

FELIPE BAIÃO FERREIRA

**ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL CATALISADA POR ÁCIDOS SÓLIDOS
HETEROGÊNEOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F383e
2019
Ferreira, Felipe Baião, 1992-
Esterificação do glicerol catalisada por ácidos sólidos
heterogêneos / Felipe Baião Ferreira. – Viçosa, MG, 2019.
x, 62 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Wagner Luis da Silva Faria.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 55-62.

1. Glicerol. 2. Esterificação. 3. Triacetina. 4. Catálise
heterogênea. 5. Superfície (Tecnologia). I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

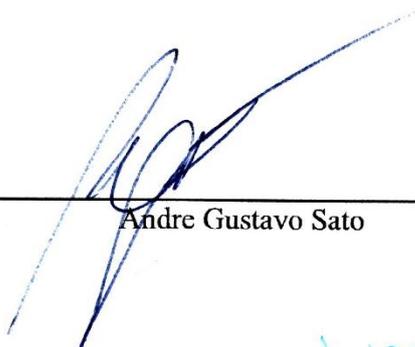
CDD 22. ed. 668.2

FELIPE BAIÃO FERREIRA

**ESTERIFICAÇÃO DO GLICEROL CATALISADA POR ÁCIDOS SÓLIDOS
HETEROGÊNEOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 18 de fevereiro de 2019.



Andre Gustavo Sato



Lorena Cristina de Andrade Leles



Wagner Luis da Silva Faria
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela força nos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, Wagner Luís da Silva Faria, pela paciência, dedicação e atenção no processo de orientação, por todos os ensinamentos transmitidos, pela confiança depositada em mim e também pela amizade ao longo de todo o trabalho.

Ao meu coorientador, Fábio de Ávila Rodrigues, pelos conselhos e apoio no decorrer do trabalho.

Aos meus pais pelo apoio constante.

Aos amigos do Laboratório de Catálise (LABCAT) que tornaram a rotina mais leve e prazerosa, proporcionando momentos de grande descontração, e também por todo o suporte oferecido ao longo dos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Simulação e Processos (LaSiP) pelos momentos compartilhados.

A todos meus amigos que, de alguma forma, contribuíram nesta trajetória.

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Química por toda e qualquer ajuda prestada.

A CAPES pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.	4
Figura 2 - Estrutura molecular do Glicerol.....	5
Figura 3 - Processos de conversão catalíticas do Glicerol.	8
Figura 4 - Reação de Esterificação.	9
Figura 5 - Etapas da acetilação do Glicerol.....	12
Figura 6 - Ação de um catalisador.....	13
Figura 7 - Estrutura da alumina sulfatada..	18
Figura 8 - Estrutura do ácido nióbio.	19
Figura 9 - Isotermas de adsorção-dessorção para: (A) γ -Al ₂ O ₃ , (B) SO ₄ ²⁻ / γ -Al ₂ O ₃ , (C) Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O e (D) SO ₄ ²⁻ / Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	32
Figura 10 - DRX para os catalisadores de alumina.	33
Figura 11 - DRX para amostras de ácido nióbio.	33
Figura 12 - Espectros no FT-IR para alfa alumina, gama alumina e gama alumina sulfatada.	34
Figura 13 - Espectros no FT-IR para o ácido nióbio e ácido nióbio sulfatado.	35
Figura 14 - Cromatograma obtido para razão molar 1:8 obtido para solução imediatamente após mistura reacional.	36
Figura 15 - Cromatograma obtido após término da reação nas condições de razão molar 1:8, 90 °C e 0,85g de catalisador.	37
Figura 16 - Conversão da reação para as condições de 90 °C, 1:8 e 0,85g de catalisador.....	37
Figura 17 - Seletividade da monoacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados.	38
Figura 18 - Seletividade da diacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados. ...	38
Figura 19 - Seletividade da triacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados.	39
Figura 20 - Diagrama de Pareto para os resultados do experimento.....	41
Figura 21 - Gráfico de valores preditos <i>versus</i> observados.....	43
Figura 22 - Gráfico de resíduos pelos valores preditos.	44
Figura 23 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando temperatura e razão molar (ácido acético/glicerol), com massa de catalisador fixa no ponto central.	44
Figura 24 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando massa de catalisador e razão molar (ácido acético/glicerol), com temperatura fixa no ponto central.	45

Figura 25 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando massa de catalisador e temperatura, com razão molar fixa no ponto central.	45
Figura 26 - FT-IR para $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fresca, ciclo 1, e após reutilização, ciclos 2 e 3.....	48
Figura 27 - FT-IR para $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, fresca, ciclo 1, e após reutilização, ciclos 2 e 3.	48
Figura 28 - Conversão das reações realizadas à 80, 90 e 100 °C para razão molar de 1:10 e 0,5% em massa de catalisador.	49
Figura 29 - Curvas cinéticas obtidas a diferentes temperaturas para a esterificação do glicerol utilizando $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.....	51
Figura 30 - Gráfico de Arrhenius para esterificação do glicerol catalisada por $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Glicerol.	5
Tabela 2 - Aplicações das acetinas.	10
Tabela 3 - Catalisadores heterogêneos para esterificação do glicerol.	16
Tabela 4 - Valores escolhidos para os níveis de cada fator.	27
Tabela 5 - Parâmetros estruturais dos catalisadores.	30
Tabela 6 - Dados obtidos para a esterificação ^a do glicerol para os catalisadores estudados. ...	40
Tabela 7 - Matriz do planejamento com composto central e resultados.	40
Tabela 8 - Tabela de ANOVA.	42
Tabela 9 - Resultados obtidos para o catalisador fresco (ciclo 1) e demais ciclos após recuperação.	47
Tabela 10 - Coeficientes de determinação ao se considerar pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.	50
Tabela 11 - Valores de temperaturas e de constantes.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

BET – Brunauer, Emmett, Teller

BJH – Barrett, Joyner, Halenda

CCD – Central Composite Design

DAG – Diacetato de Glicerol

CG – Cromatografia gasosa/cromatógrafo a gás

DRX – Difração de Raios-X

E_a – Energia de Ativação

FT-IR/ATR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier equipada com reflexão total atenuada

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MAG – Monoacetato de Glicerol

TAG – Triacetato de Glicerol

RESUMO

FERREIRA, Felipe Baião, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Esterificação do glicerol catalisada por ácidos sólidos heterogêneos.** Orientador: Wagner Luis da Silva Faria. Coorientadores: Fábio de Ávila Rodrigues e Márcio José da Silva.

O glicerol é obtido como subproduto da transesterificação de óleos vegetais e gorduras para a produção de biodiesel e o crescimento desta desencadeou um oferecimento em excesso de glicerol no mercado. Visando evitar a saturação do mercado faz-se necessário o desenvolvimento de processos capazes de transformar este glicerol em produtos de valor comercial, dessa forma, agregando também valor à indústria do biodiesel. Entre esses processos encontra-se a esterificação do glicerol com ácido acético para a produção de acetinas, compostos estes que podem ser empregados nos mais diversos ramos industriais, destacando-se entre elas a triacetina, principalmente devido a sua capacidade de ser utilizada como aditivo para combustíveis. Usualmente a reação de esterificação é conduzida utilizando-se de catalisadores homogêneos, no caso ácidos minerais, porém estes apresentam uma série de dificuldades ao processo, entre elas a purificação dos produtos, a necessidade de neutralização do catalisador e corrosões nos equipamentos. Dessa maneira, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos vem sendo pesquisado com o intuito de contornar esses problemas. Neste trabalho foi realizado a síntese e o estudo de sólidos ácidos sulfatados para a reação de esterificação do glicerol com ácido acético, sendo os catalisadores escolhidos para a sulfatação a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o ácido nióbbico devido as suas propriedades morfológicas e químicas, como área específica, volume de poros e acidez. Os catalisadores desenvolvidos foram caracterizados por BET, DRX e FT-IR. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatada, dentre os catalisadores estudados, apresentou o melhor desempenho. Empregou-se a metodologia de superfície de resposta aplicando um delineamento composto central, no qual verificou-se que para a faixa estudada apenas a temperatura, a razão estequiométrica e a interação entre eles mostrou ser significativa. Dentre as condições adotadas para a gama alumina sulfatada, o melhor resultado obtido foi de 100% de conversão de glicerol e 39,9% de rendimento de TAG para 106,8 °C, razão molar 1:8 e 0,75% em massa de catalisador. Testes de reuso foram conduzidos e indicaram relativa estabilidade para a gama alumina sulfatada mesmo após 3 ciclos. O estudo da cinética do processo indicou uma taxa de conversão de primeira ordem em relação ao glicerol e encontrou-se para o processo uma energia de ativação de 59,91 kJ.mol⁻¹.

ABSTRACT

FERREIRA, Felipe Baião, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Esterification of glycerol catalyzed by heterogeneous solid acids.** Adviser: Wagner Luis da Silva Faria. Co-advisers: Fábio de Ávila Rodrigues and Márcio José da Silva.

Glycerol is obtained as a byproduct of the transesterification of vegetable oils and fats for the production of biodiesel and its growth has led to a surplus of glycerol on the market. In order to avoid saturation of the market, it is necessary to develop processes capable of transforming this glycerol into products of highly commercial value, thus also adding value to the biodiesel industry. Among those methods, there is the glycerol esterification with acetic acid to produce acetins, compounds that can be employed in the most varied industries branches, highlighting among them the triacetin, mainly because of its applications as a fuel additive. Usually the esterification reaction is conducted using homogenous catalysts, in this case, mineral acids, however those presents a series of difficulties to the process, like the purification of the products, the necessity of catalyst neutralization and corrosion of the equipment, which is shifting the research to the direction of heterogeneous catalysts as a way to avoid these problems. This work conducted the synthesis and the study of sulfated solid acids for the glycerol esterification with acetic acid, the chosen catalysts to be sulfated were γ -Al₂O₃ and niobic acid due to their morphologic and chemical properties, like specific area, pore volumes and acidity. The synthesized catalyst were characterized by BET, XRD and FT-IR. Sulfated gamma alumina has proven to be, among the researched catalysts, the one with the best results. Response surface methodology was employed with a central composite design that verified, for the studied range, that only temperature, molar stoichiometry and their interactions are significant. Among the adopted working conditions for sulfated gamma alumina the best result attained was a conversion of 100% of glycerol and a 39.9% TAG yield, for 106.8 °C, 1:8 molar stoichiometry and 0.75% mass weight of catalyst. Reusability tests were conducted and indicated relatively good stability for sulfated gamma alumina even after 3 cycles. The kinetic study of the process indicated a first order rate for glycerol conversion and an activation energy of 59.91 kJ.mol⁻¹ was calculated for the reaction.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. BIODIESEL	3
2.2. GLICEROL	4
2.2.1. Purificação do glicerol.....	6
2.2.2. Novas alternativas para o uso do glicerol.....	7
2.3. ESTERIFICAÇÃO	9
2.3.1. Acetilação do glicerol por vias de esterificação	9
2.4. CATÁLISE.....	13
2.4.1. Catálise homogênea.....	14
2.4.2. Catálise heterogênea	14
2.5. CATALISADORES SÓLIDOS	15
2.5.1. Sulfatação de óxidos.....	17
2.5.2. γ -Alumina	17
2.5.3. Ácido nióbico	19
3. OBJETIVOS.....	21
3.1. OBJETIVO GERAL.....	21
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4. METODOLOGIA.....	22
4.1. MATERIAIS	22
4.2. PREPARO DOS CATALISADORES	22
4.2.1. γ -Alumina sulfatada.....	22
4.2.2. Ácido nióbico sulfatado.....	22
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	23
4.3.1. Área específica e distribuição do tamanho dos poros.....	23
4.3.2. Difração de raios-X (DRX)	23

4.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	24
4.4. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES	24
4.4.1. Testes catalíticos.....	24
4.4.2. Avaliação dos resultados	25
4.4.3. Metodologia de superfície de resposta	26
4.4.4. Testes de reuso	28
4.4.5. Estudo cinético	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS	30
5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	32
5.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	34
5.4. TESTES CATALÍTICOS.....	36
5.5. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	40
5.6. TESTES DE REUSO	46
5.7. ESTUDO CINÉTICO.....	49
5.7.1. Ordem da reação.....	49
5.7.2. Determinação da energia de ativação (E_a).....	50
6. CONCLUSÕES	53
7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por energia está em constante aumento e, com isso, fontes provenientes da biomassa atraíram globalmente a atenção de governos, empresas e pesquisadores, tendo em vista sua rápida evolução tecnológica, benefícios econômicos e também devido ao aumento de problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis (HASAN; RAHMAN, 2017; VELJKOVI *et al.*, 2018). Dentre essas novas fontes de origem sustentável destaca-se o biodiesel, que pode atuar tanto como um componente de mistura quanto como um substituto direto do diesel em motores de veículos. O biodiesel pode ser obtido através de vários processos, porém o mais amplamente utilizado é o processo de transesterificação (DEMIRBAS, 2009; SHAN *et al.*, 2018).

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras para a produção de biodiesel apresenta como subproduto o glicerol, sendo este obtido em grandes quantidades, aproximadamente 10% em massa da produção total de biodiesel (ZHU *et al.*, 2013a). Em 2012 o consumo de biocombustíveis foi equivalente à 1,3 milhões de barris de óleo e projeções para 2040 apontam que esse número irá saltar para 4,6 milhões (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *et al.*, 2018). O Brasil atualmente possui uma capacidade total autorizada de 23.470,02 m³/dia e apresenta em sua legislação a obrigatoriedade da mistura de biodiesel no diesel em um teor de 10% (ANP, 2018). Dessa forma grandes quantidades de glicerol vêm sendo fornecidas ao mercado causando desvalorização em seu preço, com isso surge a necessidade de se desenvolver processos capazes de agregar valor ao glicerol com o intuito de se utilizar o excesso produzido, além de tornar mais competitivo o preço do biodiesel frente a outros combustíveis.

O glicerol pode ser convertido em uma série de produtos através dos mais diversos processos químicos, tais como oxidação, desidratação, reforma a vapor, eterificação, hidrogenólise, pirólise e também a esterificação (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). A esterificação do glicerol com ácido acético para a produção de acetinas (monoacetina, diacetina e triacetina) caracteriza-se como um dos mais promissores processos para a utilização do glicerol advindo do biodiesel devido a versatilidade de aplicação destes produtos, principalmente com sua utilização na produção de aditivos de combustíveis (ZHU *et al.*, 2013a).

O processo de esterificação do glicerol é usualmente realizado utilizando-se de catalisadores homogêneos, no caso, ácidos como o clorídrico, fosfórico e sulfúrico, com isso surgem dificuldades associadas tanto na separação desses catalisadores quanto na purificação dos produtos obtidos, resultando em problemas econômicos e ambientais devido à necessidade de se tratar o efluente ácido antes de descartá-lo no meio ambiente e à corrosão dos

equipamentos de processo (RANE; PUDI; BISWAS, 2016). Buscando contornar as desvantagens associadas à catálise homogênea diversos catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados. Esses catalisadores são, em sua maioria, sólidos ácidos como por exemplo: ácido nióbbico, a resina ácida Amberlyst-15, argila K-10 e zeólitas (GONÇALVES *et al.*, 2008). Além disso, os catalisadores heterogêneos ainda apresentam como vantagem, na esterificação do glicerol, uma maior seletividade em relação aos produtos de interesse frente aos catalisadores homogêneos (ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013).

Ainda de acordo com Rane, Pudi e Biswas (2016), para a esterificação do glicerol, a acidez do catalisador é um fator preponderante com relação a conversão e seletividade, dessa forma a sulfatação de diferentes suportes com o intuito de aumentar a acidez destes e obter-se melhores conversões e seletividades vem sendo pesquisadas. O preparo de catalisadores sulfatados pode ocorrer através do tratamento de óxidos amorfos com ácido sulfúrico bem como soluções de sulfato de amônio seguidos de calcinação, resultando dessa maneira em óxidos sulfatados que demonstram características de super ácidos (ROCHA *et al.*, 2017). Rane, Pudi e Biswas (2016) estudaram a acetilação do glicerol catalisada por gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sulfatada a partir do preparo com diferentes concentrações de soluções de ácido sulfúrico, obtendo resultados promissores com relação à conversão, seletividade, bem como seu reuso. Rocha *et al.* (2017) afirmam que apesar do ácido nióbbico possuir sítios ácidos fortes tanto de Brønsted quanto de Lewis tem-se que sua forma sulfatada é pouco investigada, porém mostra-se promissor ao ser comparado com outros óxidos sulfatados para a reação de esterificação.

Apesar das vantagens oferecidas pelos sólidos ácidos, estes ainda não estão totalmente aptos para que possam ser empregados em escala industrial, entre os principais problemas enfrentados por eles destacam-se seu custo, capacidade de reutilização, limitações de tamanho dos poros e baixa seletividade com relação à diacetina e triacetina (ZHU *et al.*, 2013b) mostrando dessa forma a necessidade de um estudo mais aprofundado neste tipo de sistema.

Além do preparo e escolha de catalisadores para a esterificação do glicerol, este trabalho também avaliou as possíveis melhores condições para a reação, através do controle de parâmetros reacionais como temperatura, razão estequiométrica entre os reagentes e a quantidade de catalisador inserida, analisando de forma conjunta esses efeitos por meio da utilização de metodologia de superfície de resposta.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. BIODIESEL

A demanda mundial por energia vem aumentando de maneira significativa ao longo dos anos e ainda segundo o IEO2016, *International Energy Outlook 2016*, a projeção para o consumo de energia comercializada no mundo irá aumentar em 48% ao se comparar o período de 2012 a 2040 (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). O fornecimento energético no mundo ainda é dominado por combustíveis de origem fóssil, que além de apresentarem reservas limitadas também são responsáveis por impactos negativos ao meio ambiente, com isso surgiu a necessidade na busca por fontes alternativas renováveis e ambientalmente amigáveis (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

Ganhando grande ênfase entre as fontes renováveis de energia encontra-se o biodiesel devido à uma série de vantagens como: menor contribuição para o aquecimento global, maior eficiência de combustão se comparado com o diesel do petróleo, menor presença de enxofre e compostos aromáticos, maior número de cetano, ponto de fulgor mais elevado, lubricidade inerente e alta biodegradabilidade, além disso compartilha propriedades bem próximas à do diesel como combustível o que facilita na substituição entre eles na área de transportes (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *et al.*, 2018). O fato de também poder ser produzido a partir de diversos tipos de matérias-primas como óleos vegetais, gordura animal e também resíduos descartados, a exemplo do óleo de cozinha, somado a diversidade de rotas tecnológicas para a sua produção baseadas na qualidade da matéria-prima disponível, possibilita a redução nos custos de produção (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018), tornando-o dessa maneira ainda mais atrativo.

Podendo ser utilizado tanto de maneira pura quanto misturado ao diesel, sendo perfeitamente miscível em qualquer proporção, o biodiesel acaba sendo mais comumente encontrado nas proporções de 5 e 20%, conhecidas como B5 e B20, respectivamente, uma vez que nessas condições não há a necessidade de se fazer modificações no motor (HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *et al.*, 2018).

O biodiesel é produzido, em maior parte, pelo processo de transesterificação, no qual ocorre a reação entre álcoois de baixo peso molecular, geralmente utiliza-se o metanol, com triglicerídeos, na presença de um catalisador, resultando em ésteres e glicerol (KNOTHE; RAZON, 2017), o processo encontra-se indicado na Figura 1. Ainda de acordo com Knothe e Razon (2017) as condições definidas como as mais favoráveis para essa reação são: temperatura

de 60°C, razão molar álcool:óleo 6:1, por um período de 1h na presença de 0,5% de metóxido de sódio ou 1% de hidróxido de sódio, relativo a massa de óleo, atuando como catalisador, tendo o metanol como álcool de escolha.

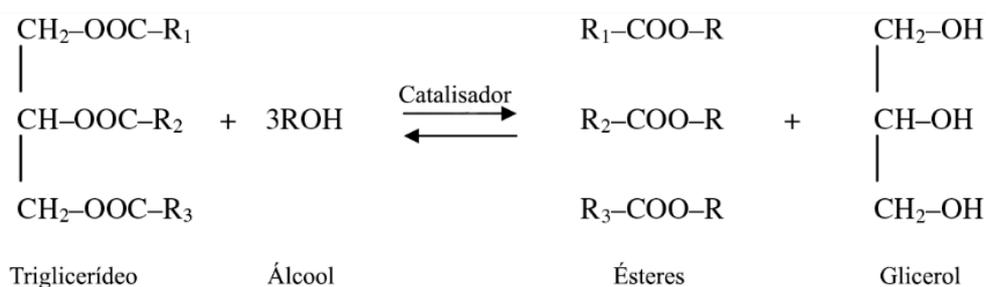


Figura 1 - Reação de transesterificação para obtenção de biodiesel. Fonte: Adaptado de Demirbas (2009).

Entre os principais empecilhos para uma maior disseminação do biodiesel no mercado destaca-se: o menor conteúdo energético ao ser comparado com o diesel, emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) quando queimado e, principalmente, o alto custo de produção (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). Assim, faz-se necessário encontrar maneiras de reduzir os custos associados à produção de biodiesel, o que pode ocorrer de três formas, sendo estas: a redução dos custos de capital, dos gastos com matérias-primas e a busca por melhorias no processo que irão proporcionar maior produtividade e rendimento (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

2.2. GLICEROL

O glicerol foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl Wihelm Scheele através do processo de saponificação do azeite de oliva. Ele é encontrado nos triglicerídeos, presentes em óleos vegetais ou gordura animal, sendo isolado, principalmente, através da produção de sabão ou biodiesel (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

Denominado pela IUPAC como propano-1,2,3-triol e também conhecido comercialmente como glicerina ou 1,2,3-propanotriol, o glicerol é o triol mais simples existente, sua fórmula molecular está presente na Figura 2. Ainda de acordo com Quispe *et al.* (2013), entre as características do glicerol tem-se que ele é um líquido viscoso, incolor, com sabor levemente adocicado e sem presença de odor. A presença de três grupos hidroxila, de caráter

hidrofílico, lhe confere higroscopicidade e solubidade em água. A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do glicerol.

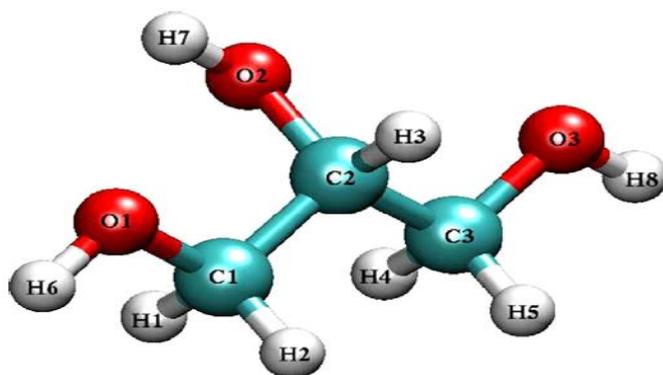


Figura 2 - Estrutura molecular do Glicerol. Fonte: Quispe, Coronado e Carvalho (2013).

Tabela 1 - Propriedades do Glicerol. Fonte: He, McNutt e Yang (2017).

Propriedade	Valor
Massa molar	92,09 g.mol ⁻¹
Densidade	1260 kg.m ⁻³
Viscosidade	1,41 Pa.s
Ponto de Fusão	18°C
Ponto de Ebulição (101.3 kPa)	290°C
Ponto de Flash	160°C
Calor Específico (25°C)	2,43 kJ.(kg.K) ⁻¹
Calor de Vaporização	82,12 kJ.kmol ⁻¹
Tensão Superficial	63,4 mN.m ⁻¹
Calor de Formação	667,8 kJ.mol ⁻¹
Ponto de Fulgor	393°C

Este é um composto que apresenta diversas aplicações, entre elas, sendo também uma das mais antigas, a produção de nitroglicerina, cujo processo foi descoberto em 1846 por Ascanio Sobrero, atraindo bastante interesse devido à sua natureza explosiva mas só ganhando aplicação comercial a partir de 1863 quando Alfred Nobel descobriu que as explosões poderiam ser controladas ao misturá-la com sílica, essa mistura passou a ser então comercializada sob o nome de dinamite (MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017). Tradicionalmente o glicerol é utilizado na produção de alimentos e bebidas, atuando como adoçante, umectante e conservante, também é bastante aplicado na indústria farmacêutica, como umectante, solvente e umidificador, e também apresenta forte presença no mercado de cosméticos e higiene pessoal, agindo como meio, umectante e emoliente (MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017).

O enorme crescimento da produção de biodiesel no mundo vem, conseqüentemente, aumentando também a produção de glicerol que, mesmo apresentando diversas aplicações, é crucial buscar novas opções de utilização em função da quantidade produzida, uma vez que o seu descarte além de não ser economicamente favorável também pode causar impactos ao meio ambiente (HE; MCNUTT; YANG, 2017). A crescente produção de glicerol apresenta uma estimativa de alcance de 4,2 bilhões de litros até 2020 (OKOYE; HAMEED, 2016). O glicerol produzido pelas indústrias de biodiesel apresenta em sua composição outros produtos químicos como sais, água, metanol, sabão e outras impurezas, caracterizando o como glicerol bruto, e tanto este quanto sua forma purificada, sofreram grande desvalorização em seus preços devido a saturação gerada pelo mercado do biodiesel (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016).

2.2.1. Purificação do glicerol

A dificuldade da comercialização do glicerol proveniente da transesterificação do biodiesel sofre pela grande presença de impurezas presentes e também devido a variação do seu grau de pureza, além disso, tendo em vista que os setores farmacêutico, de alimentos e cosméticos, estão entre os que mais o consomem, demandando um glicerol altamente purificado, esses fatores fizeram com que um grande número de patentes em processos de purificação fossem desenvolvidos (MONTEIRO *et al.*, 2018). Dentre esses processos desenvolvidos encontra-se: a adsorção por troca iônica que é capaz de remover impurezas como ácidos graxos, sais inorgânicos e íons livres; outro processo similar envolve o tratamento físico-químico sequencial (saponificação, acidificação, separação de fases e extração) seguido de filtração por membranas e tratamento com carvão ativado, além destes, tem-se também a purificação por destilação a vácuo que evita a degradação do glicerol ao se controlar o pH, temperatura e pressão e também permite sua obtenção com alto grau de pureza. Além disso, esse processo utiliza-se de tecnologias já estabelecidas, podendo ser aplicado à indústrias que operam em pequena e larga escala, adaptável a materiais de diferentes qualidades e utiliza-se de compostos químicos de baixo custo (MONTEIRO *et al.*, 2018).

O termo glicerol é válido somente para a substância química propano-1,2,3-triol enquanto utiliza-se o termo glicerina para produtos comerciais purificados com alta porcentagem de glicerol em sua composição (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Além da glicerina bruta com teor de glicerol de 40 a 88%, que é subproduto da transesterificação do biodiesel, existem três tipos básicos de glicerina refinada: a glicerina grau técnico, que requer purificação e atinge até 98% de glicerol sendo aplicável para indústria química, a glicerina

refinada; grau USP (*United States Pharmacopeia*), apropriada para uso em alimentos e produtos farmacêuticos e a FCC (*Food Chemical Codex*), apropriada para utilização em alimentos, sendo que estes dois últimos tipos apresentam teores de glicerol que variam de 99,5% até 99,70% (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013).

2.2.2. Novas alternativas para o uso do glicerol

A maior parte do glicerol comercializada consiste de produtos altamente purificados e, dessa forma, a capacidade atual do mercado não é capaz de dar vazão somente utilizando-se das aplicações tradicionais a grande quantidade de glicerina bruta fornecida e (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013), além disso, os processos de purificação utilizados são caros e com isso plantas de biodiesel de pequeno porte acabam descartando o glicerol produzido como resíduo (ZHOU *et al.*, 2008). Baseado nesse grande fornecimento de glicerina tornando-a em um matéria prima barata gerou-se a necessidade de, não só expandir a sua aplicação a processos já existentes, bem como desenvolver novos (BAGHERI; JULKAPLI; YEHYE, 2015).

Indo além das aplicações tradicionais, o glicerol vem encontrando espaço na alimentação animal, contudo faz-se necessário algumas etapas de tratamento devido a presença de impurezas (MONTEIRO *et al.*, 2018). Outra aplicação que também vem ganhando força é na produção de energia renovável através de processos como fermentação, digestão, reforma a vapor, liquefação, pirólise, gaseificação e combustão (HE; MCNUTT; YANG, 2017).

Apresentando-se como talvez a alternativa mais promissora encontra-se a transformação química do glicerol, tendo em vista que não só os combustíveis mas também produtos químicos, no geral, irão ser oriundos de fontes renováveis (MOTA; PERES PINTO; DE LIMA, 2017). De acordo com Zhou *et al.* (2008), a redução do custo do glicerol poderá implicar na criação de novos mercados nas áreas de polímeros, éteres e outros componentes. A estrutura do glicerol junto de suas propriedades permitem sua aplicação em diferentes caminhos reacionais como: oxidação, hidrogenólise, desidratação, pirólise, transesterificação, esterificação, eterificação, oligomerização, polimerização e carboxilação. Esses processos catalíticos citados fornecem uma variada gama de produtos como demonstrado na Figura 3. Dessa forma, no futuro, haverá um enorme potencial de substituição de produtos de origem no petróleo contribuindo para a química verde.

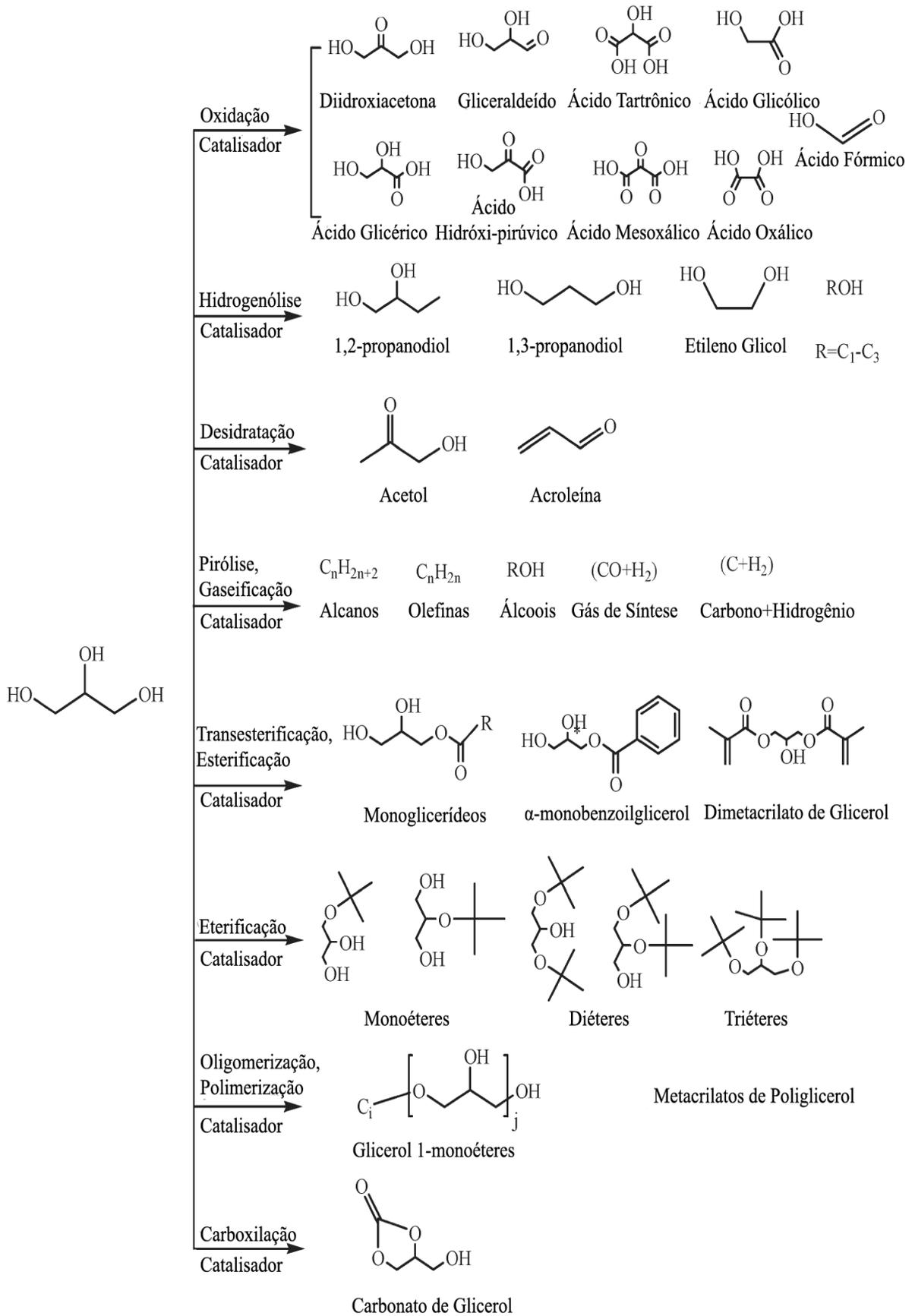


Figura 3 - Processos de conversão catalíticas do Glicerol. Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (2008).

2.3. ESTERIFICAÇÃO

A reação de ácidos carboxílicos com álcoois apresenta como produto principal um éster e como subproduto a água, sendo este um processo reversível. A Figura 4, por exemplo, ilustra o ácido acético reagindo com metanol. Esse tipo de reação deve ser realizado em meio ácido, uma vez que, além de catalisar o processo, a acidez do meio irá manter o grupo carboxílico em sua forma protonada. A descoberta de que ésteres poderiam ser obtidos através da reação de ácidos carboxílicos com álcool em excesso utilizando catalisadores ácidos é atribuída ao químico Emil Fischer, dessa forma esse processo recebeu o nome de esterificação de Fischer (BRUICE, 2006). O processo de esterificação de álcoois utilizando ácidos orgânicos para a produção de vários ésteres à partir de bioderivados apresenta grande relevância devido sua importância industrial e ambiental (ZHU *et al.*, 2013a), entre eles pode-se citar, além da triacetina, o acetato de etila (GURAV; BOKADE, 2010) e acetato de butila (CHEN *et al.*, 2011).

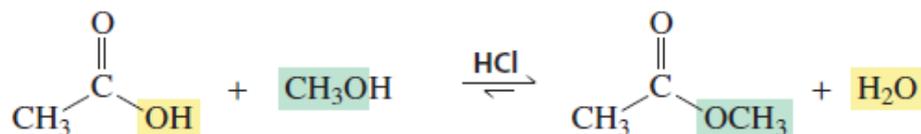


Figura 4 - Reação de Esterificação. Fonte: Bruice (2006).

2.3.1. Acetilação do glicerol por vias de esterificação

O processo de conversão do glicerol através da reação esterificação para a produção de monoacetato de glicerol, diacetato de glicerol e triacetato de glicerol, também conhecidos como monoacetina (MAG), diacetina (DAG) e triacetina (TAG), respectivamente, vem ganhando atenção. Estes são considerados como produtos bastante úteis, a monoacetina e a diacetina existem na forma de dois isômeros e podem ser utilizadas como polímeros biodegradáveis, na indústria de alimentos e também em criogênicos, já a triacetina é majoritariamente aplicada como umectante e pode também ser utilizada como aditivo para combustíveis (KALE *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta de forma mais completa as diversas aplicações para esses produtos.

Tabela 2 - Aplicações das acetinas. Fonte: Adaptado de Okoye, Abdullah e Hameed (2017)

Produto	Aplicação
Monoacetina	Produção de explosivos Solvente na indústria de tintas Umectante para reter humidade em cosméticos Aplicação em criogênicos Produção de poliésteres biodegradáveis Tratamento de pele animal para indústria do couro
Diacetina	Usada como solvente e plastificante Agente amaciante Produção de poliésteres biodegradáveis Aplicado em processos de baixa temperatura (criogênicos)
Triacetina	Aditivo para misturas de combustíveis (melhora a eficiência de queima) Agente emulsificante Agente antimicrobiano em farmacêuticos Produção de filtros de cigarro

Considerando o fato de que o monoacetato de glicerol é um composto completamente solúvel em água, isso faz com que o diacetato e o triacetato de glicerol sejam os preferidos para a produção de bio-aditivos (KONG *et al.*, 2016). Estas duas acetinas atuam em combustíveis líquidos melhorando suas propriedades como ponto de fulgor, viscosidade, octanagem, além de também reduzirem o ponto de bolha do combustível e ajudarem na diminuição das emissões de gases do efeito estufa (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). Estudos indicam que a adição ao biodiesel de pequenas quantidades de triacetina são capazes de melhorar sua viscosidade e propriedades à baixas temperaturas (DALLA COSTA *et al.*, 2017). Com relação ao mercado da triacetina, tem-se que ela representa 10% do mercado global de glicerol, mesmo competindo com diversos outros produtos, um relatório com relação ao mercado chinês, que representa 35% da demanda mundial por TAG, mostrou que seu preço continua firme mesmo após especulações de enfraquecimento, além disso, a demanda por ela aumenta a uma taxa anual de 5-10%, sendo esperado que essa demanda continue forte (KONG *et al.*, 2016).

A transformação do glicerol nestas acetinas ocorre mediante a reação com agentes denominados acetilantes, no caso, o anidrido acético e o ácido acético, sendo que o primeiro é

termodinamicamente preferível ao segundo para a produção de triacetina, uma vez que, a reação entre ele e o glicerol procede de forma exotérmica e apresenta energia livre de Gibbs negativa (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017a). Estudos realizados a 60°C, com razão molar de 4:1 (anidrido acético:glicerol) sob um período de 20 min, catalisados tanto por zeólita Beta quanto por K-10 Montmorilonita, alcançaram 100% de seletividade com relação a TAG (SILVA; GONÇALVES; MOTA, 2010). Entretanto a utilização deste agente acetilante apresenta alguns problemas como a liberação de elevado calor de reação fazendo com que ela proceda de forma violenta (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017a). Outra desvantagem associada ao anidrido acético reside no fato deste ser aplicado na síntese de morfina e com isso, em alguns países, ele é considerado como uma substância de contrabando, dessa forma, dificultando sua utilização até mesmo para pesquisas em laboratórios. Além disso, seu preço é também elevado, sendo este mais um empecilho em sua utilização (OKOYE; HAMEED, 2016).

Estas desvantagens fazem com que o ácido acético ganhe a preferência para ser utilizado como agente acetilante. Entretanto, neste caso, a reação é endotérmica e termodinamicamente resistente causando uma forte dependência relacionada a temperatura. A esterificação ocorre em três etapas, indo desde a produção de monoacetina até a conversão desta para diacetina e subsequentemente em triacetina, sendo a água também formada em cada uma destas etapas como subproduto, o processo é reversível e controlado pelo equilíbrio (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017b). A Figura 5 exemplifica as três etapas da reação de esterificação utilizando o ácido acético como agente acetilante. A energia livre de Gibbs para as duas primeiras etapas é de 19,15 e 17,80 kJ.mol⁻¹, já para o último passo do processo de acetilação, no qual ocorre a formação de triacetina, é de 55,58 kJ.mol⁻¹, valor relativamente alto, indicando que esta etapa é a mais difícil (KALE *et al.*, 2016). A limitada seletividade com relação a triacetina surge como um dos problemas reportados na literatura para a esterificação do glicerol com ácido acético, uma vez que, a formação de água atua controlando o equilíbrio (KALE *et al.*, 2015).

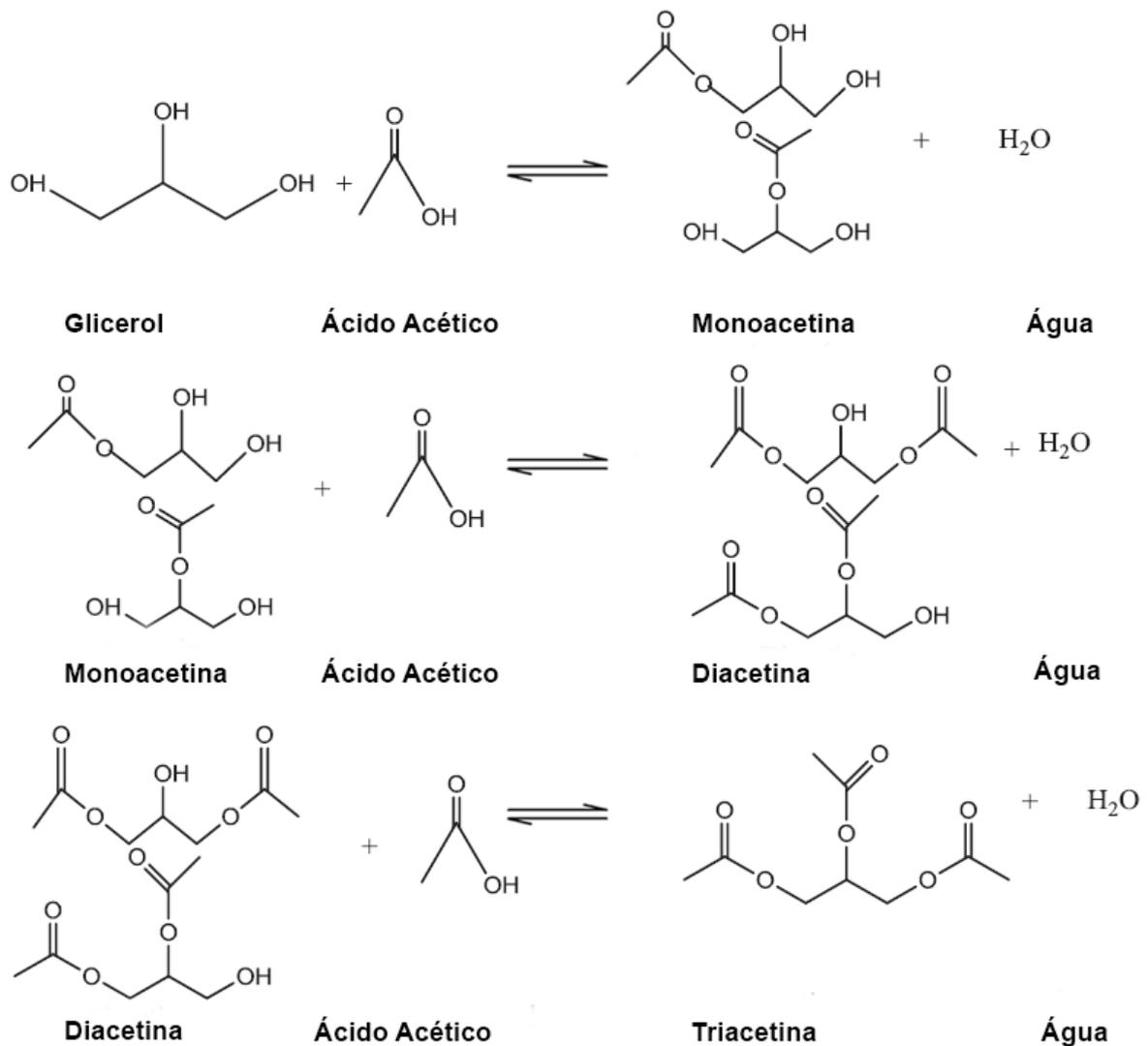


Figura 5 - Etapas da acetilação do Glicerol. Fonte: Adaptado de Okoye e Hameed (2016).

De acordo com Dalla Costa *et al.* (2017) outro desafio frente à acetilação do glicerol, além da baixa seletividade com relação ao TAG, principal produto de interesse, é a semelhança no ponto de ebulição das acetinas o que dificulta no processo de separação. Com intuito de promover maior seletividade com relação a diacetina e a triacetina surge como alternativa o emprego de catalisadores, o aumento da temperatura, o aumento da razão estequiométrica entre glicerol e ácido acético e também a remoção de água que é formada durante a reação (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017b). A acetilação em duas etapas, sendo a primeira com adição de ácido acético e a segunda com anidrido acético também surge como alternativa para a obtenção de alta seletividade de TAG, sendo alcançado quase 100% de seletividade ao se utilizar esta abordagem (LIAO *et al.*, 2009).

2.4. CATÁLISE

De acordo com Fogler (2009), catálise consiste na ocorrência, estudo e uso de catalisadores e de processos catalíticos e catalisadores são definidos como substâncias capazes de alterar a velocidade de uma reação para isso criando um diferente mecanismo reacional que diminui a barreira energética para que a reação ocorra. Catalisadores, dessa forma, não alteram o equilíbrio de uma reação (LEVENSPIEL, 1999). A Figura 6 exemplifica a atuação de um catalisador na barreira energética reacional. Na maioria das vezes quando é dito que um catalisador altera a velocidade da reação quer se dizer que ele a acelera, entretanto é possível que um catalisador também reduza a velocidade da reação. O aumento do rendimento e seletividade das reações químicas é a força motriz para o desenvolvimento e aplicação de novos catalisadores, tendo em vista que estes proporcionam a obtenção dos produtos através de rotas mais eficientes energeticamente, sendo assim capazes de afetar tanto no rendimento quanto na seletividade (FOGLER, 2009).

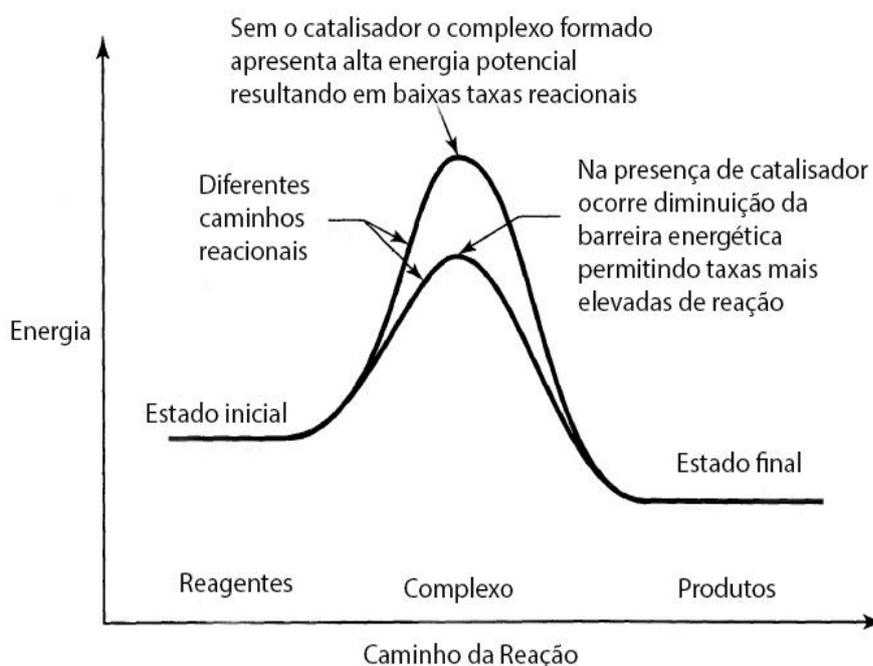


Figura 6 - Ação de um catalisador. Fonte: Adaptado de Levenspiel (1999).

2.4.1. Catálise homogênea

Quando o catalisador encontra-se em solução com pelo menos um dos reagentes diz-se que ocorre catálise homogênea (FOGLER, 2009). A reação de esterificação do glicerol com ácido acético é tradicionalmente realizada utilizando catalisadores homogêneos, no caso, ácidos minerais (KHAYOON; HAMEED, 2012), entre eles, o ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e ácido p-toluenossulfônico (ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013). O emprego da catálise homogênea para a esterificação do glicerol, entretanto, apresenta algumas desvantagens que limitam o processo, entre elas: a separação do catalisador, a necessidade de neutralização do mesmo, a pureza do produto obtido e também a corrosão do reator (RANE; PUDI; BISWAS, 2016).

Novos catalisadores homogêneos vêm sendo pesquisados visando a obtenção de maior seletividade ao principal produto de interesse, TAG, e, também, evitar os problemas normalmente associados à catálise homogênea, conversão completa do glicerol e seletividades de 86-99% foram obtidas para triacetina ao se utilizar catalisadores sintetizados consistindo de piridínio propil sulfobetaina (PPS), ácido tungstofosfórico (TPA) e ácido acético (HOAc) (HUANG et al., 2014). Bons resultados também foram obtidos em condições brandas de reação ao se utilizar catalisadores de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (GONÇALVES; LAIER; SILVA, 2011) e $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (GONÇALVES *et al.*, 2012), nos quais obteve-se quase 100% de conversão e alta seletividade para diacetina.

2.4.2. Catálise heterogênea

A catálise heterogênea é um processo caracterizado pela presença de pelo menos duas fases, o catalisador é geralmente um sólido enquanto os reagentes encontram-se na fase líquida ou gasosa, a reação ocorre então na superfície ou bem próximo a ela (FOGLER, 2009). Ainda segundo Fogler (2009), a facilidade de separação do catalisador sólido da mistura fluida do produto faz com que a catálise heterogênea se torne mais atrativa economicamente tendo em vista que em muitos casos os catalisadores são valiosos e é necessário sua reutilização constante.

Buscando contornar os problemas apresentados anteriormente para a esterificação do glicerol ao se utilizar catalisadores homogêneos diversas pesquisas estão sendo realizadas na área de catálise heterogênea. De acordo com Zhou *et al.* (2013), resultados relatam ainda

que os catalisadores heterogêneos apresentaram melhor seletividade para os produtos de interesse se comparados com catalisadores homogêneos.

2.5. CATALISADORES SÓLIDOS

A maioria dos processos químicos utilizam catalisadores e, entre eles, os catalisadores sólidos se caracterizam como a opção mais utilizada na indústria química, atuando aproximadamente em 80 a 85% dos processos (RINALDI; SCHÜTH, 2009). Catalisadores sólidos (ácidos ou básicos) apresentam diversas vantagens sobre catalisadores líquidos, ácidos e básicos, de Lewis e Bronsted, entre as principais destacam-se o fato de serem ambientalmente corretos, não corrosivos, de fácil separação e reutilização e, principalmente, capazes de serem projetados para apresentarem maior seletividade, atividade e tempo de operação (TANABE, 1999). A maioria dos catalisadores sólidos ácidos contudo apresentam problemas em sistemas reacionais onde há a presença de água, seja na forma de solvente, produto ou como reagente, isso ocorre porque em soluções aquosas ou então em meios fortemente protonados a grande maioria destes não conseguem se manter estáveis e ativos sem que ocorra a desativação de seus sítios ácidos. Dessa forma é de grande interesse industrial a pesquisa e o desenvolvimento de sólidos ácidos tolerantes a água (CARNITI *et al.*, 2006).

Ao se utilizar catalisadores sólidos tem-se que a reação catalítica ocorre na interface sólido-líquido, dessa forma para se alcançar uma boa velocidade reacional é necessário que o catalisador apresente uma grande área superficial, sendo essa área, na maior parte dos casos, fornecida pela estrutura porosa interna do sólido. Catalisadores sólidos podem ser classificados de várias formas, entre elas como: porosos, monolíticos, peneiras moleculares, suportados e não suportados. Catalisadores suportados são aqueles nos quais partículas de um material ativo, usualmente, um metal puro ou uma liga metálica, são dispersas sobre um suporte, no caso, uma substância menos ativa (FOGLER, 2009).

Com o passar do tempo e sua utilização os catalisadores sofrem uma perda de atividade catalítica. Segundo Fogler (2009), esse processo é denominado desativação e pode ocorrer de três formas, sendo elas: o envenenamento que é quando ocorre o bloqueio dos sítios ativos pela deposição irreversível de substâncias sobre eles; por envelhecimento, ocasionado por uma mudança de estrutura na superfície do cristal e por fim através da formação de coque onde carbonáceos ou outros materiais são depositados por toda a superfície do catalisador.

Com relação a esterificação do glicerol com ácido acético diversos catalisadores sólidos estão sendo desenvolvidos e pesquisados. Rane *et al.* (2016) listam algumas

observações importantes presentes na literatura como a baixa seletividade para diacetina e triacetina ao se utilizar zeólitas devido estas apresentarem poros pequenos e também a importância da acidez do catalisador tanto para conversão quanto para a seletividade, o que levou a discussão da utilização de heteropoliácidos imobilizados em diferentes suportes, entre eles zircônia, sílica, zeolita e carvão ativado, uma seletividade combinada de 93,6% de DAG e TAG foi alcançada ao se empregar HSiW/ZrO₂ (ZHU *et al.*, 2013b). A Tabela 3 reúne alguns dos principais catalisadores heterogêneos estudados para a acetilação do glicerol com ácido acético, além de apresentar as condições de experimento (razão molar glicerol:ácido acético, temperatura e tempo de reação), bem como os resultados obtidos (conversão e seletividade).

Tabela 3 - Catalisadores heterogêneos para esterificação do glicerol.

Catalisador	Razão Molar	T (°C)	Tempo	Glicerol (%)	Seletividade			Referência
					MAG	DAG	TAG	
γ -Al ₂ O ₃	1:9	110	5h	82	86,7	12,9	0,5	(RANE; PUDI; BISWAS, 2016)
SO ₄ ²⁻ / γ -Al ₂ O ₃ (2 M)	1:9	110	5h	97	27	49,9	23,1	
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	1:9	110	5h	84	70,7	27	2,3	
Cu-Ni(1:3) / γ -Al ₂ O ₃	1:9	110	5h	97	68,9	28,5	2,5	
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1:9	110	5h	97	68,9	28,4	2,6	(KHAYOON ; HAMEED, 2012)
SBAH-15(15) (Sílica com 15% de MPA)	1:6	110	3h	100	14	67	19	
Ag ₁ PW (Sal de prata com (H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .xH ₂ O)	1:10	120	4h	100	9,9	58,2	31,9	(ZHU et al., 2013a)
Amberlyst (1.6wt. %)	15 1:9	110	270min	97,1		47,7	44,5	(ZHOU; AL-ZAINI;
Amberlyst (3.2wt. %)	15 1:9	110	270min	93,5		43,2	38,3	ADESINA, 2013)
HZSM-5	1:9	110	270min	85,6		25,7	7,7	(DALLA COSTA et al., 2017)
HUSY	1:9	110	270min	78,4		20,6	5,6	
Pr-SO ₃ H-SBA-15	1:6	120	2,5h	96	13	55	32	(DALLA COSTA et al., 2017)
AC-SA5 (Carvão Ativado)	1:8	120	3h	91	38	28	34	(KHAYOON ; HAMEED, 2011)
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	1:10	120	4h	100	6,4	61,3	32,3	(ZHU et al., 2013b)
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	1:10	120	4h	99,2	7,3	62,8	29,9	
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	1:10	120	4h	98,2	12	62	26	

2.5.1. Sulfatação de óxidos

Recentemente o processo de sulfatação de óxidos (M_xO_y) vem recebendo bastante atenção, uma vez que estes sólidos ácidos sulfatados apresentam uma série de vantagens como elevada acidez, alta atividade catalítica, baixa geração de resíduos, fácil separação além de causarem menos impactos ambientais, destacando-se entre esses catalisadores a zircônia sulfatada e o óxido de titânio sulfatado devido seus bons resultados catalíticos em várias reações (PAN *et al.*, 2013). A sulfatação consiste basicamente da impregnação com ácido sulfúrico com o objetivo de elevar a acidez da superfície do sólido através do fornecimento de sítios de Brönsted (GUZMÁN-CASTILLO *et al.*, 2003).

2.5.2. γ -Alumina

Entre todas as possíveis fases conhecidas para a alumina, a γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é, possivelmente, a mais importante devido à várias de suas características, sendo amplamente utilizada como catalisador ou como suporte nas indústrias automotivas e do petróleo (SAMAIN *et al.*, 2014). Entre os atributos que fazem a γ -alumina ser tão importante para processos catalíticos destaca-se uma combinação de suas propriedades morfológicas como área superficial, volume de poros, distribuição do tamanho dos poros, suas características ácido-base atribuídas devido a sua composição química superficial, sua composição de fase e sua microestrutura local, além disso, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta estabilidade química e hidrotérmica (TRUEBA; TRASATTI, 2005). Guzmán-Castillo *et al.* (2003) destacam ainda outras vantagens da γ -alumina como a presença de sítios ácidos de Lewis em uma área superficial termicamente estável, sua estabilidade morfológica que lhe permite manter abertos poros com diâmetros da ordem de 5nm sob temperaturas superiores à 700°C e, por fim, o seu baixo custo.

Os principais aspectos da microestrutura da γ -alumina são geralmente obtidos pela calcinação de hidróxidos e óxi-hidróxidos de alumínio. De acordo com resultados obtidos na literatura tem-se que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada em temperaturas variando de 350 à 1000°C quando se utiliza precursores cristalinos ou amorfos, sabe-se ainda que ela é estável até temperaturas de 1200°C no último caso (TRUEBA; TRASATTI, 2005). A estrutura tradicionalmente aceita para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a cúbica com defeito na espinela na qual os átomos de oxigênio se encontram empacotados bem próximos formando um cubo e os átomos de alumínio ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos (SAMAIN *et al.*, 2014). Ainda de acordo com Trueba e Trasatti (2005), os cátions metálicos e ânions dos óxidos que se encontram parcialmente

descoordenados na superfície podem atuar como ácidos e bases de Lewis, sendo os sítios ácidos mais fortes associados aos íons coordenativamente insaturados de Al^{IV} , frequentemente encontrados em configurações cristalográficas defeituosas, e responsáveis pela forte atividade catalítica de aluminas altamente desidratadas.

A $\gamma-Al_2O_3$ apresenta sítios ácidos de Brønsted bem fracos, dessa forma com o intuito de lhe conceder maior acidez diversos estudos foram realizados tratando-a com diferentes ânions (FERREIRA; RUEDA, 2002). Ferreira e Rueda (2002) também listam pesquisas que indicam que catalisadores altamente ativos foram obtidos pela sulfatação da alumina cristalina ao invés da amorfa, além disso em uma comparação entre a alumina pura com a sulfatada foi concluído que a última apresenta melhora na sua acidez e na sua capacidade de oxidação resultando também na diminuição de sua capacidade de reduzir e na sua basicidade. A protonação dos grupos hidroxila (OH^-) presentes na superfície em conjunto do surgimento de fortes sítios ácidos de Brønsted é a principal causa para a elevação das propriedades ácidas na alumina sulfatada (FERREIRA; RUEDA, 2002).

A Figura 7 apresenta uma sugestão da representação estrutural da alumina sulfatada obtida à partir de tratamentos hidrotérmicos, essa estrutura foi baseada em resultados de infravermelho (GUZMÁN-CASTILLO *et al.*, 2003).

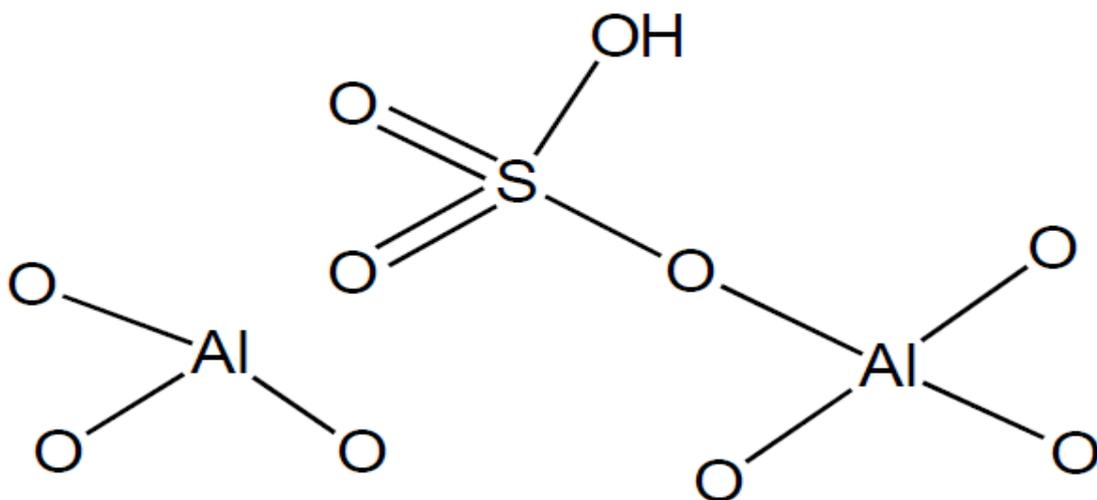


Figura 7 - Estrutura da alumina sulfatada. Fonte: Guzmán-Castillo *et al.* (2003).

2.5.3. Ácido nióbbico

Materiais compostos de nióbio vem recebendo bastante atenção nas últimas décadas, principalmente em suas aplicações em catálise. Esses compostos apresentam características tanto de suportes como de promotores, óxidos de nióbio por exemplo melhoram notavelmente a atividade catalítica e o tempo de vida do catalisador quando adicionados como promotores e, além disso, também apresentam ótimos resultados quando utilizados como suportes de metais ou óxidos de metais (TANABE, 2003). Ainda de acordo com Tanabe (2003), entre as características que fazem dos óxidos de nióbio atraentes para processos catalíticos encontram-se sua acidez, propriedades redox e foto-sensitividade.

Entre os óxidos de nióbio encontra-se o pentóxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, também conhecido como ácido nióbbico, este sólido ácido apresenta acidez extremamente elevada quando calcinado à temperaturas de 100-300 °C, representando no caso 70% da acidez do ácido sulfúrico, contudo quando calcinado à temperaturas mais elevadas essa acidez começa a diminuir, sendo reportado uma superfície quase neutra ao se calcinar à 500 °C (TANABE, 1987). Segundo Tanabe (1987) o ácido nióbbico caracteriza-se como um sólido ácido bastante incomum, tendo em vista que óxidos metálicos ácidos geralmente demonstram sua acidez quando calcinados em temperaturas próximas de 500 °C e apresentam redução ou perda desta na presença de água, entretanto isso não é observado com ele. Em reações catalisadas por ácidos nas quais há a presença de água ou que ela seja produto da reação observa-se que pentóxidos de nióbio altamente hidratados demonstram excelente atividade catalítica, como exemplo alta atividade catalítica e seletividade reportadas para a esterificação do álcool etílico (TANABE, 2003). A Figura 8 demonstra a estrutura do ácido nióbbico.

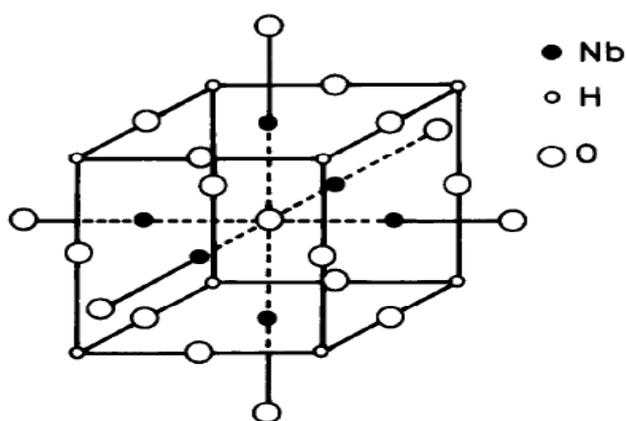


Figura 8 - Estrutura do ácido nióbbico. Fonte: Tanabe (1987).

Com o objetivo de elevar a acidez da superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e dessa maneira melhorar a atividade catalítica em reações catalisadas por ácidos foram realizados estudos sobre o tratamento deste sólido com ácido fosfórico e com ácido sulfúrico. Com o tratamento utilizando H_3PO_4 relatou-se o aumento tanto da área quanto da acidez superficial, além de também promover uma maior resistência a diminuição da acidez ao se utilizar temperaturas mais elevadas (OKAZAKI; KUROSAKI, 1990), além disso, o aumento da atividade catalítica foi reportado para as reações de hidratação, desidratação, alquilação (TANABE, 2003), esterificação e transesterificação (PIETRE *et al.*, 2010).

Com relação a sulfatação do ácido nióbico, também observou-se resultados positivos, no caso, aumento da área superficial, acidez e atividade catalítica, notou-se também que praticamente não ocorreram modificações na estrutura cristalina do sólido, além disso a partir de formulações teóricas foi encontrado que os grupos SO_4^{2-} são termodinamicamente estáveis em sua superfície (ROCHA *et al.*, 2017). Rocha *et al.* (2017) testaram a atividade catalítica do ácido nióbico sulfatado para a esterificação do ácido acético com etanol e obtiveram considerável aumento da conversão, enquanto Pietre *et al.* (2010) testaram o catalisador tanto para a esterificação do ácido oleico quanto para a transesterificação do óleo de soja com metanol, apresentando também resultados positivos, obtendo também melhores conversões, além disso o catalisador se mostrou estável tendo em vista o fato de que ele manteve sua acidez mesmo após sua reutilização em outros 5 ciclos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve por objetivo o estudo e o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a obtenção de melhores resultados na reação de esterificação do glicerol com ácido acético visando melhores conversões, seletividade e velocidade reacional.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar os catalisadores: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-}$.
- Avaliar a atividade catalítica dos sólidos ácidos sintetizados para a reação de esterificação do glicerol com ácido acético.
- Avaliar a conversão do glicerol e seletividade com relação a monoacetina, diacetina e triacetina.
- Realizar testes de reuso com caracterização dos catalisadores reutilizados.
- Determinar parâmetros cinéticos da reação de esterificação com os catalisadores sintetizados.
- Determinar as condições ideais dos parâmetros reacionais (temperatura, razão glicerol:ácido acético e carga de catalisador) utilizando-se de metodologia de superfície de resposta.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

Os materiais catalíticos utilizados foram γ -Al₂O₃ (nanoparticulada, Sigma-Aldrich), α -Al₂O₃ (Sigma-Aldrich) e Nb₂O₅.nH₂O cedido pela Companhia Brasileira de Metais e Metalurgia (CBMM). Para a sulfatação empregou-se (NH₄)₂SO₄ ($\geq 99\%$, Química Moderna).

A reação de esterificação foi conduzida utilizando ácido acético ($\geq 99,7\%$, Sigma-Aldrich) e glicerina ($\geq 99,5\%$, Química Moderna). Para identificação dos produtos: triacetina com 98% de pureza cedido pela Buschle e Lepper S.A, e mistura padronizada de diacetina (~50%, Sigma-Aldrich).

4.2. PREPARO DOS CATALISADORES

4.2.1. γ -Alumina sulfatada

Utilizou-se para o preparo de gama alumina sulfatada metodologia análoga à utilizada para a sulfatação de zircônia (TEMÓTEO *et al.*, 2018).

A síntese da γ -Al₂O₃ sulfatada ocorreu a partir do tratamento de 10g de γ -Al₂O₃ com 200 mL de solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de amônio, (NH₄)₂SO₄. A solução tratada de γ -Al₂O₃ foi colocada em agitação por 24h em um rotaevaporador à temperatura ambiente e posteriormente seca também em rota evaporador à 90 °C sob vácuo. Por fim o catalisador foi calcinado em mufla à 500 °C por 4h.

4.2.2. Ácido nióbico sulfatado

A síntese da ácido nióbico sulfatado ocorreu a partir do tratamento de 10g de ácido nióbico com 200 mL de solução 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de amônio, (NH₄)₂SO₄. A solução tratada de ácido nióbico foi colocada em agitação por 24h em um rotaevaporador à temperatura ambiente e posteriormente seca também em rota evaporador à 90 °C sob vácuo. Por fim o catalisador foi calcinado em mufla à 500 °C por 4h.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, Nb₂O₅.nH₂O, γ -Al₂O₃ e Nb₂O₅.nH₂O sulfatados foram caracterizados por técnicas de BET, FT-IR e DRX.

4.3.1. Área específica e distribuição do tamanho dos poros

Atualmente um dos métodos mais utilizados para a determinação de áreas superficiais específicas de catalisadores consiste no modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como método BET. A determinação da área específica superficial é realizada através da estimativa do volume de gás adsorvido na monocamada, sendo este gás adsorvente usualmente o nitrogênio, N₂ (LADAVOS *et al.*, 2012).

A determinação da área superficial específica foi conduzida com cada sólido sendo previamente degaseificado a 300 °C por 5 horas e os dados de adsorção foram coletados utilizando nitrogênio líquido a -196 °C, estes foram então analisados através do método de BET. Adicionalmente, foi determinada a distribuição do tamanho de poros (DTP) dos materiais estudados através do método BJH. As análises foram conduzidas no Laboratório de Catálise Homogênea e Heterogênea do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa utilizando o equipamento NOVA 1200 da Quantachrome.

4.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X consiste numa técnica onde um feixe monocromático de raios-X é disperso em ângulos específicos a partir de cada conjunto de planos de rede presentes na amostra e então ocorre a formação de picos com interferência construtiva, sendo a distribuição dos átomos na estrutura a responsável pela determinação da intensidade desses picos. Dessa forma, a difração de raios-X é utilizada para a caracterização da estrutura cristalina de materiais, sendo capaz de fornecer informações sobre a estrutura, fases, orientação preferencial do cristal, tamanho médio dos grãos, cristalinidade, tensão e deformação nos cristais (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a estrutura dos diferentes catalisadores preparados, utilizando um passo de leitura de 0,05° por segundo, com variação do ângulo de incidência (2 θ) variando de 20 até 80°. As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre (CuK α λ =

1.5488 Å) e o equipamento utilizado para as análises foi cedido pelo LabcatH da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A utilização de espectroscopia no infravermelho consolida-se por ser um dos métodos mais eficientes para a caracterização de superfícies químicas de catalisadores heterogêneos. A técnica baseia-se na avaliação das vibrações moleculares para a associação com bandas de absorção características de grupos funcionais que correspondem a vibrações fundamentais desses grupos (RYCZKOWSKI, 2001). Ainda de acordo com Ryczkowski (2001) a utilização do infravermelho é capaz de fornecer informações como características dos espectros dos reagentes, precursores de catalisadores, modificações na superfícies devido a tratamentos térmicos além de outras.

Análises de FT-IR nos catalisadores foram conduzidas à temperatura ambiente com equipamento Varian 660-IR, com acessório de ATR (Pike) e cristal de diamante, na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} em condições atmosféricas. Objetivou-se a partir dos resultados a determinação da interação dos suportes utilizados com o grupamento sulfato. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

4.4. AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfatada e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sulfatado foram todos avaliados inicialmente para a esterificação do glicerol com ácido acético com o intuito de identificar o que o apresenta o melhor resultado para a reação, no caso, conversão e seletividade, sendo posteriormente realizado um estudo mais aprofundado sobre ele, que incluiu planejamento fatorial e avaliação de sua cinética.

4.4.1. Testes catalíticos

Os parâmetros reacionais definidos para a avaliação inicial dos materiais catalíticos foram valores intermediários com relação aos mais comumente encontrados na literatura. As reações foram então conduzidas à 90 °C e pressão atmosférica, com bateladas de volume reacional de 100 mL em balão de fundo redondo de 2 vias (250 mL), acoplado com termômetro e com agitação magnética. A razão molar glicerol:ácido acético foi de 1:8 e a carga de

catalisador foi de 0,85g. O tempo total de reação estabelecido foi de 5 horas e alíquotas foram retiradas periodicamente a cada hora, filtradas e então analisadas por cromatografia gasosa.

4.4.2. Avaliação dos resultados

A identificação dos produtos obtidos foi realizada através da injeção de padrões dos componentes reacionais, bem como por espectrometria de massa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Shimadzu GC 2010 *Plus*, equipado com detector seletivo de massas Shimadzu GC-MS QP2010 Ultra, injetor *split/splitless*, utilizando-se uma coluna capilar Carbowax (30m x 0,25mm x 0,25 μ m). A análise foi conduzida com os seguintes parâmetros, temperatura do injetor de 250 °C, temperatura do detector 250 °C, temperatura da coluna 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 210 °C, permanecendo assim por 2 minutos, e vazão do gás de arraste de 1,0 mL.min⁻¹ (He super seco). Os perfis identificados foram comparados com o banco de dados do GC-MS QP2010 Ultra.

A quantificação dos resultados foi conduzida em um cromatógrafo a gás CG-2010 *Plus* da Shimadzu equipado com injetor automático AOC 20i, injetor *split/splitless* e o mesmo tipo de coluna descrito anteriormente. As análises foram conduzidas utilizando uma programação com rampa de temperatura começando a 80 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto até 210 °C (2 min), injetor (250 °C), detector (250 °C) e utilizando N₂ como gás de arraste na vazão de 1,0 mL.min⁻¹.

O cálculo da conversão do glicerol, X_G , das seletividades dos produtos de interesse (MAG, DAG e TAG), S_i , e do rendimento de triacetina, Y_{TAG} , estão representados nas equações (1), (2) e (3), respectivamente.

$$X_G = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{A_i}{A_{MAG} + A_{DAG} + A_{TAG}} \quad (2)$$

$$Y_{TAG} = X_G \times S_{TAG} \quad (3)$$

O termo A_0 representa a área inicial referente ao pico do glicerol enquanto A é a área relacionada ao glicerol no tempo final de reação. O termo A_i refere-se a área da produto em questão a ser analisado, podendo ser MAG, DAG ou TAG.

4.4.3. Metodologia de superfície de resposta

Após a determinação do catalisador mais eficiente (entre os testados), foi realizado um estudo mais completo sobre este através de um planejamento experimental. O planejamento de experimentos demanda inicialmente a escolha dos fatores (variáveis que, geralmente, pode-se controlar) e das respostas de interesse, além disso é importante também a determinação da influência de uma variável sobre as outras e a resposta final que elas geram, uma vez que a partir dessa informação pode-se entender melhor o funcionamento do sistema estudado e dessa forma obter-se as melhores condições para operá-lo (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A metodologia de superfície de resposta é definida como um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas para modelagem e análise de problemas, sendo empregada com o objetivo de se otimizar um resultado que é influenciado por diversas variáveis (MONTGOMERY, 2017).

Entre os modelos empregados para a metodologia de superfície de resposta tem-se que o mais popular entre eles é o experimento de composto central, CCD (*central composite design*), que, basicamente, consiste de um 2^k fatorial (ou fatorial fracionário de resolução V), com n_F experimentos fatoriais, $2k$ pontos axiais e n_C pontos centrais (geralmente é recomendado de 3 a 5 pontos), sendo bem eficiente para o ajuste de modelos de segunda ordem (MONTGOMERY, 2017). Os pontos centrais são utilizados com o intuito de avaliar o erro experimental bem como a reprodutibilidade do experimento (HAMEED; LAI; CHIN, 2009).

Neste trabalho escolheu-se então o CCD como ferramenta para avaliar o estudo do catalisador selecionado para a reação de esterificação do ácido acético. As variáveis independentes escolhidas foram temperatura, razão molar glicerol:ácido acético e porcentagem mássica de catalisador. Dessa forma realizou-se então um 2^3 fatorial completo, o que gera 8 pontos, 6 corridas nos pontos axiais e 3 experimentos no ponto central, totalizando 17 experimentos para este CCD. Os pontos axiais foram escolhidos de maneira que o CCD fosse rotacional.

Os experimentos foram realizados em duplicata, de forma aleatória e com os pontos centrais distribuídos de forma espaçada ao longo da matriz, sendo colocados como o primeiro e último a serem realizados. Os valores escolhidos para os níveis dos fatores foram baseados de acordo com a literatura. A Tabela 4 apresenta estes valores.

Tabela 4 - Valores escolhidos para os níveis de cada fator.

	-α	-1	0	+1	+α
Temperatura (°C)	73,182	80	90	100	106,81
Razão Molar (Glicerol/Ácido Acético)	1:4,63641	1:6	1:8	1:10	1:11,363
Carga de Catalisador (% mássica)	0,32955	0,5	0,75	1	1,1704

As reações foram então conduzidas para as as condições da Tabela 4 e pressão atmosférica, com bateladas de volume reacional de 100 mL em balão de fundo redondo de 2 vias (250 mL), acoplado com termômetro e com agitação magnética. O tempo total de reação estabelecido foi de 5 horas e alíquotas foram retiradas periodicamente a cada hora, filtradas e então analisadas por cromatografia gasosa.

Os dados obtidos foram então utilizados para a confecção de um modelo matemático capaz de correlacionar as variáveis de entrada com a respostas obtida (rendimento de triacetina), utilizando para isso uma equação polinomial de segundo grau, representada pela equação 4 (HAMEED; LAI; CHIN, 2009). O modelo obtido então foi avaliado pela análise de variância (ANOVA), pelo coeficiente de determinação (R^2) e por gráficos gerados (Preditos *versus* Observados, Resíduos e Diagrama de Pareto), além disso, analisou-se também as superfícies de resposta obtidas. O *software Statistica 7* foi empregado para a realização das análises citadas.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Onde:

Y = Resposta predita;

b_0 = Coeficiente da constante;

b_i = Coeficientes lineares;

b_{ij} = Coeficiente das interações;

b_{ii} = Coeficiente quadráticos;

x_i e x_j são os valores codificados das variáveis.

4.4.4. Testes de reuso

Os catalisadores, após o ciclo reacional, foram separados por filtração, lavados com acetona e então secos em estufa à 110 °C por 5h (TEMÓTEO *et al.*, 2018). Após esse procedimento, um novo ciclo reacional foi imposto à amostra para determinar sua possível manutenção da atividade reacional e averiguar o fenômeno de lixiviação nos materiais. As condições experimentais foram mantidas as mesmas, porém tendo em vista que parte do catalisador é perdida, os volumes de ácido acético e glicerol foram reajustados para manter a mesma proporção reacional. O catalisador recuperado foi submetido ao FT-IR a fim de comparação com a amostra fresca.

4.4.5. Estudo cinético

A obtenção dos dados necessários para o desenvolvimento da cinética reacional foi realizada variando-se a temperatura de reação e coletando alíquotas em intervalos de tempo fixos para cada temperatura.

Os valores escolhidos para temperatura foram 80, 90, 100 °C enquanto para a razão molar foi escolhido 1:10 glicerol:ácido acético com o intuito de garantir uma relação de pseudo-ordem, sendo a massa de catalisador fixada em 0,5% da massa total. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo de 10 minutos cada por um período reacional de 50 minutos e então analisadas para determinação da conversão do glicerol. Assim como Rane, Pudi e Biswas (2016) propuseram, a expressão geral da taxa será representada pela equação (5) e, tendo em vista a relação de pseudo-ordem estabelecida devido ao excesso de ácido acético presente, tem-se que a concentração deste foi considerada como uma constante.

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = kC_G^a C_A^b \quad (5)$$

Onde:

r_G = Taxa de consumo de Glicerol;

k = Velocidade específica;

C_G = Concentração de Glicerol;

C_A = Concentração de Ácido Acético;

a = Ordem parcial do Glicerol;

b = Ordem parcial do Ácido Acético;

t = Tempo.

A utilização da equação (5) permitiu então a determinação da velocidade específica. Para a determinação da energia de ativação da reação será utilizado a equação de Arrhenius (6).

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (6)$$

Onde:

k = Velocidade específica;

k₀ = Termo pré-exponencial;

E = Energia de Ativação;

R = Constante dos Gases Ideais;

T = Temperatura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS

A área superficial específica, obtida pelo método BET, junto do volume dos poros e também seu diâmetro médio, obtidos pelo método BJH, encontram-se na Tabela 5, que reúne as informações obtidas para cada catalisador. Os resultados obtidos, demonstram de forma clara o porquê da alumina, em sua conformação gama, se destaca mais entre todas suas configurações, uma vez que, ao ser comparada com sua fase alfa, a diferença tanto de área superficial quanto de volume dos poros é notável, com a primeira apresentando valores muito superiores a segunda como pode ser visto na Tabela 5.

Com relação aos materiais de partida, observa-se que tanto a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentam elevada área superficial específica de 96,67 e 94,97 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Após a sulfatação obteve-se para a gama alumina 20,07 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial e 8,88 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o ácido nióbbico. Para efeito de comparação, foi encontrado na literatura, 107 e 8,4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com relação a gama alumina (RANE; PUDI; BISWAS, 2016) antes e após a sulfatação, respectivamente, destacando-se que neste caso a impregnação com sulfato foi feita a partir de uma solução 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, já para o ácido nióbbico os valores foram de 119 e 21,2 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (PIETRE *et al.*, 2010), valores estes também próximos aos obtidos no presente estudo.

Tabela 5 - Parâmetros estruturais dos catalisadores.

Catalisador	Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume dos poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do poro (Å)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,02	0,005	16,47
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96,67	0,63	52,93
$\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20,07	0,06	18,26
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	94,97	0,08	16,38
$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8,88	0,05	18,39

Ao se comparar a área superficial específica da gama alumina sulfatada com o material de partida ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), observa-se uma queda significativa deste valor, o que também ocorreu no estudo de Rane, Pudi e Biswas (2016). Entre as possíveis causas deste resultado encontram-se a eliminação de superfícies livres, externas ou internas (sendo mais provável a

última, tendo em vista a considerável redução de volume dos poros caindo de 0,63 para 0,06 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) pela ocupação de espécies ativas de SO_4^{2-} (MEKHEMER et al., 2005; RANE; PUDI; BISWAS, 2016), o aparecimento de outras fases contendo sulfato e o aumento do tamanho dos seus cristais (SMIRNOVA et al., 2008). Para o ácido nióbbico este mesmo comportamento foi observado, resultando em grande queda na área superficial após a sulfatação do material. É válido ressaltar que em um estudo presente na literatura o comportamento reverso também foi observado, no caso, um aumento da área superficial após a sulfatação, no qual uma área inicial de 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pré-sulfatação, aumentou para 65 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (ROCHA *et al.*, 2017). Ao se comparar a redução gerada nos dois materiais de partida, nota-se que no ácido nióbbico esta foi mais acentuada, isso pode ter sido ocasionado pelo fato da gama alumina ter um valor bem mais elevado para o volume de poros e dessa forma acomodar melhor as espécies ativas de sulfato.

Com relação ao diâmetro médio dos poros, para as duas espécies sulfatadas, o valor foi praticamente o mesmo como pode ser visto na Tabela 5, contudo no caso da gama alumina houve uma redução significativa se comparado ao material não sulfatado enquanto que para o ácido nióbbico este valor aumentou de maneira pouco perceptível.

As isotermas de adsorção-dessorção realizadas em nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, para a gama alumina e ácido nióbbico (com e sem sulfatação) estão representadas na Figura 9, na qual em preto indica-se o processo de adsorção e em vermelho a dessorção do gás. Pode-se concluir que todas isotermas apresentam um formato do tipo V, de acordo com a classificação da IUPAC (SULTAN; MIYAZAKI; KOYAMA, 2018).

Entre os seis tipos de isotermas existentes classificados pela IUPAC, o tipo V (bem como o tipo IV), é caracterizado pela presença de um *loop* de histerese que indica o preenchimento e desocupação de mesoporos através da condensação capilar, com o ramo inferior representando as medidas obtidas a partir de uma adição progressiva do gás adsorvente enquanto o ramo superior sua remoção, também de forma progressiva (MUTTAKIN *et al.*, 2018). Ainda de acordo com Muttakin *et al.* (2018), o tipo V é discernível pelo seu início lento devido a adsorção em superfície de poros apolares, ou fracamente polares, seguida por uma ascensão abrupta do processo de adsorção devido à natureza hidrofílica do adsorvente, o que permite que os microporos sejam preenchidos com água condensada.

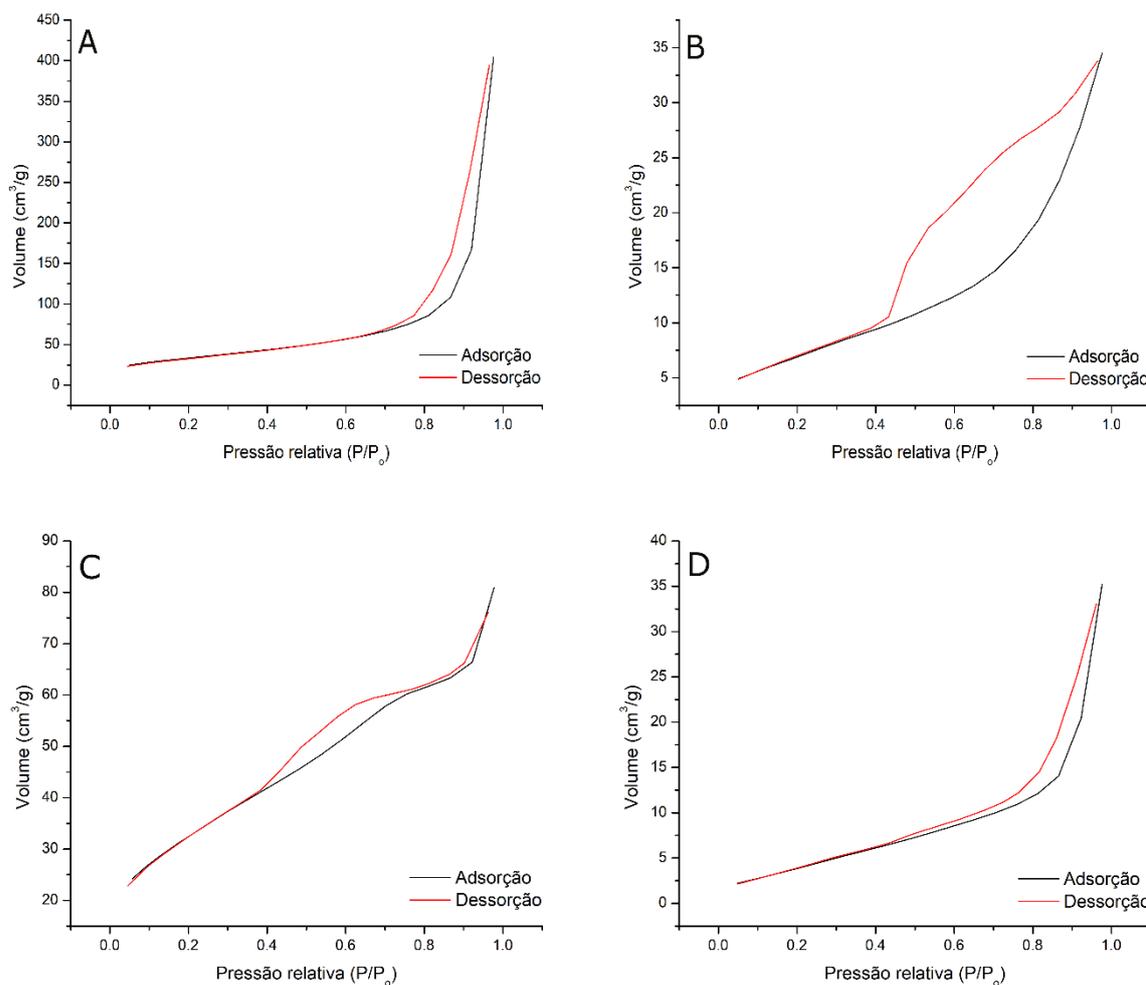


Figura 9 - Isotermas de adsorção-dessorção para: (A) γ -Al₂O₃, (B) SO₄²⁻/ γ -Al₂O₃, (C) Nb₂O₅.nH₂O e (D) SO₄²⁻/Nb₂O₅.nH₂O.

5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 10 apresenta os difratogramas para os catalisadores α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ e SO₄²⁻/ γ -Al₂O₃. Com relação a fase alfa da alumina, observa-se a presença de seus picos característicos para valores 2θ de (25°, 35°, 37,5°, 43°, 52°, 57°, 61,5°, 66° e 68°), onde esses ângulos são associados, respectivamente, aos seguintes planos cristalinos de acordo com ficha cristalográfica JCPDS 83-2081: (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) e (3 0 0) (ROQUE-RUIZ; MEDELLÍN-CASTILLO; REYES-LÓPEZ, 2019), o que proporciona assim a fácil diferenciação para com a fase gama. Ainda de acordo com Roque-Ruiz, Medellín-Castillo e Reyes-López (2019) a fase gama tem seus planos cristalinos (2 2 2), (4 0 0) e (4 0 0) representados, respectivamente, para ângulos 2θ de 39°, 46° e 67°.

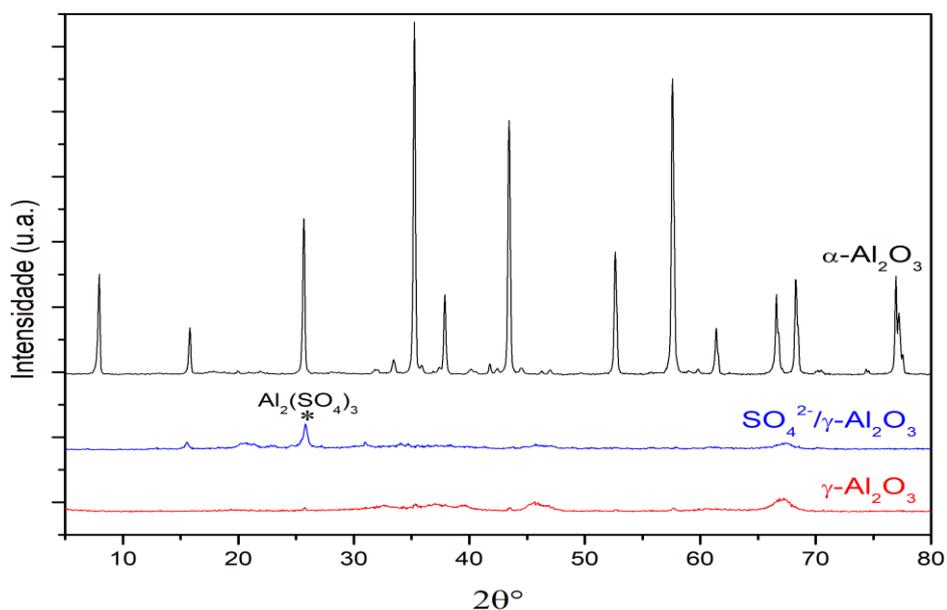


Figura 10 - DRX para os catalisadores de alumina.

Após o processo de sulfatação e calcinação, observa-se para a amostra de $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que os picos referentes a fase monoclinica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainda estavam presentes (46° e 67°), porém houve também o aparecimento de um correspondente à $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para o ângulo de $25,5^\circ$, JCPDS: 81-1835 (RANE; PUDI; BISWAS, 2016; YANG; CHANG; YEH, 1997).

O DRX obtido para amostras contendo ácido nióbbico encontra-se representado na Figura 11.

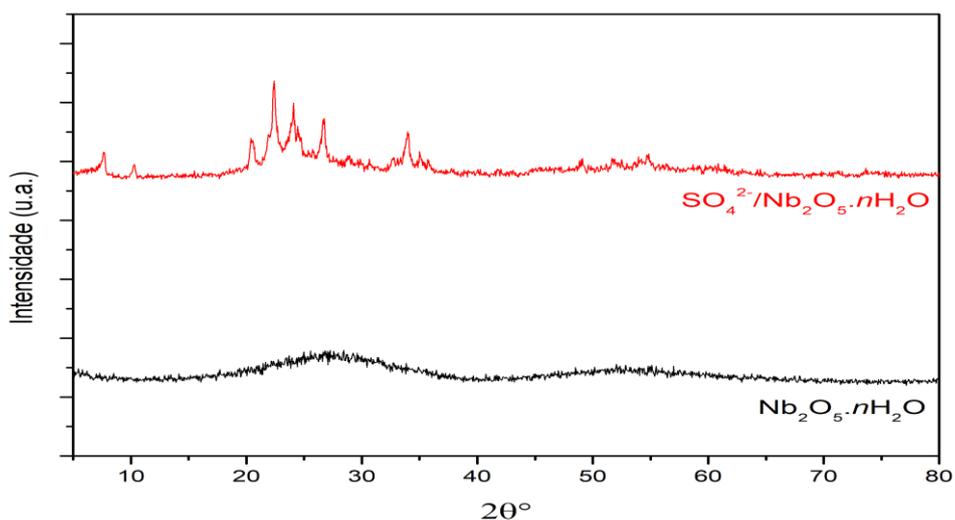


Figura 11- DRX para amostras de ácido nióbbico.

Para o ácido nióbbico, como pode-se observar na Figura 11, não há picos nítidos de difração, apenas picos bem amplos, como por exemplo para 2θ próximo de 29° , o que é um forte indicativo de que ele seja um sólido amorfo, este resultado é corroborado por outros estudos da literatura (FAN *et al.*, 2013; LUISA MARIN *et al.*, 2014). Com relação a espécie sulfatada, observa-se de forma clara que o processo de sulfatação seguida de calcinação à 500°C , resultou no surgimento de cristalinidade na amostra. Estes picos de difração são comumente associados a fase pseudo-hexagonal, porém são também indistinguíveis da fase ortorrômbica (ROCHA *et al.*, 2017).

5.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros no infravermelho obtidos para as amostras contendo alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) encontram-se na Figura 12. Bandas localizadas nas faixas aproximadas de 450 , 500 , 550 , 600 e 650 cm^{-1} , são geradas por alumina de coordenação octaédrica (coríndon), característica da fase alfa (RAJAEIYAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013; ROQUE-RUIZ; MEDELLÍN-CASTILLO; REYES-LÓPEZ, 2019), o que é devidamente observado para esta espécie; já para a gama alumina, ainda de acordo com estes estudos, bandas presentes no entorno de 500 e 800 cm^{-1} são representativas desta fase, e indicam, respectivamente, coordenações octaédricas (AlO_6) e tetraédricas (AlO_4).

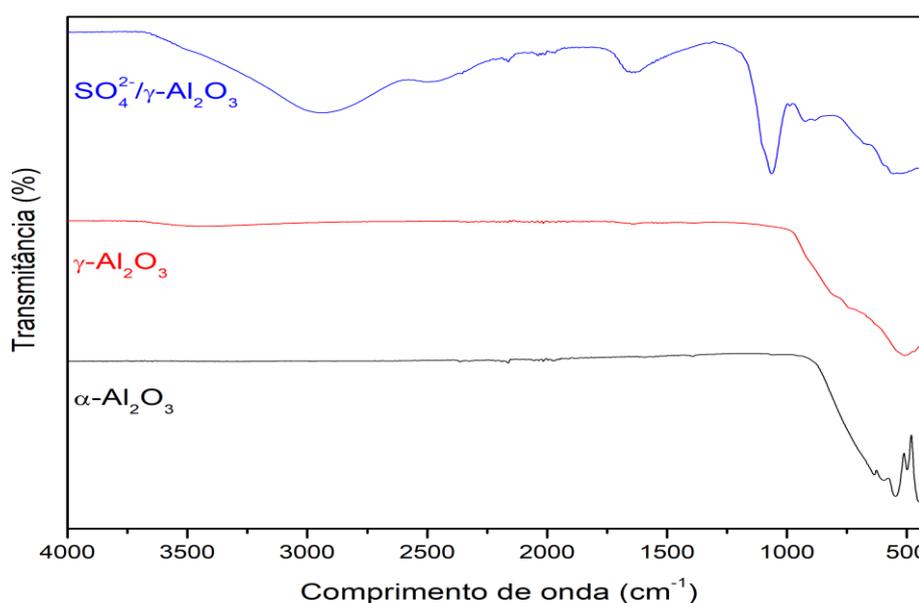


Figura 12 - Espectros no FT-IR para alfa alumina, gama alumina e gama alumina sulfatada.

Com relação a espécie sulfatada de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi observado o aparecimento de bandas que não estavam presentes no material de partida. As bandas obtidas para faixa de 3000-3500 cm^{-1} e em aproximadamente de 1630 cm^{-1} , são relacionadas com o grupo hidroxila (OH), já a banda obtida em 1060 cm^{-1} é referente tanto às vibrações simétricas do grupo S = O quanto o estiramento, simétrico e assimétrico, das ligações S—O, sendo então diretamente ligada ao processo de sulfatação e a espécies de sulfato (RAJAEIYAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI, 2013; RANE; PUDI; BISWAS, 2016; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). Além destas, continuam também presentes as bandas características dos estiramentos das ligações Al—O que ocorrem nas faixas descritas anteriormente para a gama alumina.

A Figura 13 apresenta os espectros no FT-IR para as espécies de ácido nióbio, nela observa-se, para ambas as espécies, a presença de bandas na faixa de 3000-3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} referentes ao grupo hidroxila, contudo na espécie sulfatada esta apresentou-se menos pronunciada. A banda de centro localizada próximo de 640 cm^{-1} , e ombro aproximadamente 930 cm^{-1} , presente nos dois catalisadores, é gerada devido a ligação Nb=O (PIETRE *et al.*, 2010). Com relação agora somente ao material sulfatado foi observado a presença de picos em 850, 980, 1050 e 1130 cm^{-1} , que são relacionados com o processo de sulfatação e referentes as ligações S—O e S=O (PIETRE *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2017).

Ao se comparar as duas espécies sulfatadas, observa-se que os picos referente aos grupos sulfato foram mais intensos para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando, possivelmente, que o processo de sulfatação ocorreu de melhor maneira para este material.

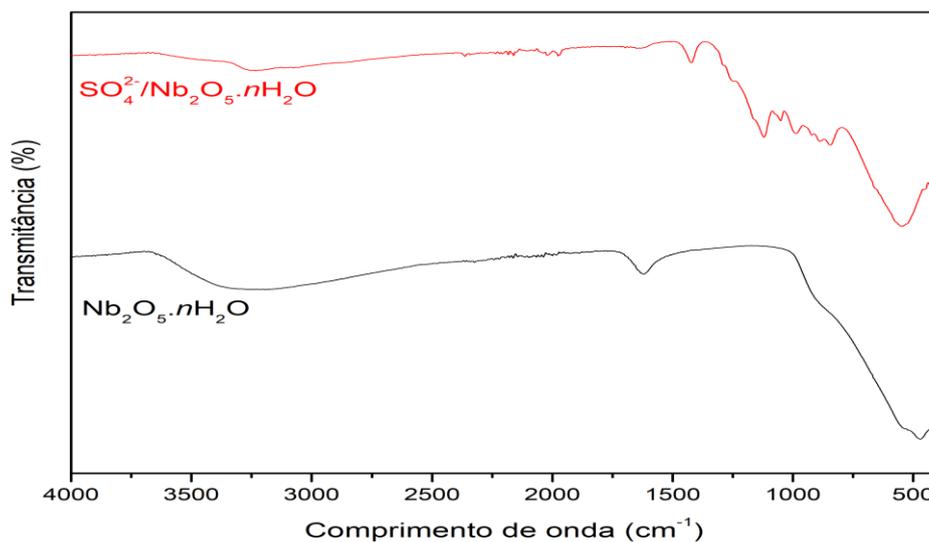


Figura 13 - Espectros no FT-IR para o ácido nióbio e ácido nióbio sulfatado.

5.4. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos realizados para a escolha do catalisador mais eficiente entre os cinco disponíveis foram realizados utilizando uma razão molar de 1:8 (glicerol:ácido acético), temperatura de 90 °C e carga de catalisador de 0,85g, a Figura 14 mostra o cromatograma do meio reacional imediatamente após a adição dos reagentes (sem adição do catalisador), os tempos de retenção de 2,6 minutos e 11,9 minutos representam, respectivamente, o ácido acético e glicerol.

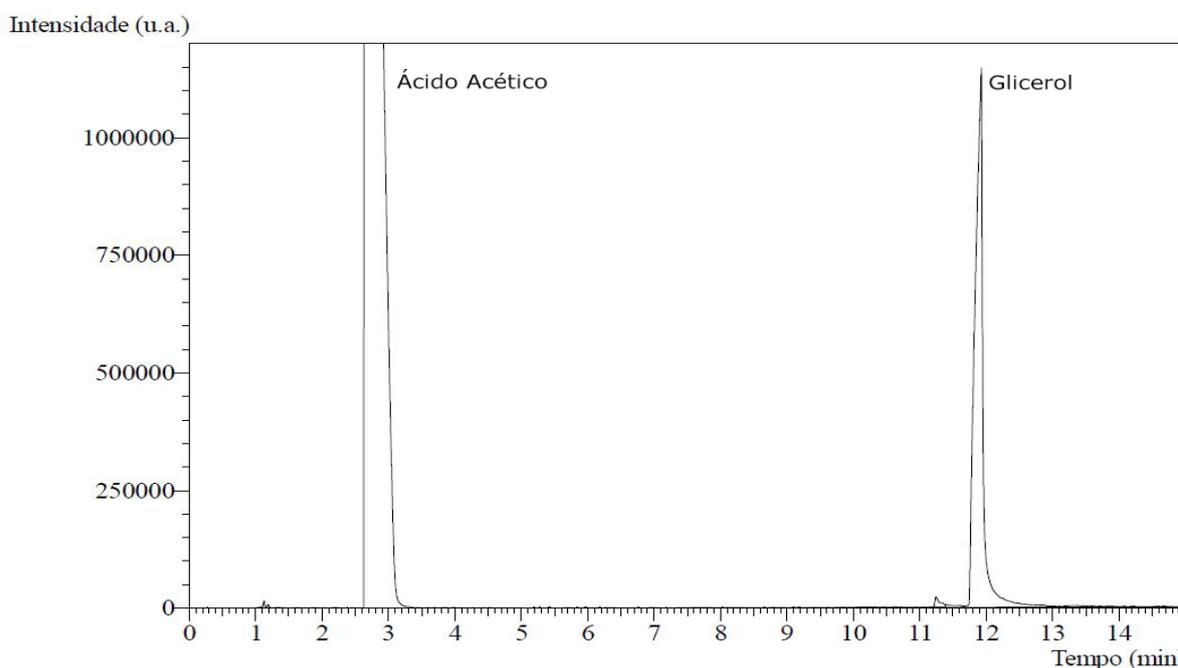


Figura 14 - Cromatograma obtido para razão molar 1:8 obtido para solução imediatamente após mistura reacional.

A Figura 15, por outro lado, ilustra o cromatograma para o final da reação, tempo reacional de 5 horas, os produtos obtidos foram triacetina (9,2 min), isômeros de diacetina (10,8 e 11,03 min) e monoacetina (11,4 min), com glicerol totalmente consumido, dessa forma não aparecendo seu pico. Foi escolhido, para este caso, demonstrar o resultado do catalisador com melhor rendimento, tendo em vista a melhor distribuição dos picos e total consumo do reagente limitante.

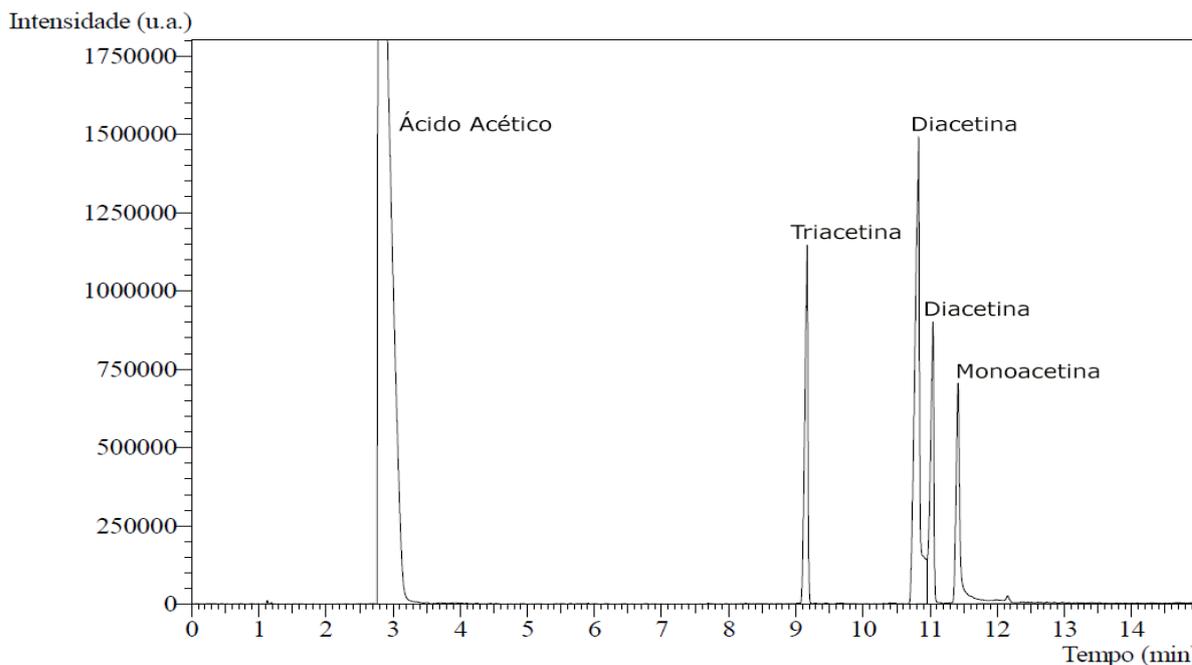


Figura 15 - Cromatograma obtido após término da reação nas condições de razão molar 1:8, 90 °C e 0,85g de catalisador.

A conversão obtida para todos os catalisadores foi elevada, com valores superiores à 90% em todos os casos, enquanto a reação sem catalisador obteve 79% de conversão, indicando dessa forma uma boa atividade catalítica. A Figura 16 apresenta de forma gráfica as conversões para as situações descritas.

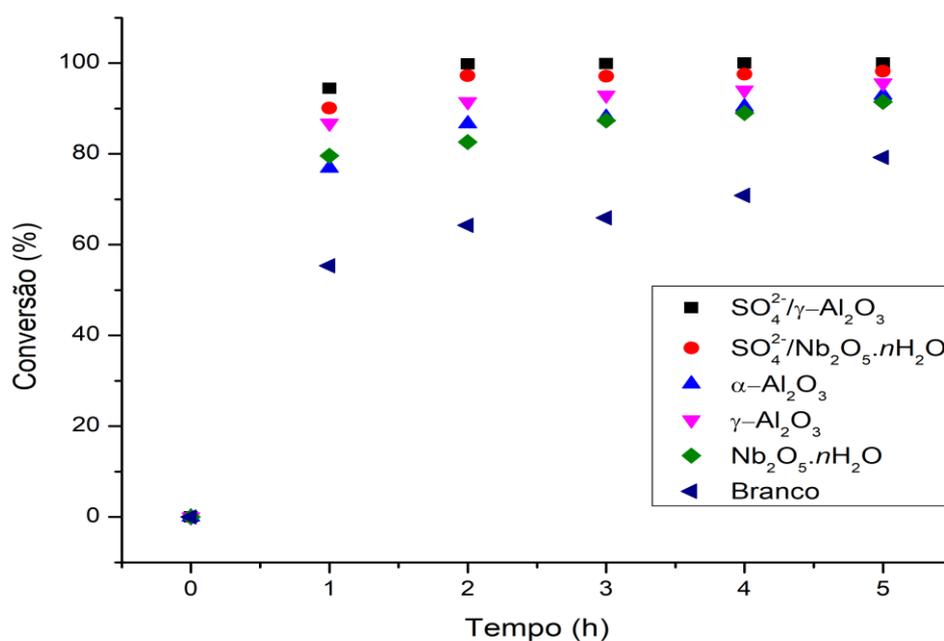


Figura 16 - Conversão da reação para as condições de 90 °C, 1:8 e 0,85g de catalisador.

Com relação aos catalisadores sulfatados foi observado que estes apresentaram as melhores conversões, inclusive alcançando a totalidade, no caso da $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre os catalisadores não sulfatados, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi também a que apresentou os melhores resultados. Buscando uma análise mais específica, tendo em vista agora a distribuição dos produtos obtidos foram traçados gráficos contendo a seletividade para MAG, DAG e TAG nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

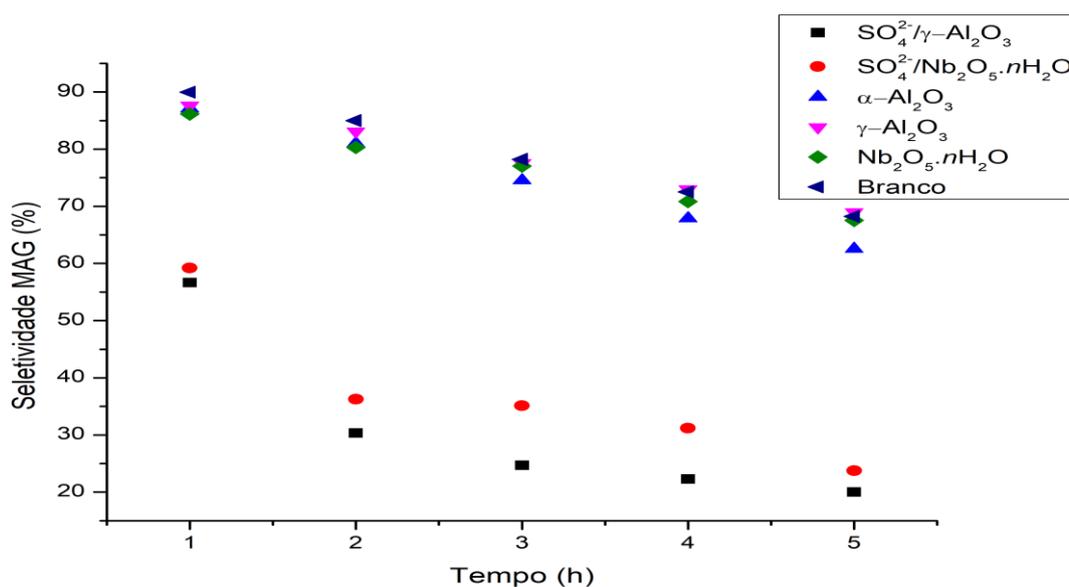


Figura 17 - Seletividade da monoacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados.

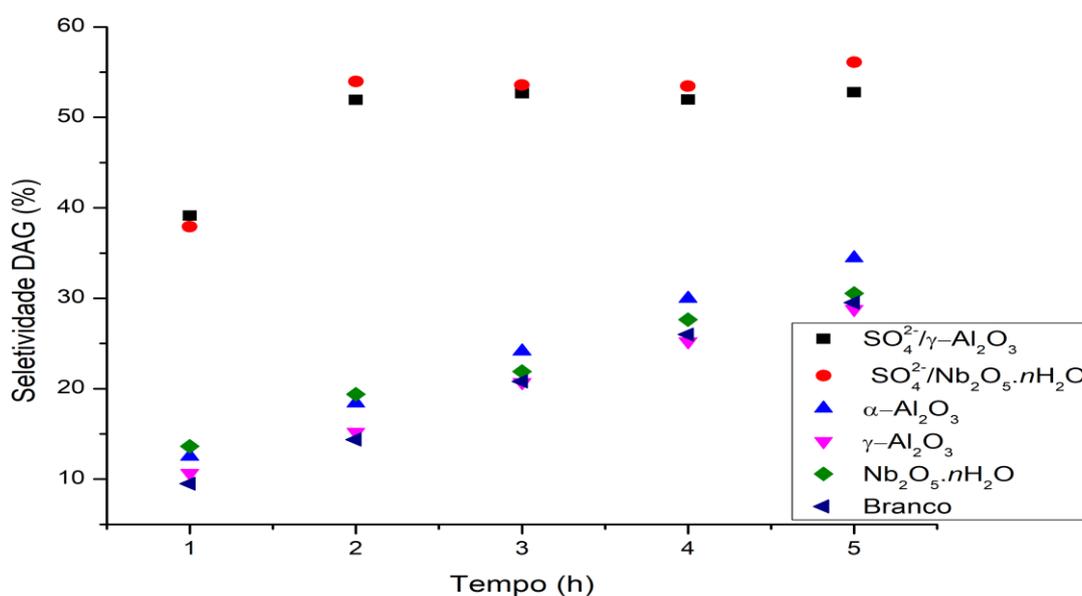


Figura 18 - Seletividade da diacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados.

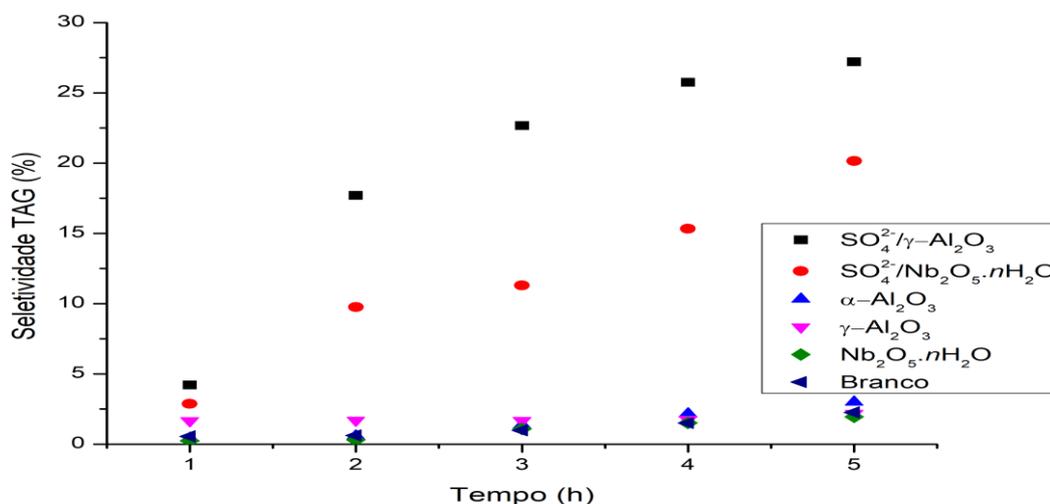


Figura 19 - Seletividade da triacetina ao longo da reação para os catalisadores estudados.

Como pode se observar, a verdadeira distinção entre os catalisadores é evidenciada através da seletividade dos produtos obtidos. Na Figura 17 acompanha-se a seletividade com relação a MAG e nota-se que nos catalisadores não sulfatados, bem como na reação em branco esse foi o produto majoritário, representando aproximadamente de 60 a 70%, já nos catalisadores sulfatados ele encontra-se na faixa dos 20%, o que já indica que o processo de sulfatação resultou em catalisadores mais seletivos.

As Figuras 18 e 19 demonstram para, DAG e TAG, respectivamente, a seletividade ao longo do tempo, para os dois casos é claro o aumento na produção destes ao se comparar os catalisadores sulfatados com os não sulfatados. O grande destaque fica para o aumento na seletividade de triacetina, que apresentava valores inferiores à 3% porém atingiu 20,1% e 27,2% ao se utilizar SO₄²⁻/Nb₂O₅.nH₂O e SO₄²⁻/γ-Al₂O₃, respectivamente. Como já enunciado, dentre os três produtos obtidos, a diacetina e a triacetina são os de mais difícil obtenção, portanto a grande diferença de obtida comprova a necessidade de sulfatação destes catalisadores para a obtenção de maior seletividade para os produtos de interesse, além disso os resultado sugerem que produção de triacetina ocorre em etapa lenta.

A Tabela 6 reúne, de forma simplificada, os principais resultados obtidos na reação para os catalisadores estudados. Ao se comparar agora os dois catalisadores sulfatados é observado que a SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ apresenta tanto melhor conversão quanto melhor rendimento (com relação a triacetina), dessa forma somente ela foi escolhida para a realização de um estudo mais completo, contendo metodologia de superfície de resposta, cinética e reutilização que terão seus resultados discutidos adiante.

Tabela 6 - Dados obtidos para a esterificação^a do glicerol para os catalisadores estudados.

Catalisador	Conversão Glicerol (%)	Seletividade (%)			Rendimento
		MAG	DAG	TAG	TAG (%)
SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	100	20,0	52,8	27,2	27,2
SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	98,2	23,8	56,1	20,1	19,8
α-Al ₂ O ₃	92,4	62,6	34,5	3,0	2,7
γ-Al ₂ O ₃	95,6	69,0	28,8	2,2	2,1
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	91,4	67,5	30,5	1,9	1,8
Branco	79,2	68,2	29,5	2,3	1,8

^a Reação realizada à 90 °C, razão molar 1:8 glicerol:ácido acético e 0,85g de catalisador e tempo reacional de 5h.

5.5. METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A matriz de experimentos, junto dos resultados obtidos encontra-se na Tabela 7. Os experimentos 15 a 17, conduzidos no ponto central, foram utilizados para determinação do erro experimental. Observa-se que o rendimento de triacetina variou na faixa de 5,4% a 39,9%.

Tabela 7 - Matriz do planeamento com composto central e resultados.

Experimento	Fatores			Rendimento
	Temperatura (°C)	Razão molar glicerol/ácido acético	Carga de catalisador (% mássica)	TAG (%)
1	80 (-1)	1:6 (-1)	0,5 (-1)	13,9
2	80 (-1)	1:6 (-1)	1 (+1)	13,1
3	80 (-1)	1:10 (+1)	0,5 (-1)	18,6
4	80 (-1)	1:10 (+1)	1 (+1)	15,3
5	100 (+1)	1:6 (-1)	0,5 (-1)	27,6
6	100 (+1)	1:6 (-1)	1 (+1)	30,3
7	100 (+1)	1:10 (+1)	0,5 (-1)	37,9
8	100 (+1)	1:10 (+1)	1 (+1)	35,9
9	73,18 (-1,682)	1:8 (0)	0,75 (0)	5,4
10	106,81 (+1,682)	1:8 (0)	0,75 (0)	39,9
11	90 (0)	1:4,64 (-1,682)	0,75 (0)	19,1
12	90 (0)	1:11,36 (+1,682)	0,75 (0)	27,8
13	90 (0)	1:8 (0)	0,33 (-1,682)	25,1
14	90 (0)	1:8 (0)	1,17 (+1,682)	26,1
15	90 (0)	1:8 (0)	0,75 (0)	27,2
16	90 (0)	1:8 (0)	0,75 (0)	26,6
17	90 (0)	1:8 (0)	0,75 (0)	26,9

Com base nos dados acima foi possível definir, através de uma análise estatística, quais dos fatores utilizados são considerados significativos. A Figura 20 contém o diagrama de Pareto que apresenta, de forma simplificada, quais efeitos foram calculados como significativos para o experimento. Pelo diagrama é possível notar que os termos lineares e quadráticos para a temperatura e razão molar, bem como a interação entre eles mostraram ser significativos à um nível de significância de 5%. A presença de termos quadráticos significativos indica a presença de curvatura no modelo.

Dentre esses termos a temperatura foi o mais importante para o processo, tendo em vista seu valor. A massa de catalisador não apresentou ser estatisticamente significativa para a resposta estudada, porém a validade dessa afirmação restringe-se à faixa estudada, podendo, possivelmente, a quantidade de catalisador ser significativa caso estudada fora dessa região. O modelo matemático obtido, em termos codificados, é representado pela equação 7. Sinais negativos para os termos indicam efeitos antagonistas, já sinais positivos indicam sinergia para com a resposta (HAMEED; LAI; CHIN, 2009) e as variáveis, x_1 , x_2 e x_3 , representam temperatura, razão molar e massa de catalisador, respectivamente.

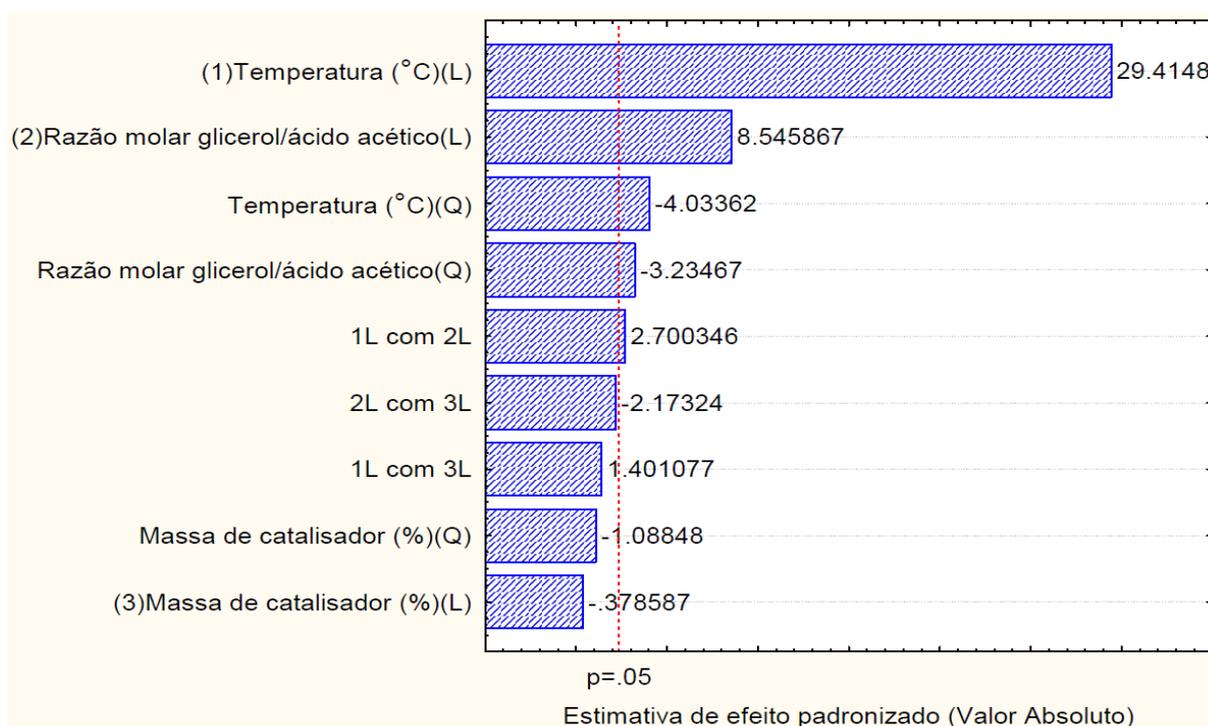


Figura 20 - Diagrama de Pareto para os resultados do experimento.

$$Y = 26,86 + 9,43x_1 + 2,74x_2 - 0,12x_3 - 1,42x_1^2 - 1,14x_2^2 - 0,38x_3^2 + 1,13x_1x_2 + 0,59x_1x_3 - 0,91x_2x_3 \quad (7)$$

O ajuste do modelo aos dados foi confirmado mediante a análise de uma série de fatores, entre eles a aplicação da ANOVA, o cálculo do coeficiente de determinação (R^2) e interpretação tanto do gráfico de Medidos *versus* Preditos, quanto do gráfico de Resíduos. A Tabela 8 apresenta a ANOVA para o modelo, pode-se observar a partir dela que o valor F do modelo é de 108,05 o que resulta em um modelo significativo, tendo em vista que o valor p, para esta situação, é inferior à 0,05. Além disso é importante ressaltar a obtenção de um erro puro de 0,21 e que a falta de ajuste obtida apresentou um valor p superior à 0,05, o que é o ideal, uma vez que isto indica que este termo não é significativo e, portanto, o modelo não apresenta falta de ajuste. Ainda de acordo com a Tabela 8, reafirma-se a análise proveniente do diagrama de Pareto ao se apresentar valores p inferiores à 0,05 para os termos temperatura (L), razão molar (L), temperatura (Q), razão molar (Q) e interação temperatura e razão molar (12), indicando a significância destes.

Tabela 8 - Tabela de ANOVA.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (SQ)	Média Quadrática	F	Valor p
Modelo	9	1365,55	151,73	108,05	0,000
Temperatura (L)^a	1	1213,56	1213,56	865,23	0,000
Razão molar (L)	1	102,43	102,43	73,03	0,000
Massa de catalisador (L)	1	0,20	0,20	0,14	0,716
Temperatura (Q)^a	1	22,82	22,82	16,27	0,005
Razão molar (Q)	1	14,68	14,68	10,46	0,014
Massa de catalisador (Q)	1	1,66	1,66	1,18	0,312
1^b(L) com 2^b(L)	1	10,23	10,23	7,29	0,031
1(L) com 3^b(L)	1	2,75	2,75	1,96	0,204
2(L) com 3(L)	1	6,62	6,62	4,72	0,066
Erro	7	9,82	1,40		
Falta de ajuste	5	9,61	1,92	18,19	0,053
Erro puro	2	0,21	0,11		
Total	16	1375,38			

^aL e Q indicam, respectivamente, termos lineares e quadráticos.

^b1, 2 e 3 indicam, respectivamente, temperatura, razão molar e massa de catalisador.

O coeficiente de determinação (R^2), obtido para o modelo foi de 0,9926, um excelente valor, tendo em vista que quanto mais próximo de 1 melhor é o modelo, e a

concordância entre os dados experimentais e os preditos, fornecendo assim previsões cada mais próximas do valor verdadeiro. Este valor de coeficiente de determinação indica que 99,26% da variação relacionada com o rendimento de triacetina é devido as variáveis analisadas no experimento. A Figura 21 apresenta o gráfico de Preditos *versus* Observados, destacando que os resultados experimentais se adequam muito bem ao modelo, uma vez que, os pontos experimentais encontram-se praticamente sobre a reta, ou então muito próximos dela, mostrando estar em concordância com o valor obtido para R^2 .

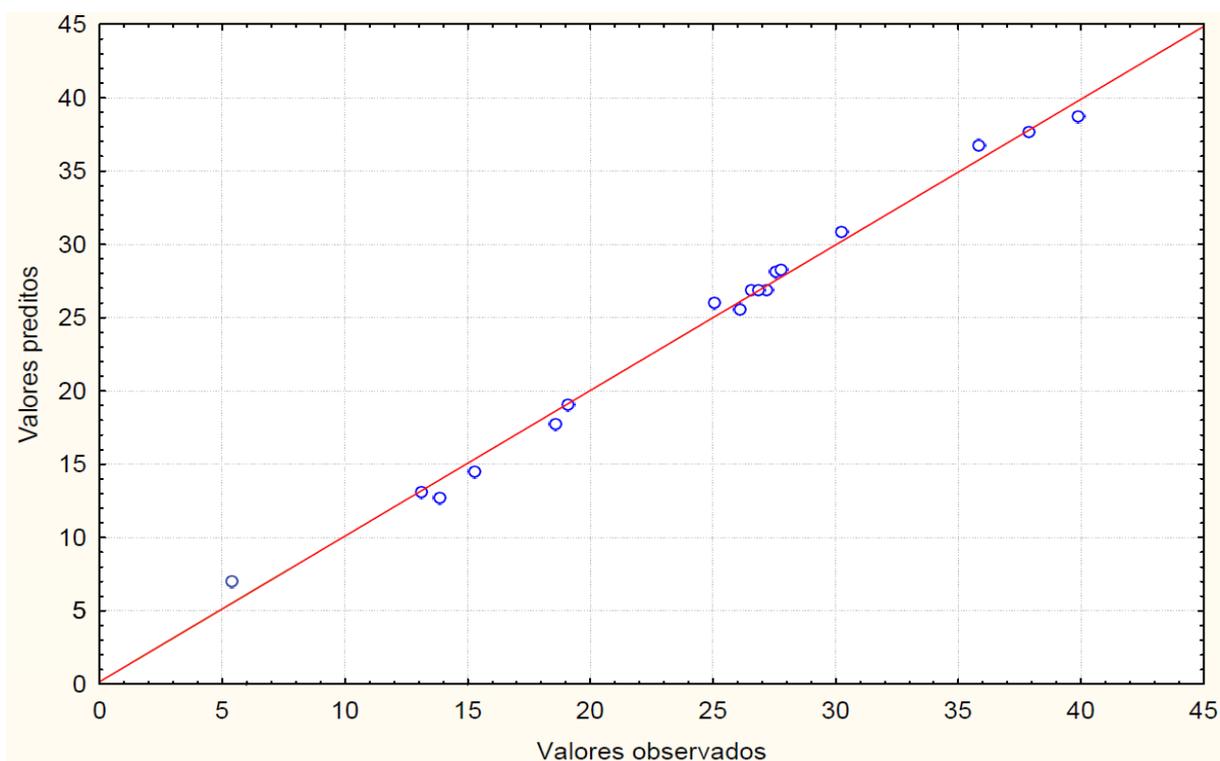


Figura 21 - Gráfico de valores preditos *versus* observados.

Outro importante ponto a ser verificado para confirmar a adequação do modelo é a análise do gráfico de resíduos, que é representado na Figura 22. Como pode-se notar não há nenhum tipo de padrão ou tendência na distribuição dos resíduos, ou seja, eles ocorrem de forma aleatória e encontram-se bem dispersos e de forma simétrica. Dessa forma a partir das análises realizadas acima pode-se concluir que o modelo se ajustou bem, de forma geral, aos dados experimentais.

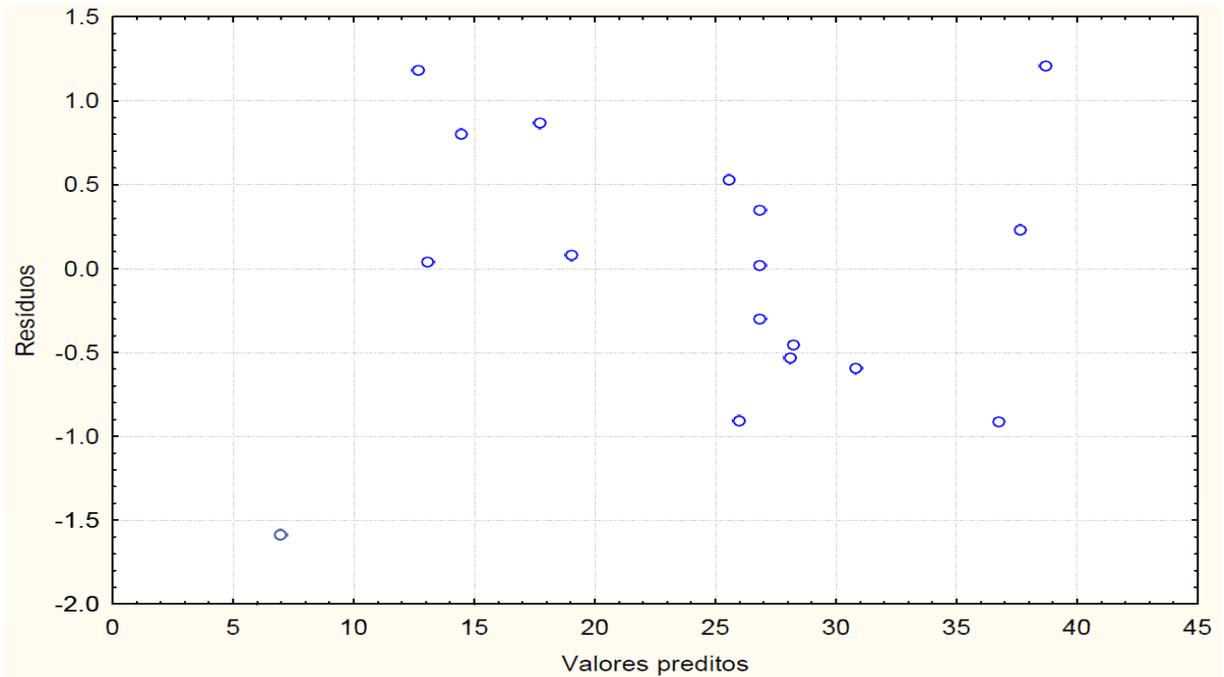


Figura 22 - Gráfico de resíduos pelos valores preditos.

Superfícies de respostas foram construídas para as três variáveis, mantendo-se sempre uma delas constante no ponto central, estas estão representadas pelas Figuras 23, 24 e 25.

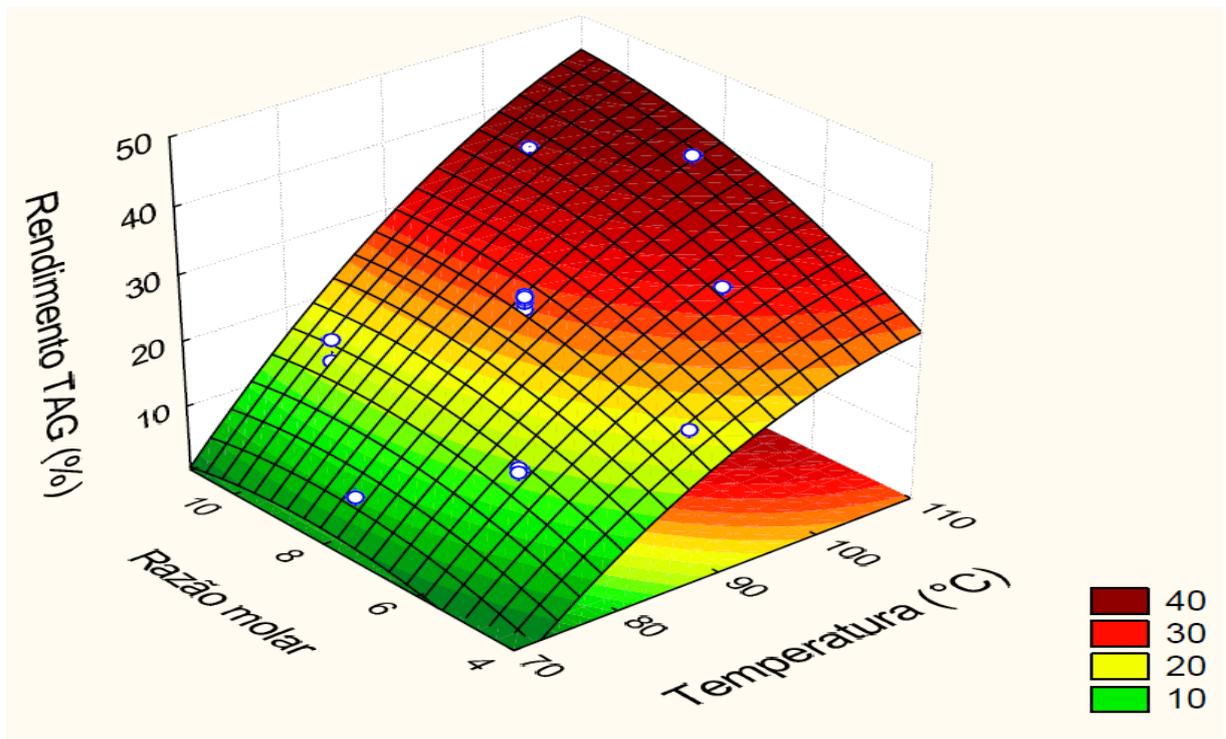


Figura 23 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando temperatura e razão molar (ácido acético/glicerol), com massa de catalisador fixa no ponto central.

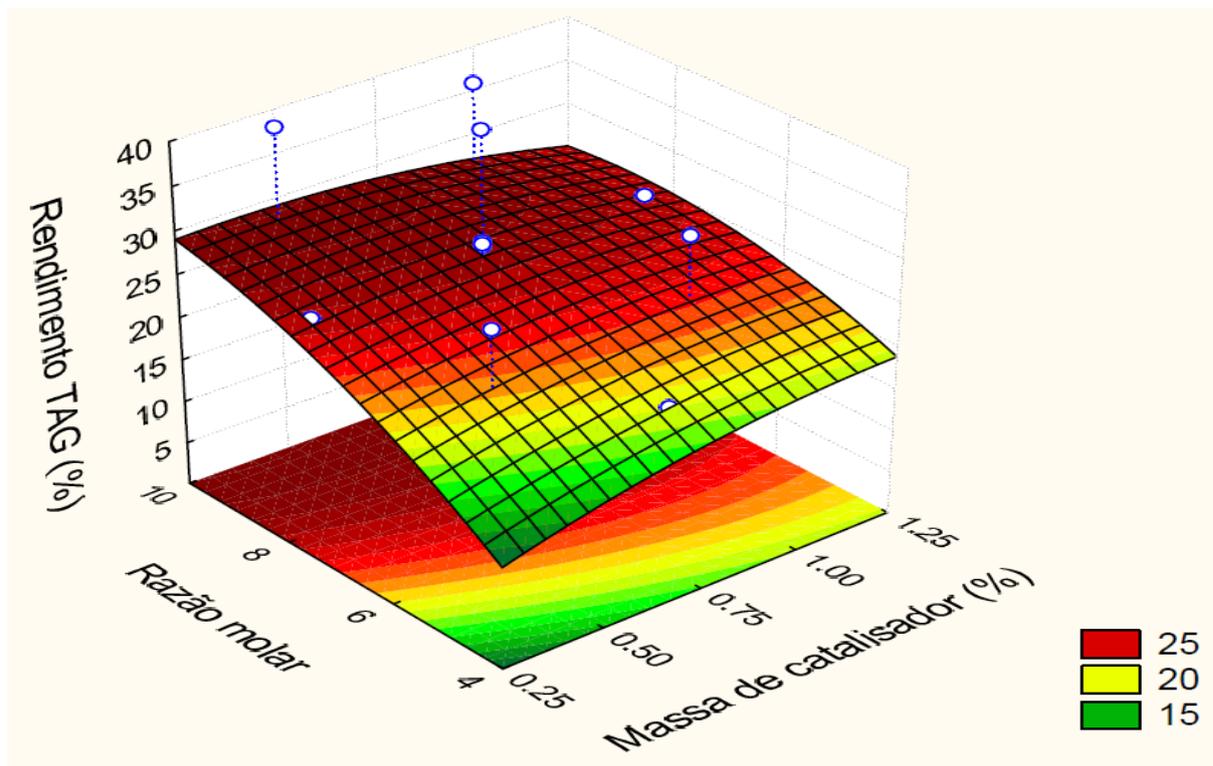


Figura 24 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando massa de catalisador e razão molar (ácido acético/glicerol), com temperatura fixa no ponto central.

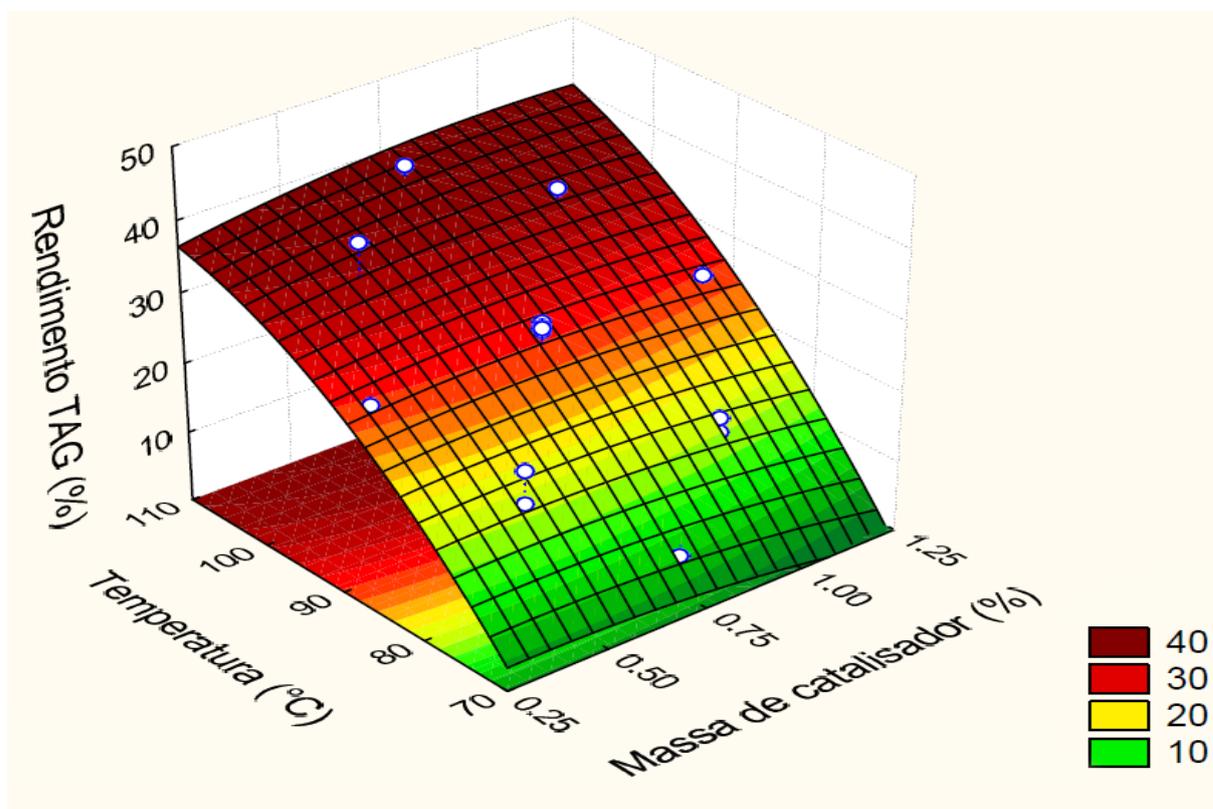


Figura 25 - Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando massa de catalisador e temperatura, com razão molar fixa no ponto central.

Como se pode observar na Figura 23, tanto o aumento da temperatura quanto da razão molar são grandes responsáveis pelo aumento no rendimento de triacetina. Este aumento na resposta estudada ao se elevar a temperatura mostra-se coerente com o fato de que o processo de produção de triacetina através da esterificação do glicerol com ácido acético é altamente endotérmico. Estudos variando a temperatura na faixa de 80 a 110 °C (ZHOU; AL-ZAINI; ADESINA, 2013) e também de 60 a 120 °C (ZHU *et al.*, 2013b) mostraram aumento tanto na conversão de glicerol quanto na seletividade para com triacetina, contudo há também casos reportados na literatura onde o aumento de temperatura para além dessa faixa mostra-se não efetivo (OKOYE; ABDULLAH; HAMEED, 2017a). Com relação a razão estequiométrica, ainda de acordo com a avaliação realizada pelos estudos citados anteriormente, todos concluíram a necessidade de um excesso estequiométrico para se alcançar altos valores de triacetina, tendo em vista o deslocamento de equilíbrio gerado.

Através das Figuras 24 e 25 é possível notar que a quantidade de catalisador não é significativa para o processo, sua variação pouco altera o rendimento nos dois casos analisados, isto ocorre, como já dito anteriormente, devido a escolha de uma região próxima de sua saturação, e é confirmado pela análise das superfícies, onde é possível observar que ao se percorrer somente na direção de porcentagem mássica de catalisador passa-se por um ponto de máximo.

Nos experimentos conduzidos, o ponto de melhor resultado apresentou rendimento de triacetina de 39,9% para 106,81 °C, razão molar de 1:8 e 0,75% de porcentagem mássica de catalisador. Rane, Pudi e Biswas. obtiveram para $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado com uma solução 2 mol.L⁻¹, nas condições de 110 °C, 1:9 e 0,25g de catalisador, um rendimento de 22,5%. O *software Statistica 7* possui como uma de suas funções o cálculo para encontrar o ponto de máximo para o modelo construído, ao se utilizar essa ferramenta numérica obteve-se um rendimento máximo de 54,30% para 136,3 °C, razão molar de 1:16,1 e 0,39% de porcentagem mássica de catalisador. Esses valores de temperatura e razão molar encontram-se fora da faixa estudada, dessa forma reduzindo a confiabilidade dessa predição. Não foi realizado experimento nessa condição com intuito de validá-la tendo em vista o ponto de ebulição do ácido acético (118 °C), que acarretaria em sua forte ebulição ao longo da reação.

5.6. TESTES DE REUSO

Foram conduzidos testes de reutilização para o catalisador $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e também para $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$, com o objetivo de se avaliar a estabilidade destes e de seus resultados,

bem como a presença de uma possível lixiviação de espécies contendo sulfato. A Tabela 9 apresenta os resultados para ambos os catalisadores.

Tabela 9 - Resultados obtidos para o catalisador fresco (ciclo 1) e demais ciclos após recuperação.

Catalisador	Ciclo	Recuperação (%)	Conversão ^a (%)	Seletividade			Rendimento TAG (%)	Redução (%)
				MAG	DAG	TAG		
SO ₄ ²⁻ /γ-Al ₂ O ₃	1		100	16,7	58,2	25,1	25,1	
	2	64	100	18,3	59,7	22,0	22,0	3,1
	3	50	100	22,9	58,7	18,4	18,4	3,6
SO ₄ ²⁻ /Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	1		98,1	23,7	56,8	19,4	19,0	
	2	76	94,3	49,4	43,7	6,9	6,5	12,5
	3	67	91,2	55,3	40	5,7	5,2	1,3

^aConversões para temperatura de 90 °C, razão molar 1:8 e 0,35g de catalisador com tempo reacional de 5h.

Como pode-se observar na Tabela 9, a etapa de recuperação dos catalisadores não foi muito eficiente, perdendo-se grande parte no processo, para a gama alumina sulfatada após a primeira utilização conseguiu-se recuperar 64% da massa utilizada, enquanto após a segunda apenas 50%, já para o ácido nióbio sulfatado estes valores foram de 76 e 67%, respectivamente. Ao se analisar a conversão e rendimento nota-se que, para a SO₄²⁻/γ-Al₂O₃, estes valores mantiveram-se sólidos, com conversão continuando total e com pequena redução no rendimento de triacetina, por outro lado para o SO₄²⁻/Nb₂O₅.nH₂O houve queda significativa após a primeira utilização, chegando a patamares próximos ao material de partida. Entre prováveis causas para essas reduções pode-se listar a desativação de sítios ácidos e também limitações de transferência de massa (KHAYOON; HAMEED, 2011).

Os catalisadores foram submetidos, após cada ciclo, a análise de infravermelho para averiguar o comportamento das espécies de sulfato. As Figuras 26 e 27 apresentam o FT-IR para as duas espécies, SO₄²⁻/γ-Al₂O₃ e SO₄²⁻/Nb₂O₅.nH₂O, respectivamente. Nota-se para ambos os casos a alteração dos picos associados as interações S–O e S=O, na região de 1000-1200 cm⁻¹, o que sugere uma lixiviação destes, demonstrando assim coerência com os resultados obtidos para conversão do glicerol e rendimento de triacetina. Essa redução foi mais acentuada para o ácido nióbio sulfatado, no qual houve inclusive o desaparecimento de alguns picos, enquanto que para a gama alumina sulfatada a alteração foi pequena.

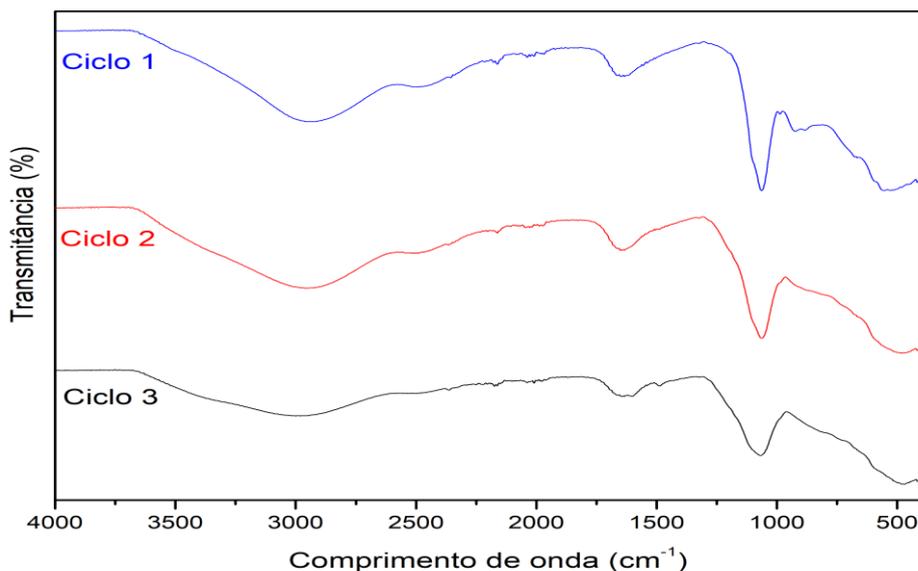


Figura 26 - FT-IR para $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fresca, ciclo 1, e após reutilização, ciclos 2 e 3.

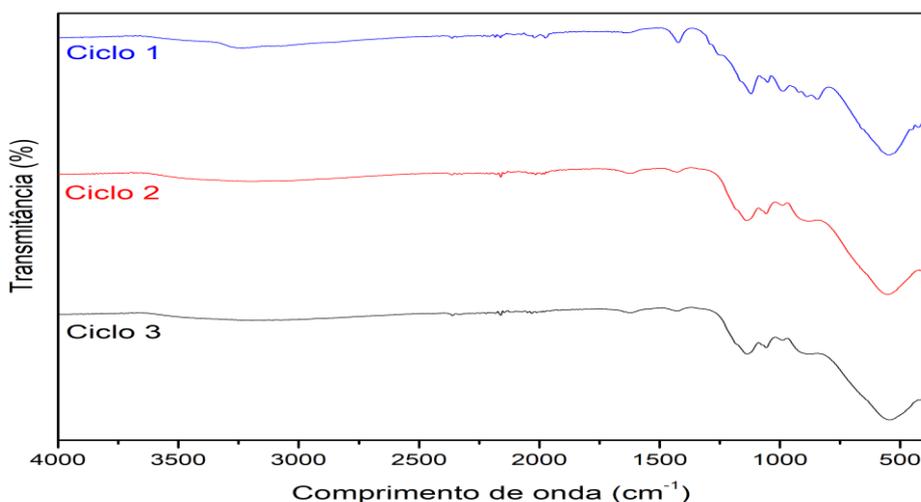


Figura 27 - FT-IR para $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fresca, ciclo 1, e após reutilização, ciclos 2 e 3.

De acordo com um estudo conduzido utilizando zircônia sulfatada para a esterificação do glicerol houve também grande perda de atividade catalítica, assim como ocorreu para o ácido nióbio sulfatado do presente estudo, após cada reutilização, sendo associada a lixiviação de grupos sulfatos presentes na superfície do catalisador (DOSUNA-RODRÍGUEZ; ADRIANY; GAIGNEAUX, 2011). Com relação a gama alumina sulfatada esta mostrou ser muito mais estável que o ácido nióbio sulfatado, resultado semelhante foi observado, também para a gama alumina sulfatada no estudo de Rane, Pudi e Biswas (2016),

onde a conversão também se manteve constante e houve baixa queda de seletividade para a triacetina.

5.7. ESTUDO CINÉTICO

Com o objetivo de se analisar a cinética da esterificação do glicerol com ácido acético experimentos de 50 minutos foram conduzidos nas temperaturas de 80, 90 e 100 °C, coletando-se alíquotas em intervalos de 10 minutos. A escolha do tempo reacional foi realizada tendo em vista a rápida conversão na presença de $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como demonstrado na Figura 16, onde observa-se que com apenas 1 hora de reação mais de 90% do glicerol já se encontrava convertido e a variação de sua conversão já estava praticamente estável. A Figura 28 apresenta a conversão ao longo do tempo para as três temperaturas estudadas, todas elas para uma razão estequiométrica de glicerol para ácido acético de 1:10 e 0,5% em massa de catalisador.

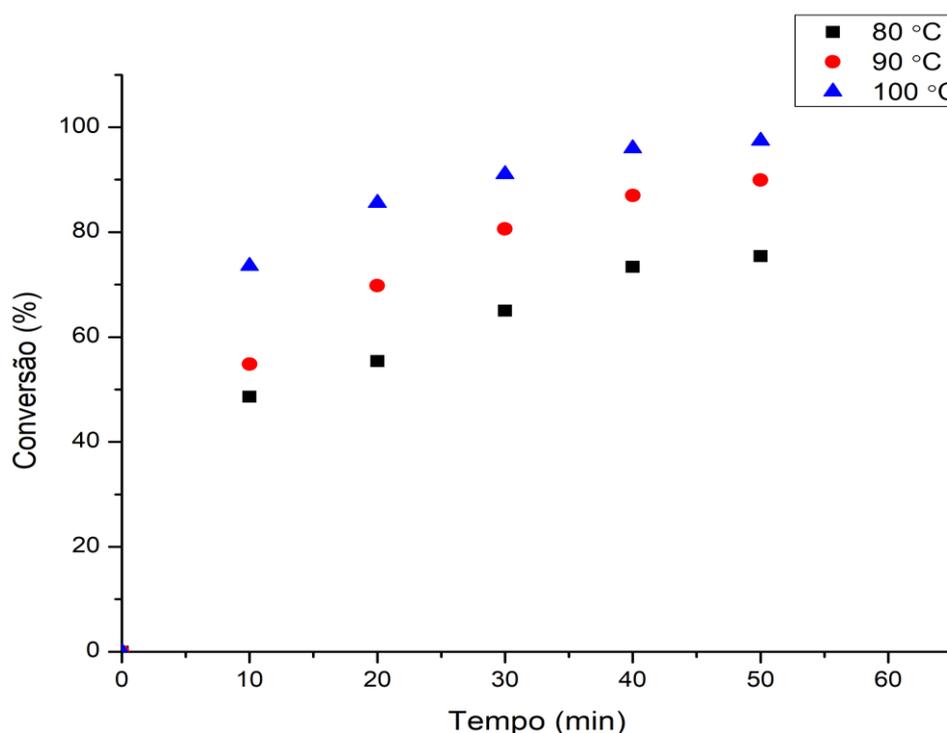


Figura 28 - Conversão das reações realizadas à 80, 90 e 100 °C para razão molar de 1:10 e 0,5% em massa de catalisador.

5.7.1. Ordem da reação

A escolha da razão estequiométrica 1:10 foi realizada com o objetivo de se garantir que o excesso de ácido acético mantivesse sua concentração praticamente constante ao longo

da reação, dessa forma garantindo uma relação de pseudo-ordem e fazendo com que a expressão da taxa de conversão, equação (5), fique em função somente da concentração de glicerol, sendo então representada pela equação (8).

$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = kC_G^a \quad (8)$$

Averiguou-se para a esterificação do glicerol duas hipóteses para a ordem de reação, no caso, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A integração da equação (8) para as duas hipóteses resulta nas equações (9) e (10), de pseudo ordem 1 e 2, respectivamente.

$$-\ln\left(\frac{C_G}{C_{G0}}\right) = k_1 t \quad (9)$$

$$\frac{1}{C_G} - \frac{1}{C_{G0}} = k_2 t \quad (10)$$

A utilização dos dados obtidos experimentalmente para as três temperaturas foram empregados na linearização das equações (9) e (10), gerando a Tabela 10 que apresenta o coeficiente de determinação, R^2 , obtido para as duas hipóteses em cada temperatura.

Tabela 10 - Coeficientes de determinação ao se considerar pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

Temperatura (°C)	R^2	
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
80	0,976	0,971
90	0,992	0,981
100	0,993	0,914

De acordo com a Tabela 10, conclui-se que uma relação de pseudo-primeira ordem representa melhor a expressão de taxa para a esterificação do glicerol, tendo em vista os melhores valores obtidos para o coeficiente de determinação.

5.7.2. Determinação da energia de ativação (E_a)

A Figura 29 representa o gráfico obtido ao se plotar $-\ln(C_G/C_{G0})$ em função do tempo, e, de acordo com a equação (8), é possível se observar que o coeficiente angular da reta

obtida representa o valor da velocidade específica (k), no caso, sendo este valor válido somente para a temperatura na qual foi obtido.

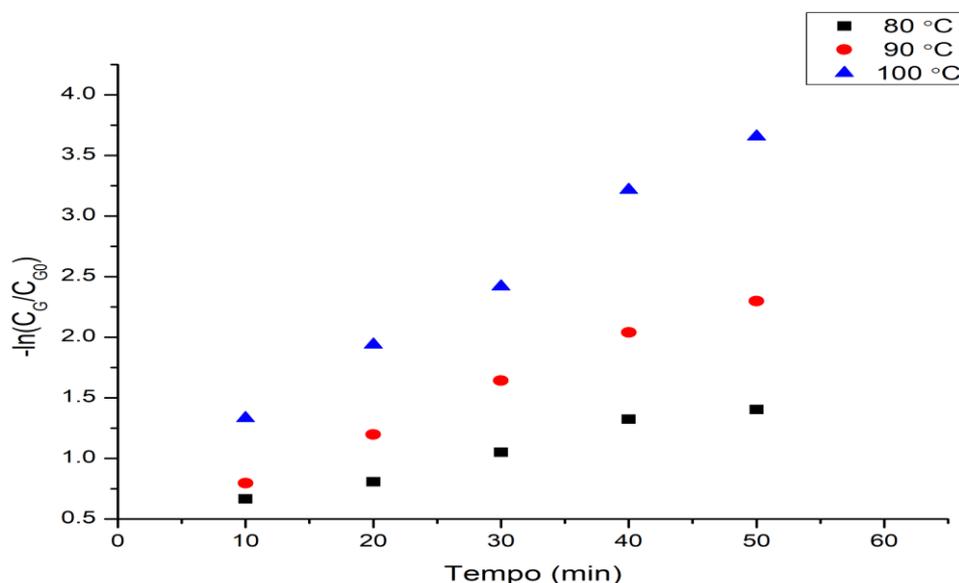


Figura 29 - Curvas cinéticas obtidas a diferentes temperaturas para a esterificação do glicerol utilizando $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador.

A determinação da energia de ativação (E_a) a partir da equação de Arrhenius (6) é então realizada se utilizando dos valores obtidos para velocidade específica a diferentes temperaturas, sendo necessária a conversão desta para Kelvin. A equação (6) é linearizada resultando na equação (11), plota-se então o gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, de acordo com a Figura 30, no qual, o coeficiente angular obtido é equivalente a relação E_a/R , sendo então possível a determinação do valor da energia de ativação. A Tabela 11 reúne os valores para as velocidades específicas a cada temperatura, bem como outros valores úteis para a elaboração do gráfico da Figura 30.

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Tabela 11 - Valores de temperaturas e de constantes.

Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Velocidade específica (s ⁻¹)	ln k
353,15	0,00283	0,0199	-3,917
363,15	0,00275	0,0385	-3,257
373,15	0,00270	0,0593	-2,825

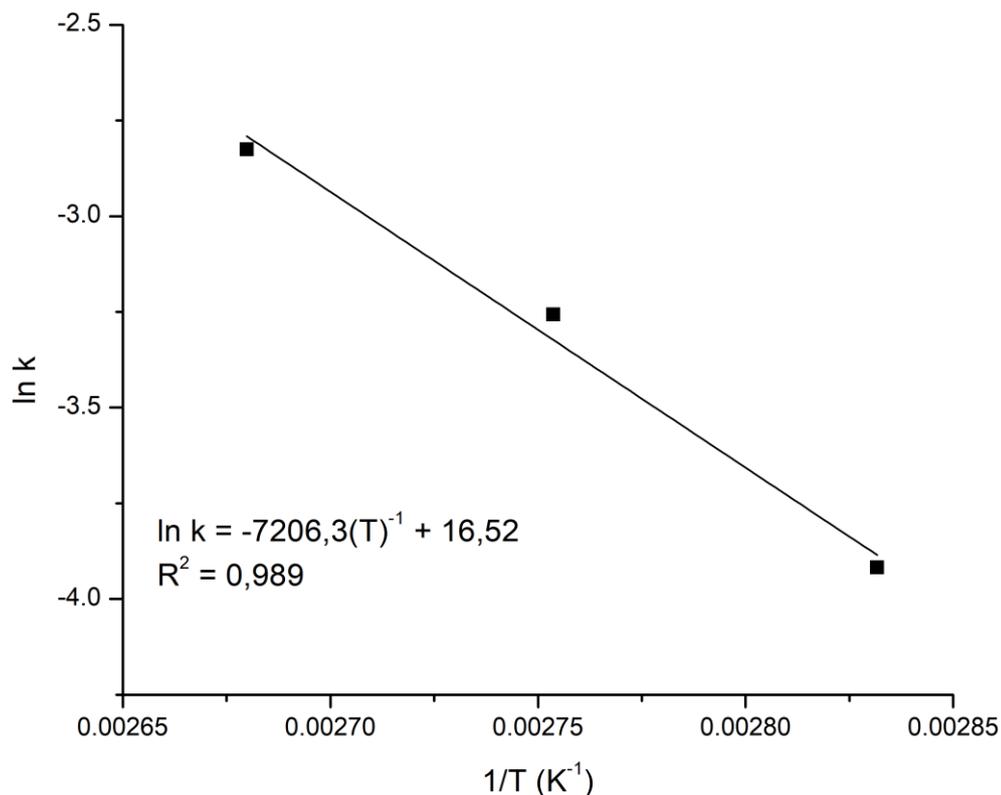


Figura 30 - Gráfico de Arrhenius para esterificação do glicerol catalisada por $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 30 indica um bom ajuste para a equação de Arrhenius linearizada, R^2 de 0,989. A partir do coeficiente angular desta equação, obteve-se um valor de $59,91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a energia de ativação da esterificação do glicerol catalisado por $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, este valor foi próximo do calculado por Rane, Pudi e Biswas (2016), $47,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, também para uma pseudo-primeira ordem utilizando gama alumina sulfatada, porém eles julgaram a pseudo-segunda ordem mais adequada para os dados encontrados, pois conseguiram um coeficiente de determinação superior para este caso, e assim obtiveram uma energia de ativação de $106,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

6. CONCLUSÕES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por técnicas de BET, DRX e FT-IR através das quais demonstrou-se a eficiência da metodologia utilizada para a etapa de sulfatação. A sulfatação dos catalisadores se mostrou eficiente para a esterificação do glicerol, proporcionando conversões mais elevadas e maior seletividade para diacetina e triacetina, tanto para a $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto para o $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ao serem comparados com os catalisadores não sulfatados. A $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi o catalisador com os melhores resultados de conversão e rendimento de triacetina entre os estudados.

O emprego do planejamento composto central, a um nível de significância de 5%, mostrou que os fatores estatisticamente significativos para o processo foram a temperatura, a razão molar glicerol/ácido acético, bem como a interação entre eles e seus termos quadráticos. A massa de catalisador não mostrou ser significativa para a faixa averiguada. Dentro destes experimentos o melhor resultado alcançou um rendimento de triacetina de 39,9% para 106,8 °C, razão molar de 1:8 e 0,75% em massa de catalisador. Este foi um ótimo resultado tendo em vista que grande parte dos catalisadores presentes na literatura não apresenta seletividade elevada para este produto nas mesmas condições adotadas. Além disso foi possível se estimar um ponto de máximo que prevê 54% de rendimento de triacetina, utilizando este catalisador, para 136,3 °C, razão molar de 1:16,1 e 0,39% em massa de catalisador. O modelo construído foi submetido a ANOVA e também apresentou coeficiente de determinação de 0,99, sendo, de forma geral, bem ajustado aos dados experimentais.

Com relação a reutilização dos catalisadores sulfatados, a espécie oriunda de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se relativamente estável, mantendo a conversão em 100%, mesmo após 3 ciclos, e com baixa redução na seletividade de triacetina, a análise de FT-IR mostrou pouca alteração nos picos associados à espécies de sulfato, corroborando assim com os resultados obtidos. Em relação a $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, este apresentou elevada queda na seletividade de triacetina, além da redução na conversão de glicerol, indicando forte lixiviação de agrupamentos de espécies de sulfato, a análise de seu infravermelho apresentou inclusive o desaparecimento de picos relacionados a essa espécie, estes resultados sugerem que os agrupamentos estão na superfície.

Estudos de cinética foram conduzidos para a $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtendo uma forte indicação de que a taxa de conversão de glicerol segue um modelo de primeira ordem, além disso, determinou-se a velocidade específica para três temperaturas (80, 90 e 100 °C) e, a partir delas, também a energia de ativação da reação encontrando um valor de 54,08 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para pseudo-primeira ordem.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos trabalhos sugere-se um aprofundamento na etapa de sulfatação dos catalisadores, investigando, principalmente, o efeito da concentração da solução de sulfato de amônio. Buscar maneiras de tornar o catalisador mais estável frente a utilização em maior número de ciclos e também encontrar uma metodologia mais eficiente para a recuperação do catalisador, tendo em vista a grande quantidade perdida em cada etapa de reaproveitamento.

Sugere-se também o teste com glicerol vindo diretamente da produção de biodiesel, com baixo grau de pureza, a fim de verificar se os resultados obtidos se mantêm satisfatórios conforme apresentado neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, 2016.

ANP. **AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 16 nov. 2018.

BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M.; YEHYE, W. A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 113–127, 2015.

BRUICE, P. Y. **Organic Chemistry**. 5th. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2006.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

CARNITI, P. et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 373–378, 2006.

CHEN, L. et al. Optimization of production conditions of n -butyl acetate over NaY supported organophosphonic acid catalyst using response surface methodology. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 5, p. 768–774, 2011.

DALLA COSTA, B. O. et al. Influence of acidic properties of different solid acid catalysts for glycerol acetylation. **Catalysis Today**, v. 289, p. 222–230, 2017.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 56–63, 2011.

FAN, W. et al. Niobic acid nanosheets synthesized by a simple hydrothermal method as efficient Brønsted acid catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 16, p. 3277–3287, 2013.

FERREIRA, M. L.; RUEDA, E. H. Theoretical characterization of alumina and sulfated-alumina catalysts for n-butene isomerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 178, n. 1–2, p. 147–160, 2002.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4th. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. April, p. 74–84, 2018.

GONÇALVES, C. E. et al. Bioadditive synthesis from H3PW12O40-catalyzed glycerol esterification with HOAc under mild reaction conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 46–52, 2012.

GONÇALVES, C. E.; LAIER, L. O.; SILVA, M. J. DA. Novel esterification of glycerol catalysed by tin chloride (II): A recyclable and less corrosive process for production of bio-additives. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 8, p. 1111–1117, 2011.

GONÇALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 673–677, 2008.

GURAV, H.; BOKADE, V. V. Synthesis of ethyl acetate by esterification of acetic acid with ethanol over a heteropolyacid on montmorillonite K10. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 161–164, 2010.

GUZMÁN-CASTILLO, M. L. et al. Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment. **Journal of Catalysis**, v. 220, n. 2, p. 317–325, 2003.

HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 606–610, 2009.

HASAN, M. M.; RAHMAN, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel – diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. February, p. 938–948, 2017.

HE, Q. (SOPHIA); MCNUTT, J.; YANG, J. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. December 2016, p. 63–76, 2017.

HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H. et al. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. **Energy Conversion and Management**, v. 174, n. June, p. 579–614, 2018.

HUANG, M. Y. et al. Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 320, n. 1, p. 42–51, 2014.

KALE, S. et al. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 10–16, 2015.

KALE, S. S. et al. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer. **Applied Catalysis A: General**, v. 527, p. 9–18, 2016.

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

KHAYOON, M. S.; HAMEED, B. H. Synthesis of hybrid SBA-15 functionalized with molybdophosphoric acid as efficient catalyst for glycerol esterification to fuel additives. **Applied Catalysis A: General**, v. 433–434, p. 152–161, 2012.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KONG, P. S. et al. Catalytic role of solid acid catalysts in glycerol acetylation for the production of bio-additives: A review. **RSC Advances**, v. 6, n. 73, p. 68885–68905, 2016.

LADAVOS, A. K. et al. The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, n. 1, p. 126–133, 2012.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3rd. ed. New York: Wiley, 1999.

LIAO, X. et al. Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 988–993, 2009.

LUISA MARIN, M. et al. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 9, p. 3044–3052, 2014.

MEKHEMER, G. A. H. et al. Sulfated alumina catalysts: Consequences of sulfate content and source. **Monatshefte für Chemie**, v. 136, n. 12, p. 2007–2016, 2005.

MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. March, p. 109–122, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9th. ed. New York: Wiley, 2017.

MOTA, C. J. A.; PERES PINTO, B.; DE LIMA, A. L. **Glycerol**. 1st. ed. Cham: Springer, 2017.

MUTTAKIN, M. et al. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 122, p. 795–805, 2018.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2nd. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

OKAZAKI, S.; KUROSAKI, A. Acidic properties and catalytic activities of niobic acid treated with phosphoric acid. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 113–122, 1990.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, n. November 2015, p. 387–401, 2017a.

OKOYE, P. U.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. Synthesis of oxygenated fuel additives via glycerol esterification with acetic acid over bio-derived carbon catalyst. **Fuel**, v. 209, n. July, p. 538–544, 2017b.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558–574, 2016.

PAN, H. et al. Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification. **Catalysis Communications**, v. 35, p. 27–31, 2013.

PIETRE, M. K. et al. H₃PO₄- and H₂SO₄-treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 99, n. 2, p. 269–280, 2010.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 3, p. 987–1000, 2010.

RAJAEIYAN, A.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M. Comparison of urea and citric acid complexing agents and annealing temperature effect on the structural properties of γ - and α - alumina nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

RANE, S. A.; PUDI, S. M.; BISWAS, P. Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Highly Active and Stable Alumina-based Catalysts : A Reaction Kinetics Study. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 30, n. 1, p. 33–45, 2016.

RINALDI, R.; SCHÜTH, F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 6, p. 610–626, 2009.

ROCHA, A. S. et al. Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 186, p. 138–145, 2017.

ROQUE-RUIZ, J. H.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; REYES-LÓPEZ, S. Y. Fabrication of α -alumina fibers by sol-gel and electrospinning of aluminum nitrate precursor solutions. **Results in Physics**, v. 12, n. August 2018, p. 193–204, 2019.

RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, v. 68, n. 4, p. 263–381, 2001.

SAMAIN, L. et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1–8, 2014.

SHAN, R. et al. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 178, n. July, p. 277–289, 2018.

SILVA, L. N.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 12, p. 1036–1039, 2010.

SMIRNOVA, M. Y. et al. Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, n. 1–2, p. 107–113, 2008.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, 2019.

SULTAN, M.; MIYAZAKI, T.; KOYAMA, S. Optimization of adsorption isotherm types for desiccant air-conditioning applications. **Renewable Energy**, v. 121, p. 441–450, 2018.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, n. 1–2, p. 217–225, 1987.

TANABE, K. Industrial application of solid acid–base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, p. 399–434, 1999.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4 SPEC., p. 65–77, 2003.

TEMÓTEO, R. L. et al. A Kinetic Investigation of Triacetin Methanolysis and Assessment of the Stability of a Sulfated Zirconium Oxide Catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 95, n. 7, p. 865–874, 2018.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 17, p. 3393–3403, 2005.

VELJKOVI, V. B. et al. Biodiesel production from corn oil : A review. v. 91, n. April, p. 531–548, 2018.

YANG, T. S.; CHANG, T. H.; YEH, C. T. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 115, n. 2, p. 339–346, 1997.

ZHOU, C. H. et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. **Fuel**, v. 103, p. 617–625, 2013.

ZHU, S. et al. Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid. **Journal of Catalysis**, v. 306, p. 155–163, 2013a.

ZHU, S. et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 45–51, 2013b.