperatura está no fato de que mesmo mais baixa, a energia fornecida para a reação de esterificação é suficiente para promovê-la, além do fato de que a pressão do sistema é reduzida garantindo que a água formada na reação seja removida da mesma forma que em temperatura mais alta.

A baixa interferência relativa dos níveis de agitação pode ser explicada pelo simples fato de que mesmo a baixas taxas o contato efetivo entre os componentes do meio reacional é alcançado. Esse fato é facilitado pela diferença entre as densidades dos reagentes e produtos, que já promove um movimento de troca de massas *in situ* conforme se processa a reação. Outro fato é a agitação promovida pelas bolhas de vapor d'água formada na reação, cujo desprendimento do seio do catalisador e ascensão promove uma perturbação no meio reacional.

A baixa influência do tempo de reação pode ser justificado pelo fato de que as conversões máximas naquelas condições são atingidas em tempo próximo ao mínimo ensaiado.

Da mesma forma, os efeitos combinados de cada fator foram avaliados para a seletividade à triacetina, tendo como resultado o gráfico de Pareto normalizado para os efeitos na seletividade mostrado na Figura 41.

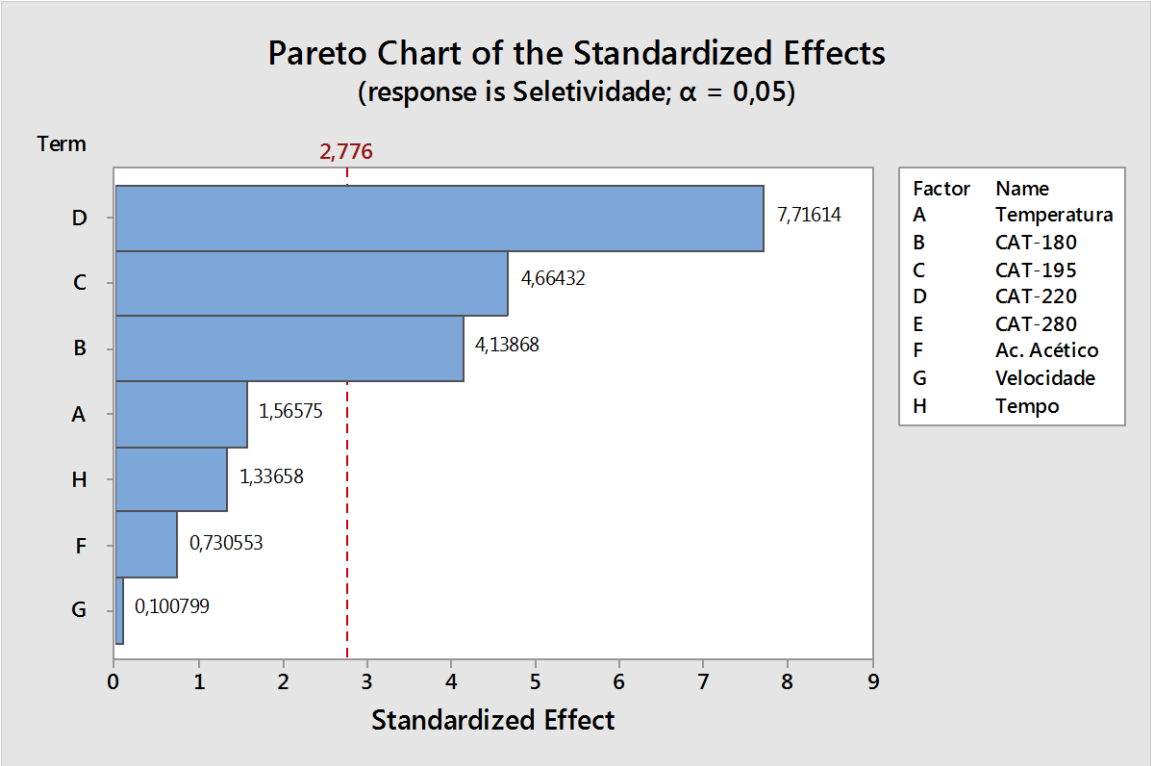


Figura 41 – Diagrama de Pareto mostrando o impacto dos parâmetros sobre a conversão. Fonte: Autor.

Os catalisadores CAT-220, CAT-195 e CAT-180, foram os que apresentaram maior efeito na seletividade à triacetina, respectivamente. Porém, há de se destacar a magnitude da influência desses catalisadores em relação aos outros parâmetros, indicando que a presença dos mesmos no meio reacional é determinante para uma maior seletividade à triacetina. Entre os catalisadores, o CAT-220, apresenta efeitos substancialmente maiores que os outros.

O fato de os catalisadores CAT-220, CAT-195 e CAT-180 apresentarem um melhor desempenho, tanto na conversão quanto na seletividade à triacetina, corrobora o fato de apresentarem maior acidez e confirma a expectativa colocada na etapa de caracterização dos catalisadores de que o CAT-220 seria o mais ativo enquanto que o CAT-280 apresentaria menor atividade.

5.7. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS REACIONAIS

Com base nos cenários de conversão e seletividade, o conjunto ótimo para produção de triacetina foi escolhido. O CAT-220 apresentou um bom desempenho em ambos os cenários, principalmente, no de seletividade, sendo o catalisador de escolha. Como os parâmetros de temperatura, velocidade de agitação e tempo de reação apresentaram pouca influência nos cenários, lançou-se mão da economicidade como critério de escolha, que de imediato leva a adoção dos valores mínimos de ensaio. Porém, para dirimir quaisquer incertezas estatísticas do planejamento experimental, adicionou-se uma margem de segurança, levando aos valores médios apresentados na Tabela 10. Para garantir a remoção da água formada do meio reacional, estabelece-se um vácuo de 150 mmHg para a temperatura de reação de 100°C. Os parâmetros otimizados para produção de triacetina foram representados na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros otimizados para produção de triacetina

PARÂMETRO	CONVERSÃO
Tipo de Catalisador	CAT-220
Temperatura	100 °C
Vácuo	150 mmHg
Velocidade de Agitação	30 rpm
Tempo de Reação	90 min
Razão Ácido Acético: Glicerol	-
Razão Catalisador: Glicerol	-

Fonte: Autor.

O parâmetro razão de ácido acético em relação ao glicerol foi relevante no cenário de conversão, porém seus efeitos foram desprezíveis no quesito seletividade. Em escala laboratorial o aumento desse parâmetro dificulta o processo de remoção do excesso de ácido acético e em escala produtiva pressiona os custos de instalação e de operação pela adição de operações unitárias de separação e aumento na demanda energética, respectivamente. A razão adequada de catalisador não foi definida no planejamento experimental acima, apresentando um importante viés de otimização.

Para melhor esclarecer os impactos desses parâmetros e otimizar as condições de produção da triacetina, construiu-se uma rotina experimental mantendo fixos os parâmetros valorados na Tabela 22 e variou-se a razão de catalisador e ácido acético conforme a Tabela 10. Para testar as três condições para os dois parâmetros foram necessários nove ensaios, os quais foram realizados em duplicata, obtendo a Tabela 23 que mostra os resultados de conversão e seletividade, com o respectivo desvio padrão das

duplicatas, em relação aos valores assumidos por cada um dos fatores. Como é um experimento fatorial 3^2, os efeitos sinérgicos entre os fatores são considerados. Na Tabela 23, a intensidade de cada um dos fatores é representada por um símbolo, sendo "-" o valor mínimo, "0" o valor médio e "+" o valor máximo, respectivamente referenciados na Tabela 10 como sendo x_{min}, $\bar{x}$ e x_{max}.

Tabela 23 – Efeito da razão do catalisador e do excesso de ácido acético na conversão e seletividade à triacetina.

ENSAIO	FATORES		RESULTADOS (%m/m)	
	CAT-220	ÁCIDO ACÉTICO	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
1	-	-	66,567 ± 0,02	43,715 ± 0,03
2	-	0	71,372 ± 0,03	58,762 ± 0,01
3	-	+	86,236 ± 0,05	60,147 ± 0,02
4	0	-	78,987 ± 0,01	70,876 ± 0,03
5	0	0	96,124 ± 0,02	87,098 ± 0,03
6	0	+	96,367 ± 0,02	86,876 ± 0,02
7	+	-	91,334 ± 0,03	80,452 ± 0,01
8	+	0	99,383 ± 0,03	84,434 ± 0,04
9	+	+	99,812 ± 0,06	88,154 ± 0,02

Fonte: Autor.

Com base nos resultados da Tabela 23 conclui-se que os maiores valores de conversão e seletividade são obtidos quando a quantidade de catalisador e a razão de ácido acético são majoradas; no entanto, é possível obter, visando à economicidade, bons resultados com os valores médios de catalisador e ácido acético (Ensaio 5 em diante). No presente trabalho optou-se por favorecer o desempenho cinético, sendo julgadas as combinações que garantem maior conversão e seletividade.

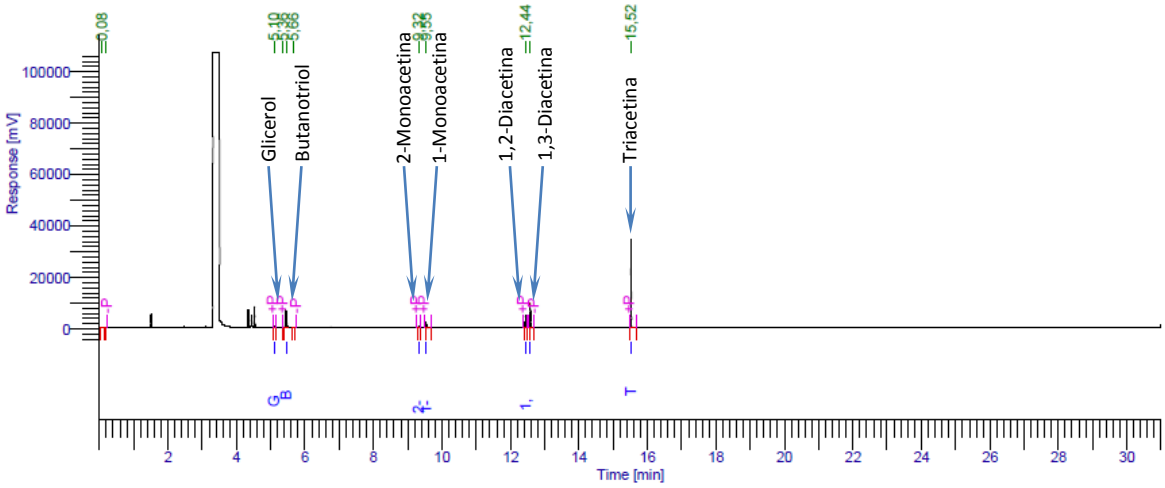
Devido às dificuldades de remoção do ácido acético residual do produto final, foram selecionadas as condições do Ensaio 8. Ele apresenta performance pouco menor que o *benchmark* (Ensaio 9), utilizando, 33% menos excesso de ácido acético, resultando em menor esforço energético para removê-lo do produto final. A combinação entre os fatores otimizados para garantir maior desempenho cinético é mostrado na Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros otimizados para garantia de desempenho cinético.

PARÂMETRO	CONVERSÃO
Tipo de Catalisador	CAT-220
Temperatura	100 °C
Vácuo	150 mmHg
Velocidade de Agitação	30 rpm
Tempo de Reação	90 min
Razão Ácido Acético: Glicerol	6:1
Razão Catalisador: Glicerol	10%

Fonte: Autor.

A Figura 42 mostra o *report* de integração do cromatograma de uma das replicatas do Ensaio 8. Nota-se que o valor de concentração em termo de triacetina não está normalizado, daí a leve discrepância em relação ao valor na Tabela 23. Nota-se também a a ausência da concentração de glicerol. Isso se deve ao fato de que na amostra analisada o tero de glicerol está abaixo do limite de detecçao do método que é 0,01% m/m. O butanotriol tem seu valor omitido no *report* pois o mesmo é utilizado como padrão interno para determinação do glicerol. Apesar do método identificar individualmente os isômeros da mono e diacetina, seus valores são agrupados (somados) e reportados como de forma genérica.



Teor de Acetinas. Baseado na norma ASTM D6584

Pico	Tempo [min]	Componente	Área [µV·s]	Concentração Parcial (% massa)	Concentração Total (% massa)
3	5,101	Glicerol	962165,98	----------	----------
5	5,447	Butanotriol	15931973,74	----------	----------
	9,547	Monoacetina	3658023,81	2,0669	2,0669
	12,584	Diacetina	18735068,77	12,9881	12,9881
11	15,523	Triacetina	37321074,49	84,9096	84,9096
			76608306,79	99,9646	99,9646

Figura 42 – *Report* da integração do cromatograma da amostra do Ensaio 8 . Fonte: Autor.

5.8. PRODUÇÃO OTIMIZADA DE TRIACETINA

Com base nos parâmetros ótimos para a reação e utilizando o CAT-220 como catalisador com melhor desempenho, o experimento de produção de triacetina em escala para aplicação foi realizado. As 5 bateladas, utilizando aproximadamente 30 g de glicerina condicionada cada uma resultaram, conforme o procedimento de síntese, nas quantidades descritas e caracterizadas de acetinas conforme explicitado na Tabela 25. As variações nos

resultados de seletividade (erro máximo de ± 3,2%) são atribuídas ao somatório dos erros experimentais.

Tabela 25 – Parâmetros e composições do produto em cada batelada.

BATELADA	MASSA (g)	PARÂMETROS REACIONAIS (%m/m)		COMPOSIÇÃO DO PRODUTO (%m/m)					IAT[1]
		CONVERSÃO	SELETIVIDADE	MAc	DAc	TAc	GL	ÁGUA	
1	30,34	99,87	89,87	2,05	7,28	82,85	0,12	0,008	0,365
2	30,12	99,89	87,76	1,78	9,34	79,69	0,10	0,010	0,332
3	29,67	99,76	88,78	2,56	7,69	81,19	0,22	0,020	0,289
4	29,11	99,91	86,98	3,12	8,44	77,25	0,08	0,023	0,398
5	30,03	99,83	89,02	2,52	7,16	78,41	0,15	0,018	0,351

[1] Expresso em mg KOH/g
Fonte: Autor.

5.9. RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE REUSO DO CATALISADOR

O catalisador com melhor desempenho cinético foi o CAT-220, sendo este o escolhido para condução dos experimentos de reuso. Em cada ensaio a massa base de glicerol foi de aproximadamente 15 g e a reação parametrizada conforme os valores otimizados nas etapas anteriores. A Tabela 26 mostra os dados médios de conversão e seletividade à triacetina para cada experimento, juntamente ao desvio padrão em relação a duplicata.

Tabela 26 – Efeito do reuso cíclico do catalisador nos parâmetros reacionais.

ENSAIO/CICLO	PARÂMETROS REACIONAIS (%m/m)	
	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
1	99,54 ± 0,02	85,29 ± 0,03
2	98,83 ± 0,03	85,09 ± 0,03
3	98,14 ± 0,04	83,35 ± 0,04
4	96,24 ± 0,05	81,30 ± 0,04
5	94,25 ± 0,03	78,43 ± 0,04

Fonte: Autor.

Nota-se que ocorre uma redução no desempenho do catalisador a partir do quarto reuso, conforme o gráfico mostrado na Figura 43. No quinto reuso a redução na conversão e seletividade, são maiores que 5% e 9%, respectivamente, em relação aos resultados com o catalisador fresco. Uma hipótese para essa redução está no fato de que a glicerina utilizada na síntese contém sais inorgânicos dissolvidos em uma concentração de aproximadamente 6 %m/m, principalmente, NaCl. A coexistência entre o NaCl e o catalisador no meio reacional pode levar a troca iônica entre o Na^+ e o H^+ do grupamento sulfônico. Ademais, os sais podem ficar confinados nas estruturas do catalisador e na

etapa de lavagem ter esse processo favorecido, ocorrendo concomitantemente hidrólise dos sítios ácidos.

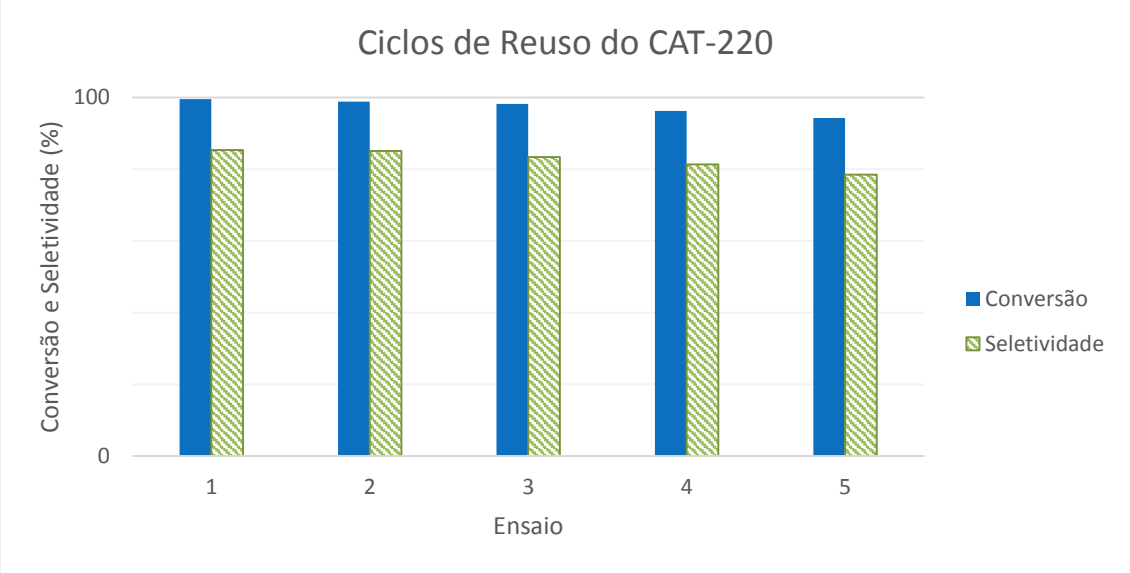


Figura 43 – Impacto do ciclo de reuso do CAT-220 na conversão e seletividade. Fonte: Autor.

Para testar essa hipótese os ensaios de reuso foram repetidos, nas mesmas condições, porém, adicionou-se uma etapa de regeneração posterior à lavagem, no procedimento de síntese, representado anteriormente na Figura 31. A regeneração consistiu em deixar o catalisador mergulhado em uma solução de ácido sulfúrico 0,1M por 2 horas, no intuito de reverter uma possível troca iônica, removendo o Na^+ para a solução e reestabelecendo o H^+ no catalisador. Após essa etapa o catalisador volta ao procedimento normal, sendo lavado e seco em estufa. Os resultados envolvendo essa etapa podem ser vistos na Tabela 27.

Tabela 27 – Efeito do reuso cíclico do catalisador nos parâmetros reacionais. Com tratamento do catalisador entre ciclos.

ENSAIO	PARÂMETROS REACIONAIS (%m/m)	
	CONVERSÃO	SELETIVIDADE
1	98,90	86,44
2	98,65	85,63
3	98,29	84,49
4	97,45	82,41
5	96,39	81,94

Fonte: Autor.

Nota-se que a redução nos parâmetros de conversão e seletividade foi sensivelmente menor, na ordem de 3 e 5%, respectivamente no quinto reuso. A Figura 44 mostra o perfil gráfico da taxa de decaimento no desempenho de conversão do CAT-220,

comparando os casos sem o uso de tratamento preliminar do catalisador gasto e com o uso da etapa de tratamento (CET).

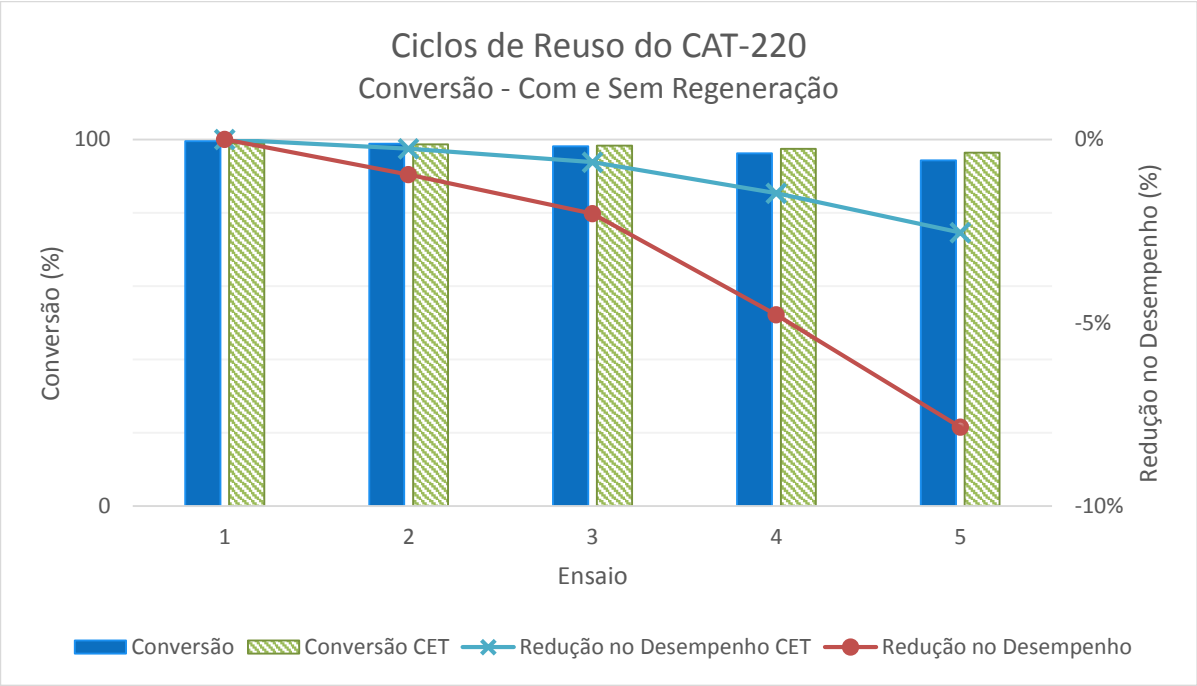


Figura 44 – Impacto do tratamento no desempenho de reuso do catalisador. Fonte: Autor.

A Figura 45 mostra também a redução de desempenho do catalisador conforme avançam os ciclos de reuso, porém, comparando agora os dados de seletividade em experimentos com e sem a etapa preliminar de tratamento do catalisador.

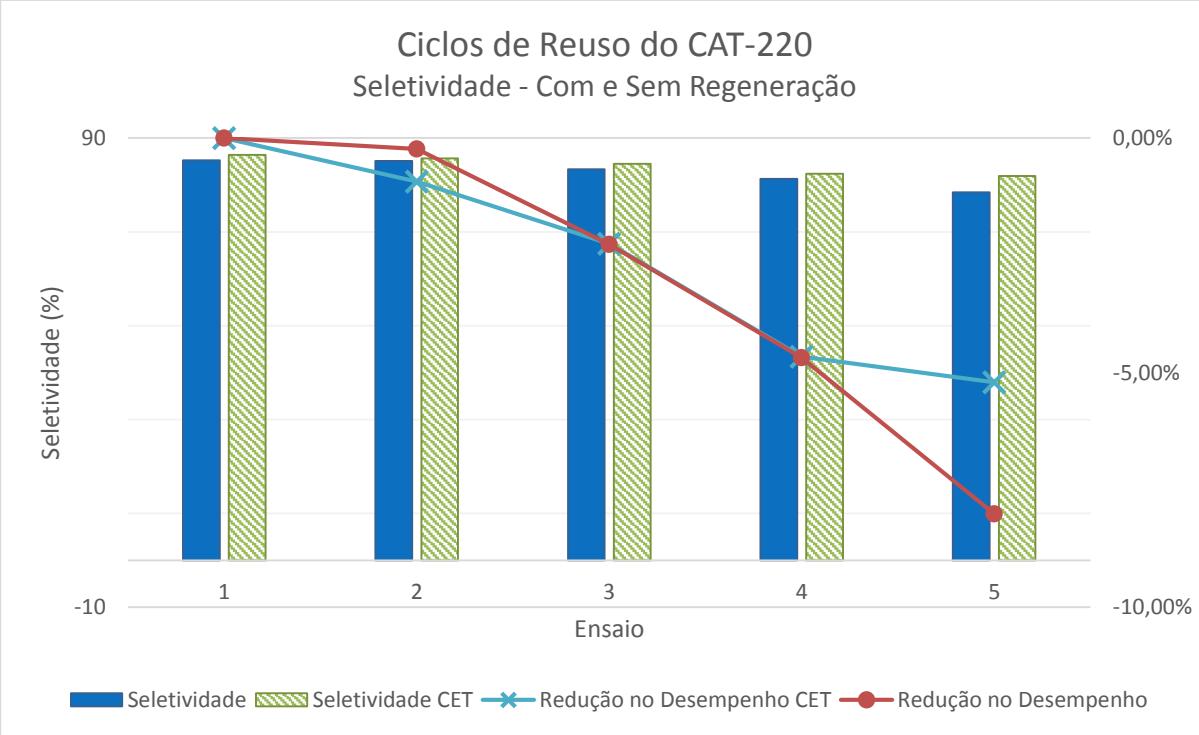


Figura 45 – Impacto do tratamento no desempenho de reuso do catalisador. Fonte: Autor.

5.10. MODELO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE TRIACETINA VIA GC – SO_3H

O desempenho cinético dos catalisadores nos ensaios de produção de acetinas confirmou a expectativa de protagonismo do CAT-220 (preparado a 220 °C), tanto no desempenho na conversão do glicerol, quanto na seletividade à triacetina, dada sua maior acidez. Esse fato corrobora a tese de que a cinética da esterificação é favorecida pela presença de sítios ácidos, incentivando a proposta de um modelo cinético baseado nesse critério.

Conforme a Figura 46, na Etapa I ocorre a adsorção do ácido acético na superfície do catalisador pela carbonila, fato que leva a protonação do ácido acético pelo sítio sulfônico (ácido de Brönsted) formando um carbocátion (Etapa II). Na Etapa III o glicerídeo (glicerol, mono ou diacetina) contendo pelo menos uma hidroxila, é admitido no seio do catalisador. Um dos átomos de oxigênio que compõe alguma das hidroxilas existentes age como um nucleófilo atacando o carbocátion do ácido acético, deslocando assim o próton da hidroxila atacante pela cadeia e formando um intermediário tetraédrico (Etapa IV). A transferência do próton liberado resulta na formação de uma ligação éster na posição do atacante e uma das hidroxilas expostas forma uma molécula de água ao captar o próton deslocado, sendo prontamente liberada (Etapa V). Esse ciclo ocorre até a esterificação de todas as hidroxilas do glicerol (TRONCEA, WUTTKE, *et al.*, 2011).

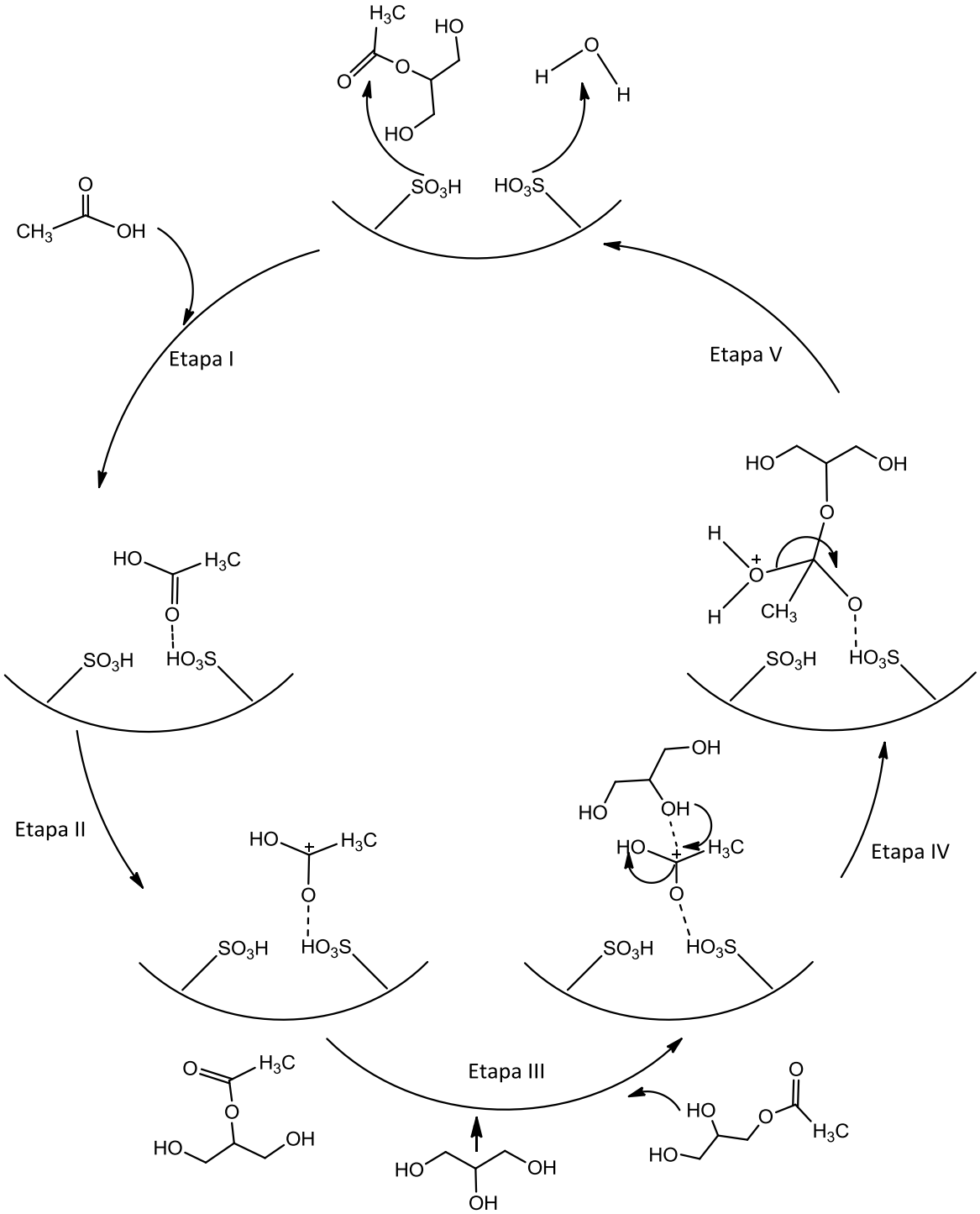


Figura 46 – Mecanismo proposto para a reação de síntese da triacetina. Fonte: Autor.

5.11. APLICAÇÃO NA ADITIVAÇÃO DE B100

A aditivação das amostras de biodiesel foi realizada conforme o procedimento previsto na Figura 35 nas concentrações de triacetina definidas na Tabela 18. A seguir foram realizados os testes de avaliação do impacto da inserção do aditivo, através da determinação dos parâmetros de especificação mais suscetíveis à alteração. A Tabela 28 mostra os valores para cada ensaio. Observa-se o impacto positivo esperado nos parâmetros de escoamento, sendo que, tanto a viscosidade cinemática (VISCC), quanto o CFPP sofrem uma redução progressiva à medida que o percentual de adição é aumentado. A redução em 10 °C com a adição de 10% de triacetina pura (TP) é corroborada pela literatura (MOTA, SILVA e GONCALVES, 2009). O índice de acidez total (IAT) e o teor de água, são parâmetros influenciados pelos contaminantes presentes na triacetina produzida, fato que explica o menor impacto da triacetina pura nesses parâmetros. A purificação da triacetina produzida (TA) não faz parte do escopo do presente trabalho por isso, conforme o seu percentual de aditivação foi aumentando, houve a perda de especificação para o teor de água e IAT (resultados entre parenteses na Tabela 28).

O perfil cromatográfico para a série glicerídica foi também analisado. O impacto negativo observado inicia-se a partir da aditivação acima de 5% com triacetina produzida (TA) no parâmetro de glicerina livre (GL). Nota-se que não há impacto significativo nos parâmetros de mono (MG), di (DG) e triglicerídeos (TG), pois os métodos oficiais utilizados para determinar a série glicerídica do biodiesel consideram apenas os ácidos carboxílicos esterificados em glicerol com maior número de carbonos, caindo em uma faixa do cromatograma diferente daquelas em que os glicerídeos de ácido acético (acetinas) são identificados, não sendo esses considerados nos métodos oficiais como o ASTM D6584. Esses métodos reportam ainda o teor de glicerol total (GT), a quantidade de glicerol livre somado a quantidade ponderada de glicerol esterificado nos MG, DG e TG.

Tabela 28 – Resultado da aditivação do B100 com triacetina. Ensaios impactados.

ENSAIO	VISCC	CFPP	IAT	ÁGUA	S	CROMATOGRAFIA (%m/m)				
B100 -	mm²/s	°C	mgKOH/g	mg/kg	mg/kg	GL	GT	MG	DG	TG
0	4,410	10	0,36	159	5,6	0,011	0,142	0,385	0,161	0,111
0005-TP	4,677	10	0,36	169	5,7	0,012	0,147	0,374	0,159	0,113
0005-TA	4,921	11	0,37	157	5,6	0,013	0,152	0,367	0,184	0,112
0010-TP	5,176	9	0,37	165	5,7	0,012	0,148	0,374	0,176	0,124
0010-TA	5,457	9	0,38	180	5,8	0,013	0,164	0,388	0,184	0,128
0025-TP	5,664	7	0,37	160	5,6	0,011	0,151	0,342	0,183	0,123
0025-TA	5,926	8	0,38	197	5,7	0,015	0,191	0,374	0,174	0,113

0050-TP	5,690	6	0,36	167	5,7	0,013	0,155	0,345	0,174	0,126
0050-TA	6,074	6	0,39	(208)	5,9	0,018	0,212	0,327	0,183	0,125
0100-TP	5,258	3	0,37	165	5,5	0,013	0,178	0,338	0,176	0,109
0100-TA	5,556	4	0,41	(210)	5,7	0,020	0,235	0,381	0,174	0,123
0500-TP	4,921	2	0,375	176	5,3	0,015	0,203	0,370	0,164	0,123
0500-TA	5,078	3	(0,59)	(250)	6,2	(0,023)	(0,252)	0,385	0,184	0,106
1000-TP	3,404	0	0,36	190	5,1	0,019	0,215	0,374	0,159	0,106
1000-TA	3,371	1	(0,82)	(290)	6,8	(0,039)	(0,351)	0,385	0,162	0,109

Fonte: Autor.

Como o glicerol parcialmente esterificado não é reconhecido no método, a alteração no glicerol total (GT), uma ponderação entre todos os espécimes contendo glicerol, livre ou esterificado, é reportada como uma consequência direta do GL. Não foram observadas alterações significativas no teor de enxofre, revelando que na triacetina produzida há uma baixa taxa de hidrólise dos grupamentos sulfônicos. A redução nos teores de enxofre para os ensaios com triacetina pura em alta aditivação se justificam pelo efeito de diluição. O gráfico representado na Figura 47, relaciona a redução no CFPP com aumento da aditivação. Nele também é assinalado o limite técnico de adição de TA, 5%, valor em que o GL sai do nível de especificação requerido (ANP, 2012).

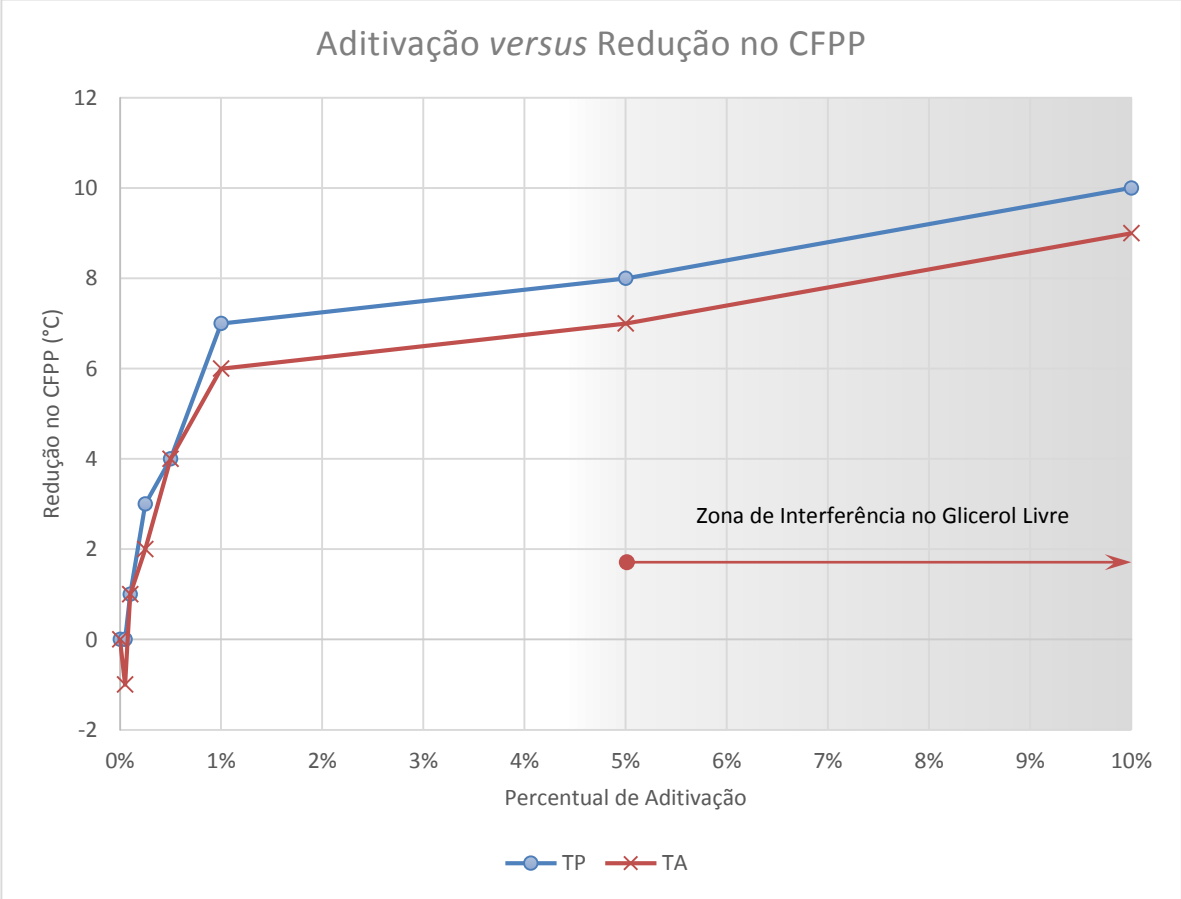


Figura 47 – Redução no CFPP em função da aditivação por triacetina. Fonte: Autor.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

Do ponto de vista dos objetivos gerais e específicos, todos foram satisfeitos com aproveitamento. Foram produzidos catalisadores GC – SO_3H a diversas temperaturas de carbonização, sendo os mesmos avaliados do ponto de vista da acidez e do desempenho cinético.

Em relação aos parâmetros de acidez, os catalisadores sinalizaram uma relação intrínseca com a temperatura de carbonização, apresentando perfil crescente de acidez até a temperatura de 220 °C, com decréscimo a partir desse ponto. Esse perfil está de acordo com o previsto pela literatura, que reporta a extinção de grupamentos sulfônicos a partir de 240 °C.

O desempenho cinético dos catalisadores nos ensaios de produção de acetinas confirmou a expectativa do protagonismo do CAT-220 (preparado a 220 °C), tanto no desempenho na conversão do glicerol, quanto na seletividade à triacetina, dada sua maior acidez. Esse fato corrobora a tese de que a cinética da esterificação é favorecida pela presença de sítios ácidos.

A triacetina pôde ser produzida no modelo proposto, utilizando o CAT-220, com seletividade e conversão equiparadas aos melhores experimentos descritos na literatura. O aproveitamento integral da glicerina loira, um coproduto da indústria de biodiesel com valor de rejeito,na produção de um composto com maior valor agregado e com possibilidade de aproveitamento como aditivo no próprio biodiesel, adiciona vantagens adicionais como incremento na sustentabilidade do negócio pela adequação do mesmo ao conceito de Economia Circular.

Na aditivação do B100, foi alcançada uma melhoria gradual e significativa nos parâmetros de escoamento. A interferência em outros parâmetros também foi avaliada, concluindo-se que, em uma aditivação do B100 com até 1% de triacetina produzida, alcança-se uma redução de até 6 °C no CFPP, sem interferir no perfil cromatográfico e nos outros parâmetros de especificação.

6.2. ASPIRAÇÕES FUTURAS

Ao concluir o presente trabalho pretende-se gerar um artigo publicável na área temática de catálise, ampliando a divulgação dos detalhes do trabalho à comunidade científica. Melhorias na metodologia podem ser realizadas, adicionando mais técnicas analíticas tanto no levantamento das propriedades do catalisador, como na identifição e quantificação dos produtos obtidos na síntese. Por fim, um aumento de escala seria útil na elucidação de aspectos de viabilidade técnico-econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Anuário Brasileiro da Indústria Química - 2010. São Paulo: **Associação Brasileira da Indústria Química**, 2011.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. p. 30.

ANP. Lei nº 11.097, de 13.1.2005 - DOU 14.1.2005. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2005. Disponivel em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=id$id=Lei 11.097 - 2005>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ANP. Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Brasília, 2008. Disponivel em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id$id=RANP 7 - 2008>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ANP. Resolução ANP Nº 14, de 11.5.2012. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2012. Disponivel em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id$id=RANP 14 - 2012>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ANP. Resolução ANP nº 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2014. Disponivel em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id$id=RANP 45 - 2014>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015. **Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e de Biocombustíveis**, 2015. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br/SITE/acao/download/?id=78135>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ANP. Resolução ANP nº 30, de 23.06.2016 - DOU 24.06.2016. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2016. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>. Acesso em: 01 de outubro de 2017.

ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015. 1164–1173.

ASSIS, D. D. J. et al. nfluência da natureza do rejeito agroindustrial fermentado por Xanthomonas axonopodis pv. manihotis nas propriedades das gomas xantana resultantes. **Polímeros**, São Carlos, v. 4, 2014.

AVRON, M.; BEN-AMOTZ, A. Production of glycerol from algae. US 4115949 A, 1978.

BONDIOLI, P. From Oilseeds to Industrial Products: Present and Near Future of Oleochemistry. **Italian Journal of Agronomy**, Roma, 2003. 129-135.

BORGES, G. D. S. Substituição do Milho por Glicerina Bruta na Dieta de Caprinos. **Dissertação (Mestrado em Zootecnia)**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Dois Vizinhos. 2014.

BREMUS, N. et al. Process for the continuous production of triacetin. US4381407A, 1983.

BRUM, S. S. et al. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

CHAKRABORTY, S. et al. Iron-Based Catalysts for the Hydrogenation of Esters to Alcohols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136 (22), p. 7869-7872, 2014.

CIRIMINNA, R. et al. Understanding the glycerol market. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, 2014.

DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. **Journal of Catalysis**, 2007. 428–435.

DEVI, B. L. P. et al. A Glycerol-based Carbon Catalyst for the Preparation of Biodiesel. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 2, Issue 7, p. 617–620, 2009.

DIJS, I. J. et al. The catalytic performance of sulphonated cross-linked polystyrene beads in the formation of isobornyl acetate. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 185–203, 2003.

EPA. Toxicological Review of Methanol (noncancer). **U.S. Environmental Protection Agency**. Washington, DC. 2013.

FDA. Code of Federal Regulations, 21 CFR 582.1320. **U. S. Food & Drug Admnistration**. Washignton, DC. 2006.

FIEDLER, E. et al. Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York: Eletronic Release. Wiley InterScience, v. Methanol, 2001. Chapter 4, 6, 8, 10 p.

FONTES, M. M. Otimização da síntese de biodiesel a partir de óleo das sementes de algodoeiro. **Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias)**, Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 2012.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. **Journal of American oil Chemists Society**, JAOCS 63, 1986. 1375-1384.

FREITAS, Z. S. D. Glicerina como matéria-prima para a indústria química: avaliação dos esforços de pesquisa e das iniciativas comerciais. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Petroquímica e de Biocombustíveis)** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2013.

GALAN, M.-I. et al. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v. 100, Issue 15, p. 3775-3778, 2009.

GANGADHAR, K. N. et al. Glycerol-Based Carbon-SO3H Catalyzed Benign Synthetic Protocol for the Acetylation of Alcohols, Phenols and Amines under Solvent-Free Conditions. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 122-128, 2013.

GARCÍA, E. et al. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component. **Energy & Fuels**, 2008. 4274 - 4280.

GMINSIGHTS. Glycerol Market Size, Regional Analysis, Competitive Market Share & Forecast 2012 - 2022. **Global Market Insights, Inc**. Delaware, USA. 2016.

GONCALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, abril 2008. 673-677.

HARRIS, J. Handling and Use of Glycerin in Feed. **Westway Feed Products Inc**. Tomball, Texas. 2007.

IEA. Technology Roadmap - Biofuels for Transport. **OECD/International Energy Agency**. Paris. 2011.

ISAHAK, W. et al. Recovery and Purification of Crude Glycerol from Vegetable Oil Transesterification: A Review. **Separation and Purification Reviews**, 2014. 250-267.

ISAHAK, W. N. R. W. et al. Purification of crude glycerol from transesterification RBD palm oil over homogeneous and heterogeneous catalysts for the biolubricant preparation. **Journal of Applied Sciences**, 10, n. 21, 2010. 2590–2595.

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. **Bioresource Technology**, v. 102, Issue 19, p. 9229-9235, 2011.

KIATKITTIPONG, W. et al. Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. **Computers & Chemical Engineering**, Outubro 2011. 2034-2043.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. 2nd. ed. New York: AOCS Press, 2010.

KOC, A. B.; ABDULLAH, M.; FEREIDOUNI, M. Soybeans Processing for Biodiesel Production. **Soybean - Applications and Technology**, Missouri, U.S., 2011. 19-36.

KONG, P. S. et al. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bioadditives - A review. **RSC Advances**, Cambridge, 2016. 6, 68885-68905.

KONWAR, L. J. et al. Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over Y-zeolite and sulfonated mesoporous carbons. **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 237-247, 2015.

KRAFFT, P. et al. Process For the Manufacture of Dichloropropanol By Chlorination of Glycerol. 20080281132, 2008.

LAÍNEZB, J. M.; PUIGJANERB, L.; REKLAITISA, G. V. Financial and financial engineering considerations in supply chain and product development pipeline management. **Computers & Chemical Engineering**, 2009. 1999–2011.

LEE, D. Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst. **Molecules**, v. 18, p. 8168-8180, 2013.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JR, J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion aicd resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 381–391, 2007.

MACHADO, M. S. et al. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. **Applied Catalysis A**, 2000. 321-328.

MANTOVANIA, M. et al. Aproveitamento de resíduo de biodiesel para preparação de carvões ácidos com elevada atividade catalítica na reação de eterificação do glicerol. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 4, p. 526-532, 2015.

MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Sulfonic - functionalized carbon catalyst for esterification of high free fatty acid. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 212-218, 2012.

MEIRELES, B. A.; PEREIRA, V. L. P. Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 24, 1, p. 17-57, 2013.

MELERO, J. A. et al. Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials. **American Chemical Society-Chemical Reviews**, 2006. 3790-3812.

MELERO, J. A. et al. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts. **Bioresource Technology**, Janeiro 2012. 142-151.

MITCHELL, B. R. **British Historical Statistics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 415 p.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. D.; GONCALVES, V. L. C.. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, São Paulo, 2009.

NASEF, M. M.; SAIDI, H.; NOR, H. M. Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. III. Thermal stability of the membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77. Issue 9, p. 1877–1885, 2000.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Transesterification of Soybean Oil. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. JAOCS 74, p. 1457-1463, 1997.

OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026. **OECD Publishing**. Paris. 2017.

OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2014-2023. **OECD Publishing**. Paris. 2014.

PAGLIARO, M. Glycerol: The Platform Biochemical of the Chemical Industry. Milão: Simplicissimus Book Farm, 2013.

PAGLIARO, M. Glycerol - The Renewable Platform Chemical. Amsterdam: Elsevier, 2017.

PIRES, E. et al. Biorefinery Concept Taking profit of FAME's and Glycerol for the synthesis of CFPP additives. **9th Green Chemistry Conference**. Alcalá de Henares, Spain: International Event. 2011.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, Oxford, v. 33, n. 4, p. 305–325, 1946.

POSADA, J. A. et al. Optimization on the use of crude glycerol from the biodiesel to obtain poly-3-hydroxybutyrate. **World Renewable Energy Congress 2011**. Linkoping, Sweden: BE. 2011. p. 327-334.

POUILLOUX, Y. et al. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides. **Journal of Molecular Catalysis**, 1999. 243-254.

QUESTE, S. et al. Short chain glycerol 1-monoethers—a new class of green solvo-surfactants. **Green Chemistry**, 2006. 823-830.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013. 475-493.

RUSSELL, C. A. et al. Chemistry, Society and Environment: A New History of the British Chemical Industry. London: The Royal Society of Chemistry, 2000.

SCHIECK, S. J. et al. Evaluation of glycerol, a biodiesel co-product, in grow-finish pig diets to support growth and pork quality. **Journal of Animal Science**, 2010. 3927-3935.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, 1998. v. 9, n. 3, p. 199-210.

SHAKED, I.; MICHEL, L. Creating value through EVA. New York: Booz Alllen & Hamilton, 1997.

SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, 2009. 39-41.

SIRICHARNSAKUNCHAI, P. et al. Use of reactive distillation for triacetin production from crude glycerol: Simulation and performance analysis. **Proceedings of the 11th International Symposium on Process Systems Engineering**. Singapore: Editado por I. A. Karimi e R. Srinivasan. 2012. p. 165-169.

SRI CONSULTING. CEH Marketing Research Report - Glycerin - 662.5000 A. SRI Consulting - Chemical Economics Handbook (CEH). California. 2008.

TAHERZADEHA, M. J.; ADLER, L.; LIDÉN, G. Strategies for enhancing fermentative production of glycerol — a review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 31, p. 53-66, 2002.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

TENG, W. K. et al. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. **Energy Conversion and Management**, 2014. 484-497.

TRONCEA, S. B. et al. Hydroxylated magnesium fluorides as environmentally friendly catalysts for glycerol acetylation. **Applied Catalysis B, Environmental**, Vol 107 (3-4), 2011. 260-267.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Glycerochemistry and Glycerol Valorization. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 106-116, Janeiro 2013.

VAN CLEEF, E. H. C. B. et al. Crude glycerin improves feed efficiency in finishing heifers. **Kansas Agricultural Experiment Station Research Reports**, Kansas, v. 0, Iss. 1, Art. 44, p. 59-62, 2013.

WANG, Z. X. . Z. J. . F. H. . P. B. A. Glycerol production by microbial fermentation: A review. **Biotechnology Advances**, n. 19, p. 201–223, 2001.

WERPY, T. et al. Value added chemicals from biomass, Volume I: Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **National Renewable Energy Lab - United States Department of Energy**. United States. 2004.

WIEDENHOFERA, D.; LENZENB, M.; STEINBERGERC, J. K. Energy requirements of consumption: Urban form, climatic and socio-economic factors, rebounds and their policy implications. **Energy Policy**, Dezembro 2013. 696-707.

WOODBURY, C. A.; HOLMES, W. C. Commercial Explosives Industry. **Industrial & Engineering Chemistry**, 1935. 632–637.

ZAIDI, S. M. J. et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 17–34, 2000.

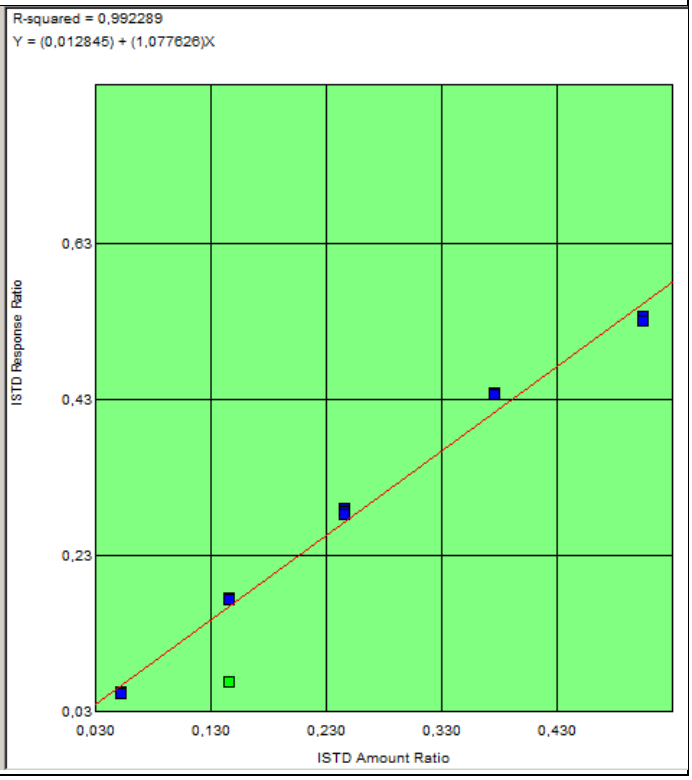
ZHAO, W. et al. Etherification of glycerol and isobutylene catalyzed over rare earth modified Hβ-zeolite. **Fuel Processing Technology,** 2013. 70-75.

APÊNDICE A – CURVAS DE CALIBRAÇÃO CG – FID PARA ACETINAS

GLICEROL

Component	Glicerol	
Type	Single Peak Component	
Retention	4,817min	
Window	2,60s	0,00%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	1st Order - Include Origin	
Purity %	99,9000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

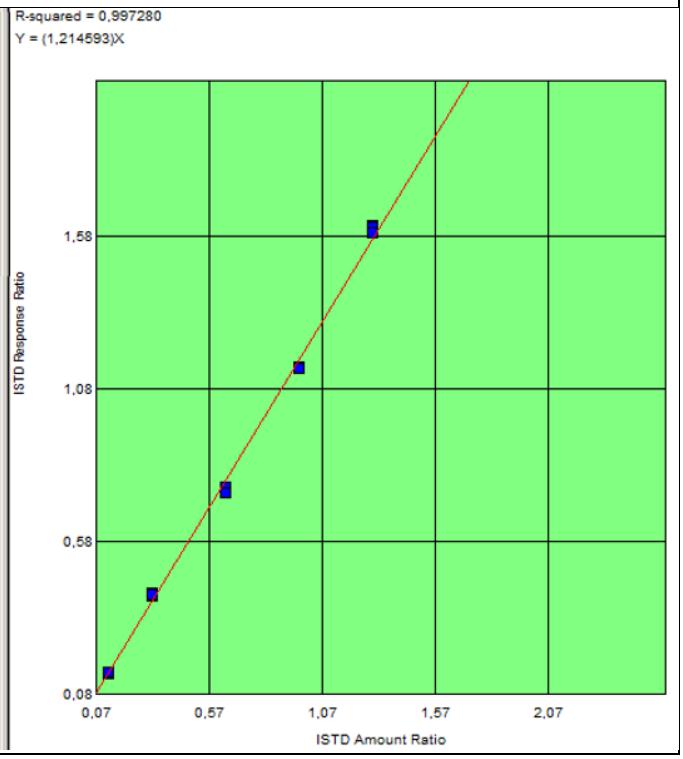
Level	Amount	Area/ Height
1	0,0051	6833,062650
2	0,0142	21147,692675
3	0,0239	34107,130826
4	0,0366	52997,624212
5	0,0490	71382,285743



1 - MONOACETINA

Component	1-MAC	
Type	Single Peak Component	
Retention	9,547min	
Window	0,00s	1,70%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	1st Order - Include Origin	
Purity %	100,0000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

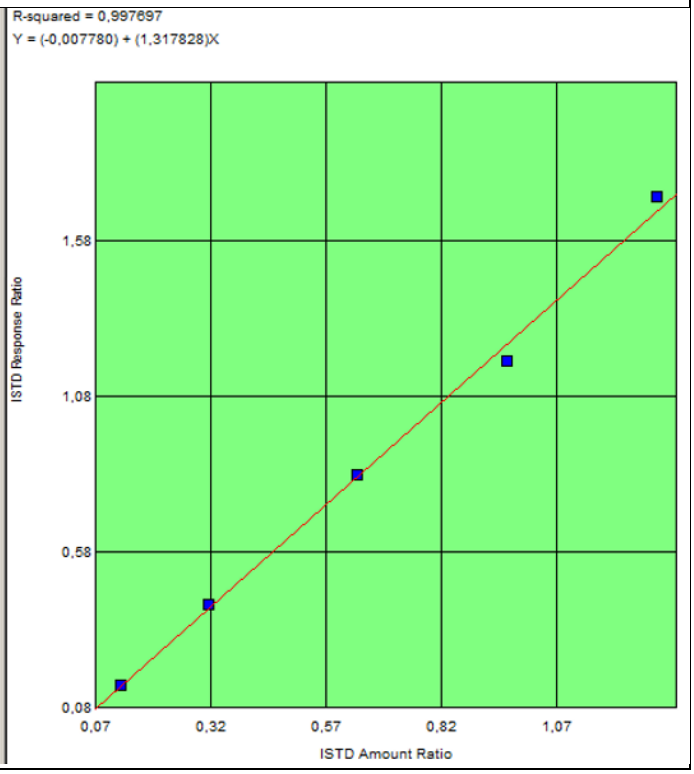
Level	Amount	Area/ Height
1	0,1017	75595,045884
2	0,2541	2,067614e+05
3	0,5083	3,809114e+05
4	0,7624	5,783544e+05
5	1,0166	8,191574e+05



2 - MONOACETINA

Component	2-MAC	
Type	Single Peak Component	
Retention	9,324min	
Window	0,00s	1,70%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	Pt. to Pt. - Include Origin	
Purity %	100,0000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

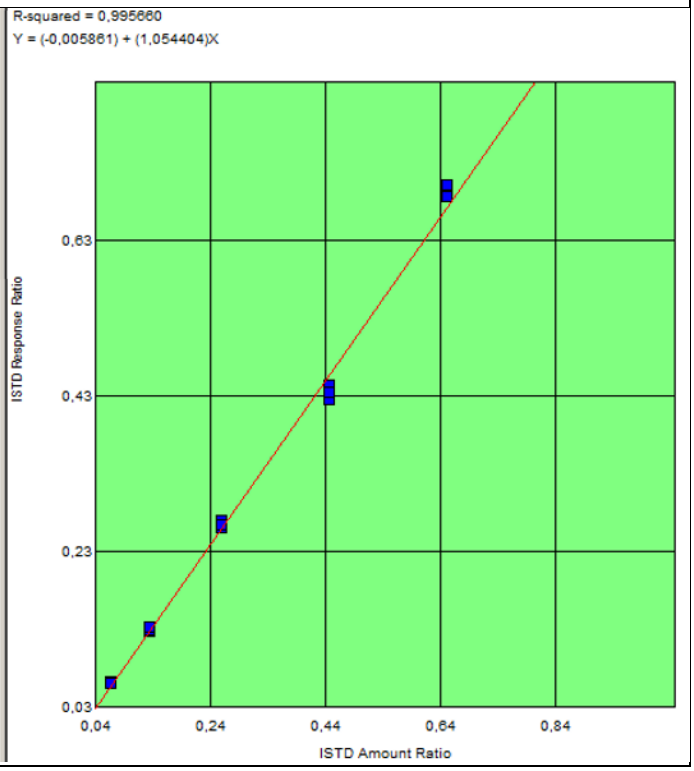
Level	Amount	Area/ Height
1	0,1013	71861,387841
2	0,2484	1,842524e+05
3	0,4988	3,633026e+05
4	0,7509	5,761191e+05
5	1,0048	7,612295e+05



1,2 - DIACETINA

Component	1,2-DAC	
Type	Single Peak Component	
Retention	12,442min	
Window	0,00s	1,70%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	1st Order	
Purity %	100,0000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

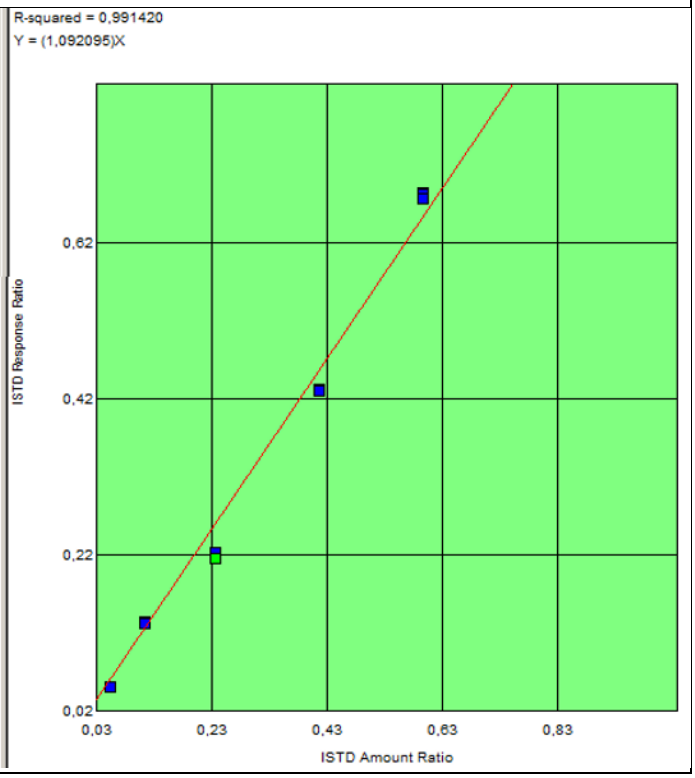
Level	Amount	Area/ Height
1	0,0504	28499,724476
2	0,1015	58547,085074
3	0,2000	1,163460e+05
4	0,3458	2,100147e+05
5	0,5049	3,067966e+05



1,3 - DIACETINA

Component	1,3-DAC	
Type	Single Peak Component	
Retention	12,584min	
Window	0,00s	1,80%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	1st Order	
Purity %	100,0000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

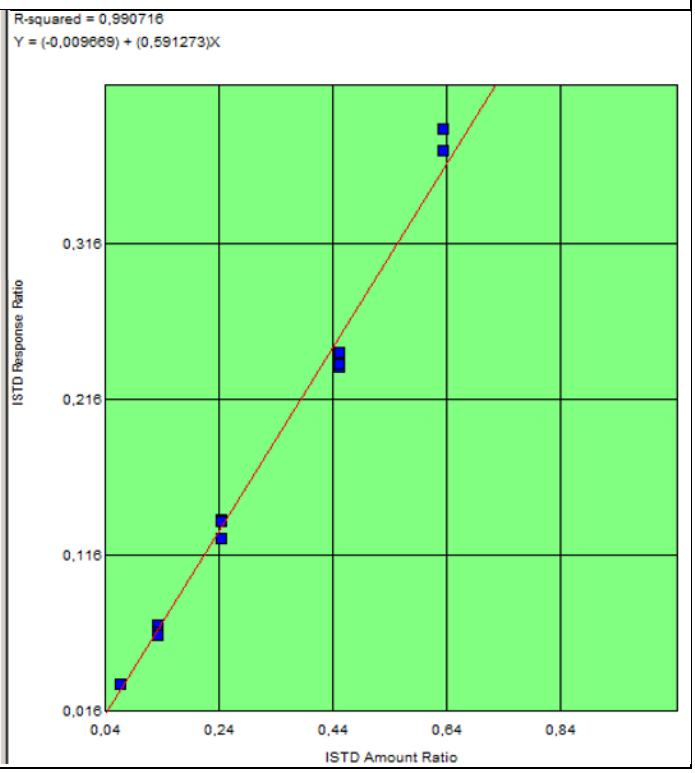
Level	Amount	Area/ Height
1	0,0470	25533,168411
2	0,0940	67693,978082
3	0,1880	1,127678e+05
4	0,3289	2,171268e+05
5	0,4700	3,472927e+05



TRIACETINA

Component	Triacetina	
Type	Single Peak Component	
Retention	15,528min	
Window	0,00s	3,00%
Reference	Butanotriol	
ISTD component	Butanotriol	
Response	ISTD Area Ratio	
Curve	1st Order - Include Origin	
Purity %	100,0000	
Scaling	1.0	
Weighting	1.0	

Level	Amount	Area/ Height
1	0,0521	14852,752476
2	0,1040	29969,348213
3	0,1910	58540,447183
4	0,3529	1,153708e+05
5	0,4947	1,686395e+05



APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO DO B100 UTILIZADO

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	ESPECIFICACÃO	RESULTADO	UNIDADE
Aspecto	NBR 16048	LII (1)	LII (2)	Não aplicável
Massa específica a 20 °C	ASTM D4052	850 a 900	877,9	kg/m
Viscosidade cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,0 a 6,0	4,400	mm^2/s
Teor de água	ASTM D6304	200 máx.	149	mg/kg
Contaminação total	EM 12662	24 máx.	16,0	mg/kg
Ponto de fulgor	ASTM D93	100,0 mín.	140,0	°C
Teor de éster	EN 14103	96,5 mín.	97,3	%
Enxofre total	ASTM 05453	10 máx.	5,6	mg/kg
Teor de sódio + potássio	NBR 15553	5 máx.	2,8	mg/kg
Teor de cálcio + magnésio	NBR 15553	5 máx.	1,6	mg/kg
Teor de fósforo	NBR 15553	10 máx.	1,8	mg/kg
Ponto de entupimento	ASTM D6371	14 máx.	10	°C
Índice de acidez total	ASTM D664	0,50 máx.	0,42	mg KOH/g
Glicerina livre	ASTM D6584	0,02 máx.	0,011	% massa
Glicerina total	ASTM D6584	0,25 máx.	0,141	% massa
Teor de monoglicerídeos	ASTM D6584	0,7 máx.	0,360	% massa
Teor de diglicerídeos	ASTM D6584	0,20 máx.	0,166	% massa
Teor de triglicerídeos	ASTM D6584	0,20 máx.	0,115	% massa
Índice de iodo	EN 14111	Anotar	76	g iodo/100 g
Estabilidade oxidação a 110 °C	EN 14112	8,0 mín.	11,1	h
(1) LII: Límpido e Isento de Impurezas com anotação de temperatura de ensaio.				
(2) Realizado a 25 °C.				
Lote: PBIOMC221224121612. Produção: 22/12/2016 – 24/12/2016				
Material Graxo: 50% Soja + 50% Sebo Bovino. Rota de Produção: Metílica				

ANEXO A – CERTIFICADOS DE ENSAIO DE TRIACETINA COMERCIAIS

TRIACETINA – GRAU FCC ORIGEM VEGETAL

DENVER
ESPECIALIDADES QUÍMICAS

Certificado de Qualidade **Nº 0001043307**

Cliente: 113555 - PETROBRAS BIOCOMBUSTIVEL S.A
Produto: 3004180 - TRIACETATO GLIC-TRIACETINA VEG GR
Nota Fiscal: 000003143
Lote: 0000319599
Quantidade: 1,000 KG
Data: 28.07.2016
Procedência: Denver Especialidades Quimicas Itapevi

Características	Unidade	Método	Resultado	Limite Inf.	Limite Sup.
ASPECTO	-	VISUAL	OK	LÍQUIDO TRANSPARENTE	
TEOR DE PUREZA	%	DG.IO.LCQ.023	99,50	99,50	-
DENSIDADE RELATIVA 20ºC	g/cm3	DG.IO.LCQ.004	1,160	1,159	1,163
DENSIDADE RELATIVA 25ºC	g/cm3	DG.IO.LCQ.004	1,155	1,154	1,158
TEOR DE UMIDADE	%	DG.IO.LCQ.008	0,08	-	0,10
COR APHA	-	DG.IO.LCQ.009	3	-	15
ACIDEZ ACÉTICA	%	DG.IO.LCQ.033	0,0030	-	0,0050
ODOR	-	DG.IO.LCQ.036	OK	CARACTERÍTICO	
TEOR DE DIACETINA	%	DG.IO.LCQ.023	0,36	-	0,50
ÍNDICE DE REFRAÇÃO	-	DG.IO.LCQ.034	1,4318	1,4305	1,4325

DATA DE FABRICAÇÃO: 20.07.2016
DATA DE VALIDADE: 20.07.2017
OBS:

Responsável: ANA FLÁVIA ZAGHI CRQ 4º Regiao n° 051833
Este certificado é emitido eletronicamente e é válido sem assinatura.

Escritório/Fábrica: DOUTOR JOSE ALEXANDRE CROSGNAC 815 - VILA SANTA FLORA - ITAPEVI - SP
CEP: 06680-035 - Fone: (11)4144-8173

TRIACETINA – GRAU TÉCNICO

DENVER
ESPECIALIDADES QUÍMICAS

Certificado de Qualidade

Nº 0001043308

Cliente: 113555 - PETROBRAS BIOCOMBUSTIVEL S.A
Produto: 3004184 - TRIACETATO GLIC-TRIACETINA IND GR
Nota Fiscal: 000003143
Lote: 0000320349
Quantidade: 1,000 KG
Data: 28.07.2016
Procedência: Denver Especialidades Quimicas Itapevi

Características	Unidade	Método	Resultado	Limite Inf.	Limite Sup.
TEOR DE PUREZA	%	DG.IO.LCQ.023	99,72	97,00	-
TEOR DE TRIACETINA	%	DG.IO.LCQ.023	64,34	50,00	-
TEOR DE DIACETINA	%	DG.IO.LCQ.023	30,80	-	40,00
TEOR DE MONOACETINA	%	DG.IO.LCQ.023	4,58	-	10,00
DENSIDADE 20ºC	g/cm3	DG.IO.LCQ.035	1,160	1,159	1,163
TEOR DE UMIDADE	%	DG.IO.LCQ.008	0,18	-	0,20
ASPECTO	-	VISUAL	OK	LÍQUIDO INCOLOR	
COR APHA	-	DG.IO.LCQ.009	8	-	50
ACIDEZ	%	DG.IO.LCQ.033	0,08	-	0,20
VISCOSIDADE	s	DG.IO.LCQ.018	13	10	16
ODOR	-	DG.IO.LCQ.036	OK	CARACTERÍSTICO	

DATA DE FABRICAÇÃO: 27.07.2016
DATA DE VALIDADE: 27.07.2017
OBS:

Responsável: ANA FLÁVIA ZAGHI CRQ 4º Regiao nº 051833
Este certificado é emitido eletronicamente e é válido sem assinatura.

Escritório/Fábrica: DOUTOR JOSE ALEXANDRE CROSGNAC 815 - VILA SANTA FLORA - ITAPEVI - SP
CEP: 06680-035 - Fone: (11)4144-8173