

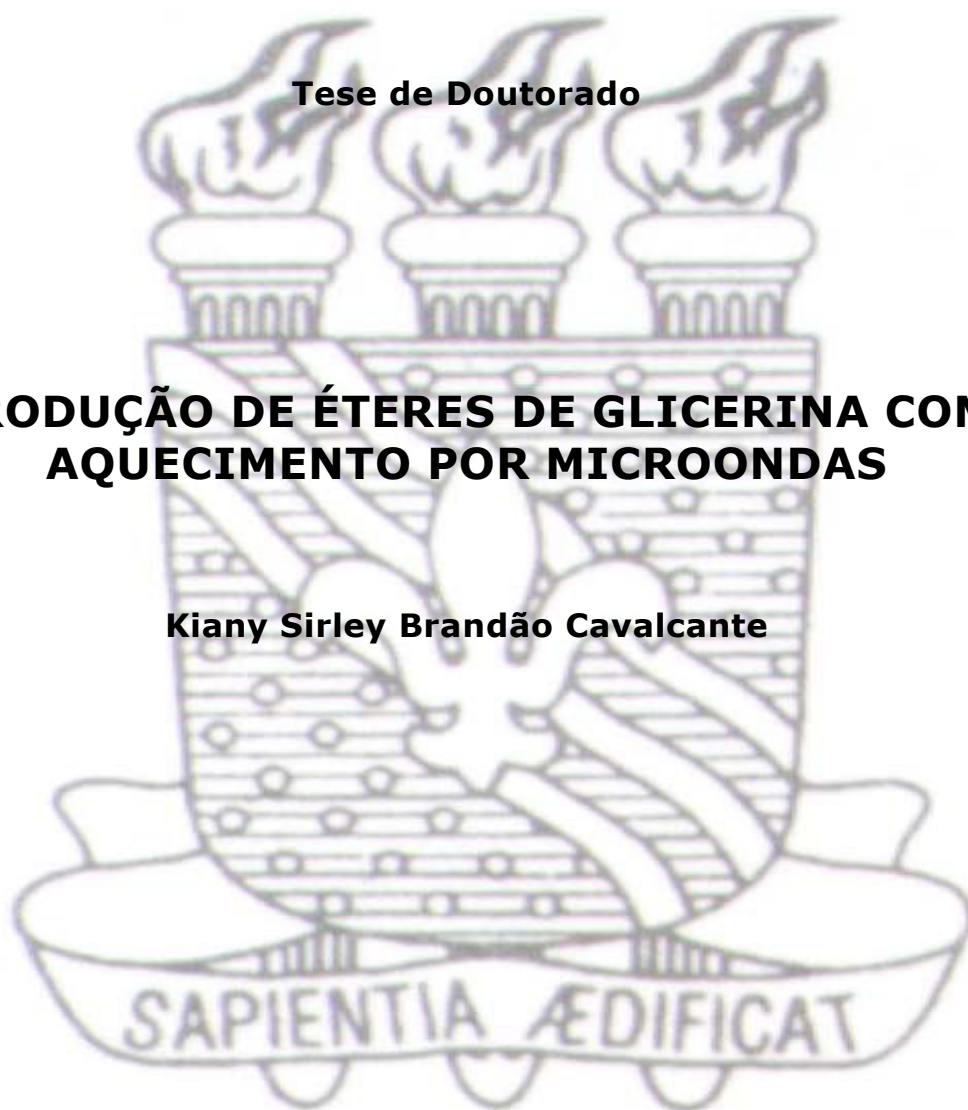


Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Tese de Doutorado**

**PRODUÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA COM  
AQUECIMENTO POR MICROONDAS**

**Kiany Sirley Brandão Cavalcante**



João Pessoa-PB-Brasil  
Outubro/2011



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Tese de Doutorado**

## **PRODUÇÃO DE ÉTERES DE GLICERINA COM AQUECIMENTO POR MICROONDAS**

**Kiany Sirley Brandão Cavalcante**

Tese de doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

**2º Orientador:** Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

João Pessoa-PB-Brasil  
Outubro/2011

C376p Cavalcante, Kiany Sirley Brandão.

Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas / Kiany Sirley Brandão Cavalcante.-- João Pessoa, 2011.

106f.

Orientadores: Fernando Carvalho Silva, Antonio Gouveia de Souza

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Glicerina – derivados. 3. Eterificação.  
4. Catalisadores. 5. Microondas.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

# Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas

Aprovada pela banca examinadora:



---

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva  
Orientador/Presidente



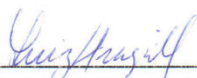
---

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza  
2º. Orientador



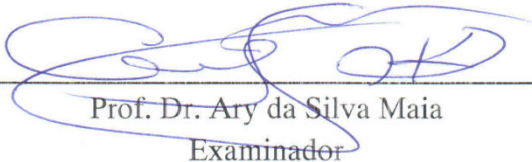
---

Prof. Dr. Nelson Roberto Antoniosi Filho  
Examinador



---

Prof. Dr. Luiz Stragevitch  
Examinador



---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Examinador



---

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Examinador

## **Dedico...**

A Deus, inteligência suprema, causa  
primária de todas as coisas.

Aos meus pais, Alexandrina e Brandão, pelo  
amor incondicional que excede os laços da  
consanguinidade.

A minha singela e pequena família formada  
em Cristo, Glene Henrique e Gabriel  
Henrique... ainda tão pequeno, mas uma  
nova razão para minhas conquistas.

## **Agradecimento**

Essencialmente, ao amado e mestre Jesus e a Mãe Santíssima, amigos incondicionais de nossas almas. Obrigada por conduzirem nossas vidas.

Aos meus amados pais, irmãos, sobrinhos, cunhados, a madrinha Darcy, e em especial meu esposo e filho. Obrigada pelo amor, conselhos, incentivo e suporte absoluto.

Ao meu orientador e "pai" prof. Dr. Fernando Carvalho, agora na qualidade de "tio-avô". Fica aqui meu infindável agradecimento, reconhecimento e admiração a um grande profissional.

Ao prof. Dr. Adeilton Maciel, modelo de autenticidade. Obrigada pela presença contínua no laboratório, essencial para o bom andamento das pesquisas no NuBIO.

Aos profs. Dr. Sávio e Thomas, elementos fundamentais que completaram a família Biodiesel. Suas contribuições foram essenciais. E ao prof. Soledade, pelo apoio.

Ao prof. Dr. Antônio Carlos, Hiltinho na categoria de "amigos-cientistas". Suas presenças fizeram a diferença.

A profa. Kátia, obrigada pelos ensinamentos. Eles serão conservados e lembrados sempre com carinho.

Ao prof. Dr. Antonio Gouveia, pela oportunidade de mais uma conquista.

Aos laboratórios NuBIO/UFMA, CA/UFMA, LAPQAP/UFMA (em especial, ao Marcelo), LACOM/UFPB (em especial, ao prof. Gouveia), UFMA/Campus Imperatriz (em especial, a profa. Marta Célia), LFF/IFMA (em especial, ao prof. Hilton Rangel, prof. Jomar e Alexsan) e LAMES/IQ/UFG (em especial, ao prof. Nelson Antoniosi e Aline Terra). A descoberta de novos dados científicos demonstra a importância fundamental de parcerias entre diferentes instituições.

Amizades duradouras são construídas sobre o alicerce do amor absoluto, lealdade perene e compromisso imutável... meu especial agradecimento a todos os amigos conquistados durante toda minha trajetória científica: Aníger, Antônio Carlos, Ariana, Arine, Érica Vanessa, Cássio, prof. Celcione, Cida, Eva, Glauci, Hilton, Jaci, Jany, Jéssica, profa. Joselene, Kaká, Leila, Lu Sobreira, Luzenir, Maya, Marta Célia, Moniquita, Marcelle, Naty, Nestor, Rogério, Ronald, Sinara, Ulisses e Vivia.

Aos amigos do sopão da Seara Espírita "*Deus, Cristo e Caridade*".

A todos os companheiros do Núcleo de Biodiesel, obrigada pelos momentos de descontração, troca de idéias e afável convívio... principalmente, ao Sandro e aos componentes do projeto co-produto (Alexandre, Mitchell, Regina, Renatinha, Sergiane e Vanderson) e catálise ("*Chinerela*", Débora, Maya, Mauro, Neto e Rosane).

A FAPEMA, FINEP e CNPq pelos recursos financeiros.

E aos professores e funcionários da UFMA e IFMA, pelo agradável convívio.

**A todos divido aqui minha alegria por essa concretização!**

*"Nascer, morrer, renascer ainda e **progredir sempre**, tal é a lei".... **caridade** benevolência para com todos, indulgência para as imperfeições dos outros e perdão das ofensas... **fora da caridade não há salvação"***.

*"Dê-me, Senhor, inteligência para **entender**, método e faculdade para **aprender**, graça e abundância para **falar**. Dê-me, Senhor, acerto ao **começar**, direção ao **progredir** e perfeição ao **concluir**".*

(São Tomás de Aquino)

**Título:** Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas

**Autora:** Kiany Sirley Brandão Cavalcante

**Orientadores:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

---

## Resumo

Atualmente existe um grande interesse por derivados de glicerina, em virtude da elevada produção de glicerina bruta nas indústrias brasileiras de biodiesel. Diversas metodologias para obtenção de aditivos combustíveis a partir da glicerina têm sido propostas, entretanto demandam um tempo de reação muito prolongado. Neste contexto, foram preparados catalisadores de niobia e testados em reações de transesterificação do óleo de babaçu e eterificação da glicerina. Fez-se a investigação da influência das microondas na reação de terc-butilação da glicerina produzindo éteres de glicerina, aditivos potenciais para o diesel de petróleo. As reações de terc-butilação foram avaliadas por catálise ácida homogênea e heterogênea, e desprovidas de catalisador. Aplicou-se técnicas quimiométricas na otimização da terc-butilação de glicerina, catalisada com ácido sulfúrico e aquecimento por microondas, em função do percentual da conversão da glicerina quantificada por um método cromatográfico. E por fim, analisou-se o óleo diesel (B5) aditivado com os éteres de glicerina (GTBE) segundo alguns parâmetros físico-químicos e emissões de gases. O aquecimento por microondas aplicado nas reações de terc-butilação da glicerina conduziu à formação de éteres de glicerina em menor tempo de reação comparado com a reação utilizando aquecimento por condução térmica, sendo as variáveis que mais influenciaram no processo: catalisador e tempo de reação. Os catalisadores de niobia não apresentaram boa atividade catalítica na terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas, devido à ausência da agitação no sistema reacional, mas a aplicação da niobia ancorada na alumina proporcionou transesterificação do óleo de babaçu aliado ao aquecimento por condução térmica com rendimento com mais de 90%. O método cromatográfico desenvolvido apresentou excelente separação e resolução dos compostos em estudo, além de uma boa linearidade, precisão e exatidão. A mistura B5/GTBE apresentou valores aceitáveis de parâmetros físico-químicos e emissões de gases, confirmando seu potencial como aditivo.

**Palavras chaves:** *glicerina, eterificação, microondas.*



**Title:** Production of glycerol ether with microwave heating  
**Author:** Kiany Sirley Brandão Cavalcante  
**Advisers:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva  
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

## **Abstract**

---

Due to the large production of crude glycerin by the Brazilian biodiesel industries, nowadays the commercial interest for glycerol derivatives has widely increased. Several methodologies for obtaining fuel additives from glycerin have been proposed, but require a very long reaction time. In this context, they were prepared niobia catalytic and tested in babassu oil transesterification and glycerin etherification. It was made the investigated the influence of microwaves in the glycerin tert-butylation reaction to production of glycerol ethers, potential additive for diesel oil. The reactions of tert-butylation were evaluated by acid catalysis homogeneous and heterogeneous, and without catalyst. It was applied in the optimization of chemometric techniques in glycerin tert-butylation, catalyzed with sulfuric acid and microwave heating, based on the percentage of conversion of glycerin quantified by a chromatographic method. Finally, we analyzed the diesel oil (B5) added with the glycerol ethers according to some physical-chemical parameters and gas emissions. Microwave heating applied in the reactions of glycerin tert-butylation to formation of glycerol ethers in short reaction time compared with the reaction using heating by thermal conduction, and the variables that most influence the process: catalyst and reaction time. The niobia catalysts did not show good catalytic activity in glycerin tert-butylation with microwave heating, due to the absence of agitation the reaction system, but implementation of niobia anchored on alumina, provided a babassu oil transesterification and heating by thermal conduction, with a income of more than 90%. The chromatographic method developed showed an excellent separation and resolution of the compounds under study, and a good linearity, precision and accuracy. The mixture B5/GTBE made some changes in its physico-chemical and pollutant emissions, confirming its potential for such particular purpose.

**Keyword:** *glycerol, etherification, microwave.*

## **Publicações decorrentes do trabalho**

---

➤ **Review:** Cavalcante, K.S.B. *et al.* Oxygenated glycerol derivatives as an alternative source of energy: A review (submetido a revista Eclética Química, em junho de 2011).

➤ **Resumo 1:** Cavalcante, K.S.B. *et al.* Influência das variáveis na terc-butilação do glicerol com aquecimento por microondas e catálise ácida. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Minas Gerais, 2010, v. 3, 1533.

➤ **Resumo 2:** Cavalcante, K.S.B. *et al.* Transesterificação metílica do óleo de babaçu sob a ação de catalisadores a base de óxido de nióbio. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Minas Gerais, 2010, v. 2, 1047.

## **Outras publicações**

---

➤ **Artigo 1:** Cavalcante, K. S. B. *et al.* Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). Fuel, 89: 1172, 2010.

➤ **Artigo 2:** Silva, F. C. *et al.* Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. Eclética Química, 35(1): 41, 2010.

➤ **Resumo 1:** Valois, R. R. S. *et al.* Reação de terc-butilação do glicerol catalisada com óxido de cério suportado em alumina. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Belo Horizonte - MG, 2010, v. 3, p. 1585.

➤ **Resumo 2:** Silva, M. G. S. da *et al.* Obtenção de éteres benzílico de glicerol utilizando aquecimento por microondas. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Belo Horizonte - MG, 2010, v. 3, p. 1573.

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas .....	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xiii
Capítulo 1	
<b>1 Introdução.....</b>	<b>2</b>
Capítulo 2	
<b>2 Fundamentação teórica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Éteres de glicerina .....	6
2.1.1 Catálise homogênea na obtenção de éteres de glicerina .....	11
2.1.2 Catálise heterogênea na obtenção de éteres de glicerina .....	12
2.1.3 Aplicação de éteres de glicerina como aditivo .....	14
2.2 Irradiação por microondas.....	17
2.2.1 Microondas em sínteses orgânicas.....	22
2.3 Quimiometria .....	24
Capítulo 3	
<b>3 Objetivos .....</b>	<b>31</b>
3.1 Objetivo geral .....	31
3.2 Objetivos específicos .....	31
Capítulo 4	
<b>4 Metodologia experimental.....</b>	<b>33</b>
4.1 Reator de microondas.....	33
4.2 Preparação dos catalisadores heterogêneos de niobia.....	34
4.3 Transesterificação do óleo de babaçu por catálise heterogênea ácida e aquecimento por condução térmica ou microondas.....	35
4.4 Eterificação da glicerina por catálise homogênea ácida e aquecimento por condução térmica ou microondas.....	36
4.4.1 Planejamento de Experimentos na eterificação da glicerina .....	37
4.4.1.1 Triagem de variáveis na eterificação da glicerina .....	37
4.4.1.2 Otimização da Eterificação da glicerina .....	38
4.5 Caracterização do catalisador .....	38
4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	38
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
4.5.3 Difração de Raios X.....	39
4.5.4 BET .....	39
4.6 Caracterização do biodiesel e éteres de glicerina .....	39
4.6.1 Cromatografia em Camada Delgada.....	40
4.6.2 Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas.....	40
4.6.3 Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama.....	41
4.7 Adição dos éteres de glicerina em diesel.....	43
Capítulo 5	
<b>5 Resultados e discussão .....</b>	<b>46</b>
5.1 Catalisadores heterogêneos de niobia .....	46
5.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	46
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	51
5.1.3 Difração de Raios X.....	53
5.1.4 BET .....	54
5.2 Transesterificação do óleo de babaçu .....	55
5.2.1 Transesterificação com aquecimento por condução térmica.....	55

5.2.2 Transesterificação com aquecimento por microondas .....	58
5.3 Terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas .....	58
5.3.1 Análises cromatográficas .....	59
5.3.1.1 Cromatografia em Camada Delgada .....	59
5.3.1.2 Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas .....	61
5.3.1.3 Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama.. .....	64
5.3.1.3.1 Avaliação do método GC-FID .....	66
5.3.2 Terc-butilação da glicerina por catálise ácida .....	72
5.3.2.1 Triagem das variáveis usando Planejamento Fatorial Fracionado na terc-butilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico .....	75
5.3.2.1.1 Fatorial Fracionado .....	76
5.3.2.1.2 Seletividade no Fatorial Fracionado .....	78
5.3.2.2 Otimização usando Planejamento Fatorial Completo na terc-butilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico .....	80
5.3.2.2.1 Fatorial Completo .....	80
5.3.2.2.2 Seletividade no Fatorial Completo .....	86
5.4 Adição dos éteres de glicerina em diesel.....	87

## Capítulo 6

<b>6 Conclusões .....</b>	<b>93</b>
<b>Referências .....</b>	<b>96</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Conversões da glicerina por diferentes reações químicas .....	7
Figura 2.2 – <i>Terc</i> -butilação da glicerina .....	9
Figura 2.3 – Emissões em diesel puro e aditivado com GTBE .....	16
Figura 2.4 – Aquecimento por condução térmica (a) versus microondas (b) .....	18
Figura 2.5 – Delineamento composto central rotacional .....	26
Figura 4.1 – Reator de microondas: (a) vista frontal, (b) vaso de reação .....	33
Figura 5.1 – Espectros de FTIR da niobia e alumina .....	47
Figura 5.2 – Ligações químicas na superfície da niobia .....	48
Figura 5.3 – Ligações químicas na superfície da alumina .....	48
Figura 5.4 – Espectro de FTIR do precursor polimérico de nióbio .....	48
Figura 5.5 – Espectros de FTIR da niobia sulfatada, niobia suportada em alumina e niobia suportada em alumina sulfatada .....	50
Figura 5.6 – Micrografias obtidas por MEV da Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Figura 5.7 – Difratoograma de raios-X da Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Figura 5.8 – Isotherma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56
Figura 5.9 – Conversão do óleo de babaçu utilizando catalisadores heterogêneos... ..	56
Figura 5.10 – Cromatograma do biodiesel obtido com Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
Figura 5.11 – Cromatografia em camada delgada dos produtos da reação de eterificação da glicerina, catalisada com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	59
Figura 5.12 – Cromatograma e espectros de massas do MTBG (a), DTBG (b) e TTBG (c) .....	62
Figura 5.13 – Proposta de fragmentação para MTBG (a), DTBG (b) e TTBG (c) .....	63
Figura 5.14 – Cromatograma da eterificação da glicerina com álcool <i>terc</i> -butílico e aquecimento por microondas .....	65
Figura 5.15 – Cromatogramas e curvas analíticas para o diisobutileno (a), MTBG (b) e glicerina (c) .....	68
Figura 5.16 – Influência dos catalisadores na <i>terc</i> -butilação da glicerina com aquecimento por microondas .....	73
Figura 5.17 – Estudo dos efeitos obtidos no fatorial fracionado 2 <sup>5-2</sup> :(a) Gráfico normal dos efeitos e (b) Gráfico de Pareto .....	77
Figura 5.18 – Gráfico de Pareto com os efeitos estimados .....	82
Figura 5.19 – Respostas previstas pelo modelo linear na conversão da glicerina ....	84
Figura 5.20 – Curvas de contorno descrita pela Equação (18) .....	85
Figura 5.21 – Efeitos dos fatores na seletividade .....	87
Figura 5.22 – Emissões de gases no diesel aditivado e não aditivado .....	90

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Eterificação da glicerina .....	10
Tabela 2.2 – Parâmetros de diesel aditivado com éteres de glicerina .....	15
Tabela 2.3 – Características físico-químicas da glicerina e terc-butanol .....	21
Tabela 2.4 – Sínteses orgânicas com aquecimento por microondas .....	23
Tabela 2.5 – Planejamento de experimentos em sínteses orgânicas .....	28
Tabela 4.1 – Especificações técnicas do reator de microondas .....	34
Tabela 4.2 – Planejamento fatorial fracionado $2^{5-2}$ .....	37
Tabela 4.3 – Planejamento fatorial completo $2^2$ .....	38
Tabela 4.4 – Método cromatográfico (GC-MS) .....	42
Tabela 4.5 – Método cromatográfico (GC-FID) .....	42
Tabela 4.6 – Otimização das condições cromatográficas (GC-FID).....	42
Tabela 5.1 – Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para os sólidos sulfatados .....	51
Tabela 5.2 – Propriedades texturais da $Nb_2O_5/Al_2O_3$ e alumina .....	54
Tabela 5.3 – Fator de retenção dos éteres de glicerina e glicerina na cromatoplaça	60
Tabela 5.4 – Compostos presentes após a conversão da glicerina e tempos de retenção .....	65
Tabela 5.5 – Curva analítica para o diisobutileno, MTBG e glicerina.....	67
Tabela 5.6 – Análise de variância para os dados da curva analítica .....	69
Tabela 5.7 – Valores de concentração obtidos na repetitividade para o diisobutileno, MTBG e glicerina .....	70
Tabela 5.8 – Valores de recuperação para o diisobutileno, MTBG e glicerina .....	71
Tabela 5.9 – Limite de detecção e quantificação para o diisobutileno, MTBG e glicerina.....	72
Tabela 5.10 – Influência dos catalisadores na terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas.....	72
Tabela 5.11 – Comparação da terc-butilação com aquecimento de microondas e térmico, catalisada com ácido sulfúrico .....	75
Tabela 5.12 – Resultados do fatorial fracionado $2^{5-2}$ .....	76
Tabela 5.13 – Seletividade no fatorial fracionado $2^{5-2}$ .....	79
Tabela 5.14 – Resultados do fatorial completo $2^2$ .....	81
Tabela 5.15 – Efeitos dos fatores na conversão da glicerina .....	81
Tabela 5.16 – Coeficientes de regressão na conversão da glicerina .....	83
Tabela 5.17 – Análise de variância do modelo na conversão da glicerina.....	83
Tabela 5.18 – Seletividade no fatorial completo $2^2$ .....	86
Tabela 5.19 – Comparação entre os parâmetros do diesel puro e do diesel aditivado com éteres de glicerina .....	88
Tabela 5.20 – Emissões de gases no diesel puro e aditivado .....	90

## Lista de Abreviaturas e Siglas

---

$\Delta G$  - Energia de ativação livre  
A - Fator de frequência  
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
AOAC - Association of Official Analytical Chemists  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
B5 - 5% de biodiesel aditivado ao diesel  
C - Catalisador  
CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração  
 $C_f$ : concentração fortificada  
 $C_i$ : concentração inicial  
 $C_m$ : concentração média obtida  
GC-FID - Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama  
GC-MS - Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas  
CNPE - Conselho Nacional de Política Energética  
DTBG - Di-terc-butilglicerois  
EP - Erro puro  
FA - Falta de ajuste  
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier  
G - Glicerina  
GL - Grau de liberdade  
GTBE - Éteres de glicerina terc-butílicos  
HC - Hidrocarboneto  
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry  
L - Modelo linear  
LD - Limite de detecção  
LQ - Limite de quantificação  
MP - Material particulado  
MQ - Média Quadrática  
MTBG - Mono-terc-butilglicerois  
nd - não determinado  
p - Probabilidade de significância do teste t  
PNPB - Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel  
Q - Modelo quadrático  
R - Regressão  
r - Resíduos  
 $R_f$  - Fator de retenção  
 $R_G$  - Conversão da glicerina  
RM - Razão molar glicerina:álcool  
 $S_{DI}$  - Seletividade para diisobutileno  
 $S_{DTBG}$  - Seletividades para di-éter  
 $S_{MTBG}$  - Seletividades para mono-éter  
 $S_{N2}$  - Substituição Nucleofílica Bimolecular  
SQ - Soma Quadrática  
 $S_{TTBG}$  - Seletividades para tri-éter  
T - Temperatura  
t - Tempo  
TBA - Álcool terc-butílico  
 $t_{cal}$  - Valor de influência no processo  
TsOH - Ácido p-toluenosulfônico  
TTBG - Tri-terc-butilglicerol  
 $\epsilon'$  - Constante dielétrica  
 $\epsilon''$  - Fator de dissipação





### 1 Introdução

Os problemas ambientais causados pelo uso excessivo de derivados do petróleo têm motivado vários países a adotarem as estratégias de política energética baseado em fontes de energia renováveis, tais como eólica, solar e biomassa, principalmente os biocombustíveis etanol e biodiesel.

Em Janeiro de 2009 o Governo Federal Brasileiro, através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel e da Lei nº 11.097/2005, estabeleceu a obrigatoriedade da adição de 2% (v/v) de biodiesel ao diesel em todo território nacional. Atualmente existem 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de quase 18 mil m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup>. Destas 67 plantas, 62 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido (ANP, 2011).

O biodiesel tem diversas vantagens econômicas, ambientais e sociais, entretanto a sua produção industrial gera como co-produto uma grande quantidade de glicerina bruta que apresenta um reduzido valor de comercialização. Essa glicerina pode ser aplicada como combustível (Johnson e Taconi, 2007), na compostagem (Brown, 2007), na digestão anaeróbia do glicerol (Holm-Nielsen *et al.*, 2008) e alimentos nutritivos para animais, como galinhas poedeiras (Lammers *et al.*, 2008a), avícolas (Cerrate *et al.*, 2006) e suínos (Lammers *et al.*, 2008b).

Entretanto, a sua aplicação *in natura*, como aditivo em combustível, não é tecnicamente viável, devido às suas propriedades higroscópicas e elevada polaridade. Além disso, em altas temperaturas, a glicerina pode produzir acroleína e também polimerizar, causando o entupimento dos motores (Nascimento *et al.*, 2001).

Entretanto, a glicerina pode ser convertida em compostos oxigenados, tais como éteres (Melero *et al.*, 2008), acetais (Mota, 2009a) e ésteres de glicerina (Balaraju *et al.*, 2010), que podem ser utilizados como aditivos aos combustíveis derivados do petróleo, melhorando suas propriedades de combustão e reduzindo seu impacto ambiental. Contudo, esses processos de conversão da glicerina são realizados com aquecimento por condução térmica em tempos de reação prolongadas, de até sete horas (Karinen e Krause, 2003).

Estudos revelam que o uso de irradiação por microondas afeta consideravelmente a cinética de certas reações químicas, influenciando no rendimento do processo (Nüchter *et al.*, 2004), como também na seletividade de um determinado produto (De La Hoz *et al.*, 2005). As acelerações reacionais são decorrentes de efeitos térmicos, específicos e não-térmicos, devido à interação entre a matéria e onda eletromagnética durante o curso da reação, geralmente unimolecular e bimolecular (Perreux e Loupy, 2001).

Neste contexto, o presente trabalho realizou um estudo do processo de obtenção de éteres de terc-butila de glicerina com aquecimento por microondas, fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, e catalisado com ácido sulfúrico. A presença das substâncias polares, glicerina e terc-butanol, e do catalisador homogêneo ácido, proporciona uma única fase líquida homogênea descartando-se o uso de solventes e agitação no sistema de reação. Além de uma redução da energia de ativação total da reação química, regra geral para todo catalisador químico (Figueiredo e Ribeiro, 1989). Foram preparados sólidos a base de niobia para serem testados na transesterificação do óleo de babaçu e eterificação da glicerina. Utilizou-se também técnicas quimiométricas para a otimização do sistema de reação investigado no sentido de obter maiores rendimentos e melhor seletividade na obtenção de éteres de glicerina, com o objetivo de aplicá-los como aditivos em diesel.

---

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2 Fundamentação teórica

Este capítulo limita-se ao estudo do estado da arte dos processos de obtenção dos éteres de glicerina, da influência das microondas em sínteses orgânicas e por fim, do uso de planejamentos experimentais na otimização de tais processos químicos.

Dados da ANP, estimam que as usinas brasileiras atualmente disponibilizam no mercado interno um volume de quase 2 mil  $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$  de glicerina bruta (ANP, 2011). A produção de biodiesel nessas usinas é realizada principalmente por processos convencionais usando catalisadores homogêneos alcalinos (Pinto *et al.*, 2005) e aquecimento por condução térmica, gerando como co-produto uma glicerina que necessita de tratamento prévio para sua conversão em derivados oxigenados. Sistemas catalíticos homogêneos ácidos apresentam inconvenientes, como dificuldade de remoção do catalisador, baixa conversão e possibilidade de corrosão do reator (Mahajan *et al.* 2007).

Uma alternativa à rota catalítica homogênea é a aplicação de catalisadores heterogêneos, pois estes não conduzem à saponificação dos triacilgliceróis e podem ser removidos facilmente (Di Serio *et al.* 2006; Faria *et al.*, 2009). Além do mais, o uso de sólidos catalíticos ácidos oferece uma alternativa para minimizar os efeitos negativos nos processos de conversão da glicerina bruta, podendo inclusive realizar a esterificação da glicerina *in situ*, ou seja, sem a necessidade de separação de glicerina. Entretanto, alguns problemas podem ser considerados como a esterificação e a polimerização das olefinas (Goodwin Jr. *et al.*, 2005).

A aplicação de microondas como fonte de energia não-convencional em reações químicas, como a transesterificação e esterificação, permite uma alta velocidade de aquecimento em tempo de

reação baixo devido à interação direta da energia com a matéria, durante o processo.

## 2.1 Éteres de glicerina

O propano-1,2,3-triol ( $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ), mais conhecido por glicerol ou glicerina, é um triol, ou seja, um álcool com três hidroxilas ligadas a uma molécula orgânica. É uma substância líquida viscosa, incolor e miscível com água e com etanol, que pode ser obtida a partir de diferentes tipos de óleos e gorduras (Pagliaro e Rossi, 2008).

Em geral, o termo glicerol se aplica somente ao componente químico puro propano-1,2,3-triol e o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo no mínimo 95% de glicerol (Mota *et al.*, 2009b).

A glicerina purificada ou tratada tem várias aplicações em diferentes setores da indústria, como cosmética, alimentícia e farmacêutica (Pagliaro e Rossi, 2008).

A expressão glicerina bruta, também conhecida no Brasil como glicerina loira, refere-se ao co-produto obtido na produção do biodiesel, a partir da transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais (Schuchardt *et al.*, 1998) ou óleos residuais (Costa Neto *et al.*, 2000).

Uma série de processos de conversão catalítica da glicerina, para obtenção de seus derivados com potenciais aditivos de combustíveis, vem sendo explorados por pesquisadores de todo o mundo (Melero *et al.*, 2008; Mota, 2009a; Tang *et al.*, 2009; Balaraju *et al.*, 2010). Dentre eles podem-se citar os processos de eterificação, acetalização, acetilação e fermentação da glicerina, conforme a Figura 2.1.

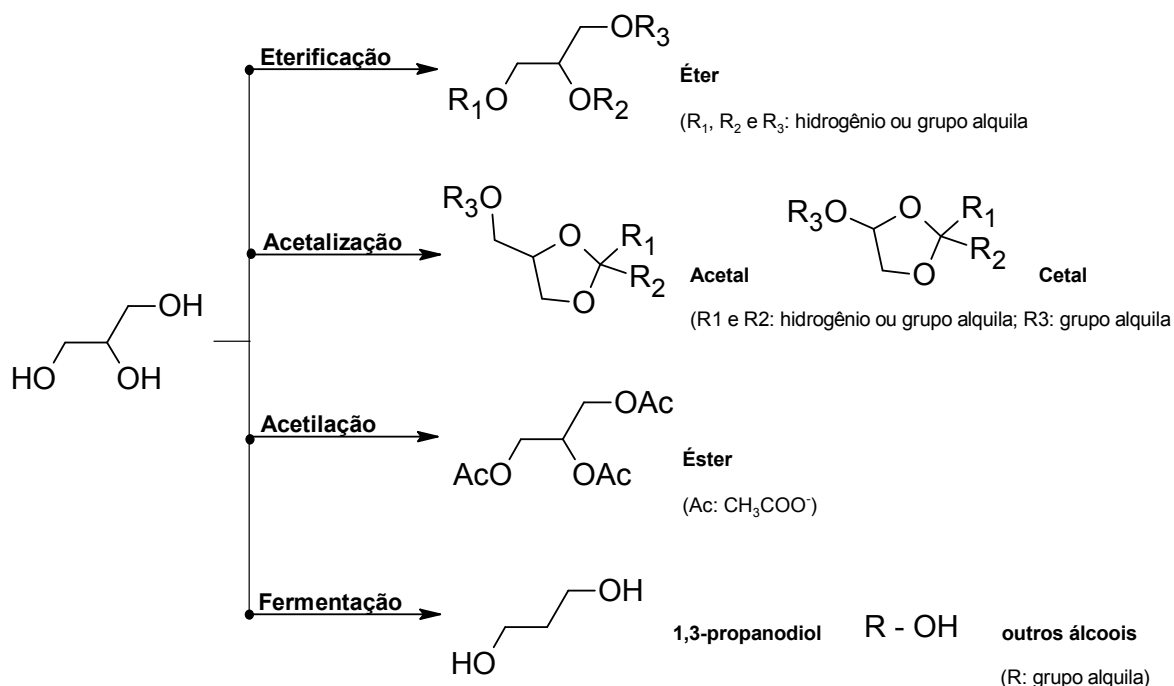
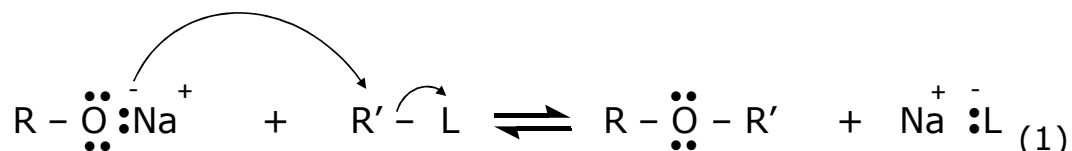


Figura 2.1 – Conversões da glicerina por diferentes reações químicas

Alquil éteres de glicerina podem ser formados pela síntese de Williamson (Doelling, 1941; Queste *et al.*, 2006), que envolve íons alcóxidos e haleto de alquila, via reação de substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), conforme a Equação (1) (Solomons e Fryhle, 2001).



Outra forma adequada para obter éteres é pela reação de eterificação (Kesber *et al.*, 2009) com um álcool ou olefina, na presença de um catalisador ácido.

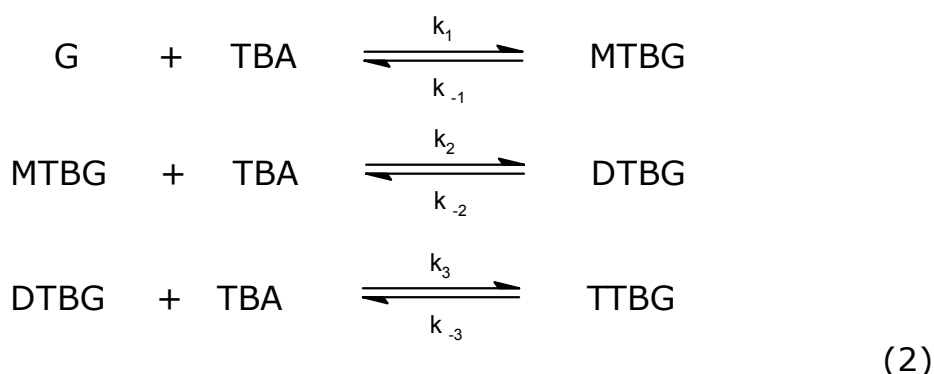
Os éteres de glicerina possuem na sua estrutura três carbonos originados da glicerina ligados ao oxigênio e aos radicais R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> que podem ser hidrogênio ou um grupo alquila C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, sendo comumente R<sub>1</sub> e R<sub>3</sub> grupos alquílicos terciários C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> (Kesling *et al.*, 1994).

O processo de eterificação da glicerina utilizando o álcool terc-butílico, conhecido como terc-butilação (Klepáčová *et al.*, 2006) consiste em um conjunto complexo de reações consecutivas

reversíveis, catalisadas por ácido, com a formação de mono-terc-butilgliceróis (MTBG), di-terc-butilgliceróis (DTBG) e tri-terc-butilglicerol (TTBG).

O modelo cinético simplificado do processo de eterificação da glicerina utilizando o isobuteno (processo conhecido como isobutilação) na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos foi estudado pelos pesquisadores Behr e Obendorf (2001 e 2002).

Por analogia, a eterificação da glicerina utilizando o álcool terc-butílico, apresentará a seguinte sequência: a glicerina (G) reage com o álcool terc-butílico (TBA) formando MTBG como produto, que por sua vez reage com o excesso de álcool obtendo o DTBG, e finalmente, o di-éter reage com o álcool excedente até a formação do TTBG, conforme Equação (2):



Assim, dependendo do grau de eterificação, é possível formar até cinco isômeros de éter: dois éteres mono-substituídos, os MTBG (*3-terc-butoxi-1,2-propanodiol* e *2-terc-butoxi-1,3-propanodiol*), dois éteres di-substituídos, os DTBG (*2,3-di-terc-butoxi-1-propanol* e *1,3-di-terc-butoxy-2-propanol*) e um éter tri-substituído, o TTBG (*propano 1,2,3-tri-terc-butoxi*), conhecidos como éteres de glicerina terc-butílicos, do inglês *glycerol tert-butyl ethers* (GTBE), conforme ilustra a Figura 2.2 (Kesling, 1994; Karas *et al.*, 1994; Hunt, 1998).

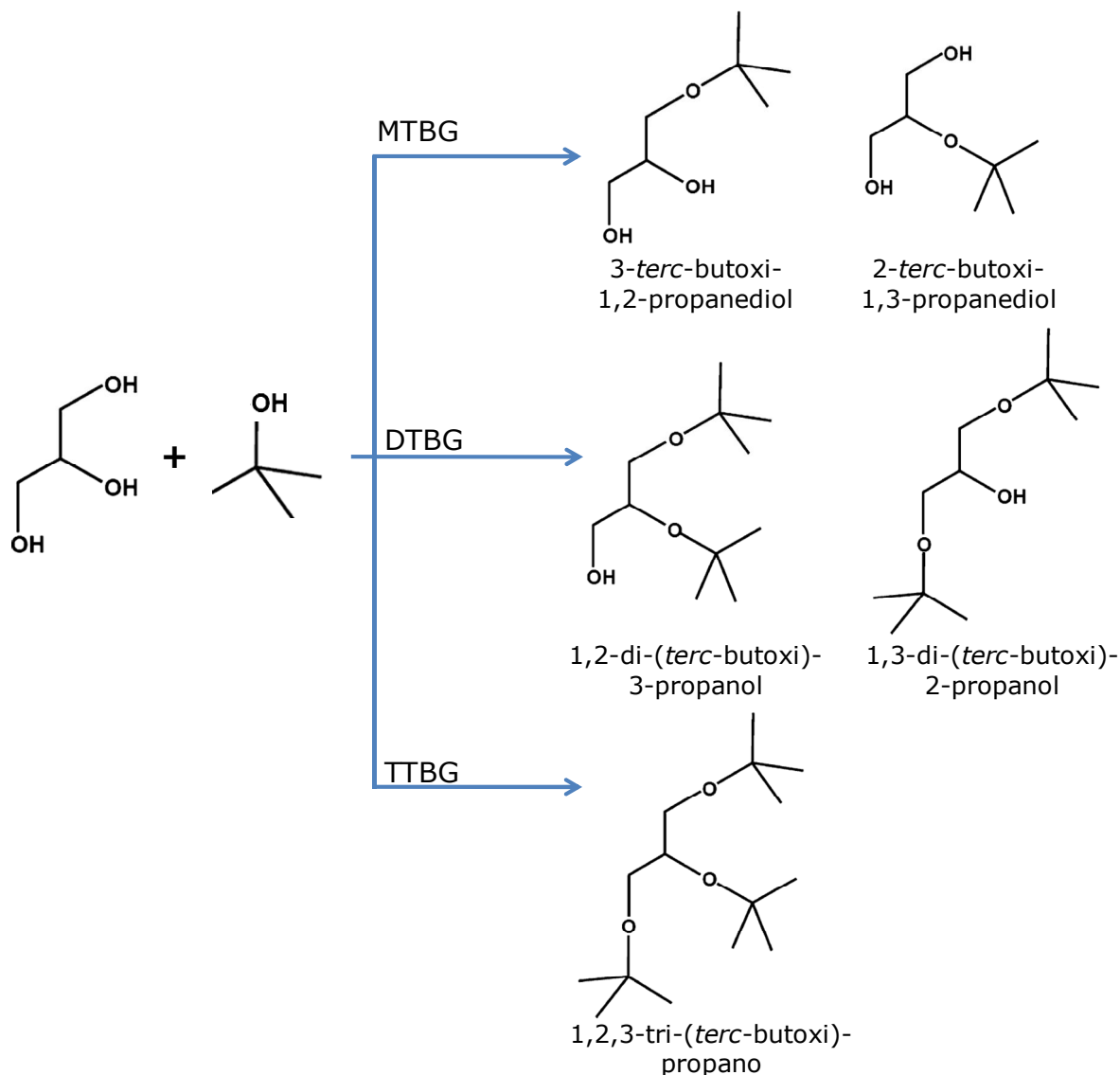


Figura 2.2 – *Terc*-butilação da glicerina

Na tentativa de melhorar o rendimento da reação, em éteres de glicerina, vários pesquisadores estudaram as condições ideais para uma melhor seletividade desses produtos.

A Tabela 2.1 apresenta as condições de reação de eterificação da glicerina utilizando vários agentes eterificantes estudados por diversos pesquisadores, como a razão molar glicerina:eterificante, a temperatura, o tempo e o catalisador.



Tabela 2.1 – Eterificação da glicerina

REFERÊNCIA	CONDIÇÕES DE REAÇÃO				
	G	RM	T (°C)	t (h)	C
Noureddini <i>et al.</i> , 1998	Pré-tratada	1:3 (isobutileno)	80	2	Amberlyst 15
Klepáčová <i>et al.</i> , 2003	Pura	1:4 (terc-butanol)	90	3	Amberlyst 15
Karinen e Krause, 2003	Pura	1:3 (isobutileno)	80	7	Amberlyst 35
Arredondo <i>et al.</i> , 2007	Pura	1:2 (metanol)	150	4	Amberlyst 15
Melero <i>et al.</i> , 2008	Pura	1:4 (isobutileno)	75	4	Sílicas sulfônicas
Mota <i>et al.</i> , 2009c	Pura	1:3 (benzanol)	110	2	Amberlyst 35 e Zeólita $\beta$
Pariente <i>et al.</i> , 2009	Pura	1:9 (etanol)	160 200	6	Amberlyst 15, Zeolitas e Silica

G: glicerina, RM: razão molar, T: temperatura, t: tempo, C: catalisador

Noureddini e pesquisadores (1998) avaliaram as impurezas contidas na glicerina bruta que influenciariam na reação de eterificação. Eles sugeriram que a presença de metanol e da água residual na transesterificação do óleo pode consumir o agente eterificante, o isobutileno, por exemplo, para formar o éter metil terc-butílico (MTBE) e o álcool terc-butílico (TBA), respectivamente. E que a presença de hidróxido de sódio desativa o catalisador e reduz o rendimento da reação. A partir dessas observações, concluíram que a glicerina bruta pode resultar em composições de produtos incompatíveis e conversões baixas. Assim, para minimizar tais efeitos, os pesquisadores neutralizaram a glicerina bruta com Amberlyst-15, para evitar a formação de sais de sódio. A reação de eterificação da glicerina bruta pré-tratada com Amberlyst-15 teve o mesmo comportamento utilizando a glicerina pura.

Segundo Karinen e Krause (2003), os GTBE são obtidos a partir da razão molar glicerina:eterificante 1:3, mas a formação do TTBG em

quantidades significativas inicia-se a partir da razão 1:4. Entretanto, nestas condições foram detectados produtos secundários da oligomerização do isobuteno, que relativamente acontece na maioria dos casos nos primeiros momentos da reação tendendo a aumentar sua concentração a partir de 80 °C. Esse fato pode ser justificado pelas energias de ativação da reação oligomerização superiores aos da eterificação.

### 2.1.1 Catálise homogênea na obtenção de éteres de glicerina

Uma das primeiras patentes depositadas neste segmento pertence aos pesquisadores Theodore e Edlund (1934), na qual se descreviam a formação de éter de glicerina e isobutileno, sob catálise homogênea com o ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é considerado o produto químico mais utilizado na indústria química, destacando-se na fabricação de fertilizantes e na área de catálise. É um ácido diprótico, com uma ionização em duas etapas. Embora esse ácido seja classificado como forte, apenas o primeiro hidrogênio é completamente ionizado, portanto, suas soluções aquosas contêm uma mistura de  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  (Brown *et al.*, 2005). A acidez do ácido sulfúrico é gerada pelas cargas positivas ( $\text{H}^+$ ) classificada como ácido de Bronsted (Solomons e Fryhle, 2001).

Outro catalisador homogêneo bastante utilizado nesses processos de conversão da glicerina é o ácido p-toluenosulfônico ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), TsOH, por ser um forte ácido orgânico (Klepáčová *et al.*, 2007).

Na presença de catalisadores ácidos homogêneos, como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e TsOH, a reação de eterificação da glicerina ocorre mais rápido em comparação com catalisadores heterogêneos, pois a glicerina ajuda na dissociação de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , que aumenta a taxa de ativação do isobutileno (Klepáčová *et al.*, 2007). Os pesquisadores observaram que

a concentração de DTBG foi considerável. Contudo, esses catalisadores são difíceis de serem separados da mistura reacional e geram problemas de corrosão e ambientais.

### 2.1.2 Catálise heterogênea na obtenção de éteres de glicerina

Klepáčová e colaboradores (2003 e 2006) avaliaram vários catalisadores heterogêneos na eterificação da glicerina com isobuteno: resinas de troca iônica do tipo Amberlyst e zeólitas beta, mostrando que as resinas foram os catalisadores mais ativos em função da acidez e porosidade. As formas macrorreticulares da Amberlyst 15 e 35 se mostraram mais ativas, devido à estrutura altamente reticulada e a presença de poros, que são suficientemente grandes para formação do volumoso terc-butil éter de glicerina. As resinas, Amberlyst 31 e 119, possuem microporos e baixo grau de reticulação, o que ocasiona um aumento do diâmetro dos poros durante a reação devido à formação dos produtos de reação na parte interna da resina.

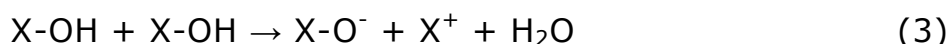
Sólidos catalíticos à base de óxido de alumínio (alumina) e óxido de nióbio (niobia) têm sido estudados e empregados como fase ativa, promotores e suportes em sistemas reacionais (Hernández e González, 2002; Ziolk, 2003).

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) constitui uma classe de materiais de extrema importância em inúmeras reações catalíticas. Apresentando-se sob diferentes graus de hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais (Knozinger e Ratnasamy, 1978). Quando calcinada, a alumina pode apresentar sete fases cristalográficas distintas, entretanto sua aplicação é limitada basicamente às fases  $\alpha$  e  $\gamma$  de estrutura romboédrica e hexagonal, respectivamente.

O pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresenta um considerável polimorfismo. As principais formas cristalinas de niobia são hexagonal

TT, ortorrômbica T ou  $\gamma$ , monoclinico M ou  $\beta$  e monoclinico H ou  $\alpha$  (Nowak and Ziolek, 1999; Braga *et al.*, 2008).

No entendimento da acidez em sólidos, a visão protônica de Brønsted-Lowry e a eletrônica de Lewis respondem por sistemas distintos. A acidez de Brønsted é associada à concepção "protônica" e o grupo doador de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um próton ( $H^+$ ) ligado a um átomo de oxigênio em superfícies de óxidos, conhecido como sítios ácidos de Brønsted ou BAS (*Brønsted acid site*). Nestes materiais os grupos básicos são os íons oxigenados ( $O^-$ ) resultantes da dissociação do próton ou gerados por desidratação de duas hidroxilas terminais:



Para Lewis a acidez está associada aos sistemas "não-próticos" resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais d vazios, capazes de receber par de elétrons (Moreno e Rajagopal, 2009). De maneira geral, estabelece-se que as propriedades ácidas de um óxido misto ocorrem pela presença de grupos hidroxilas, acidez de Brønsted, e cátions de metais expostos, acidez de Lewis (Ward, 1981).

A alumina apresenta apenas sítios ácidos de Lewis. A niobia hidratada apresenta dois tipos de sítios em sua superfície, os sítios ácidos de Lewis que aumentam à medida que se eleva a temperatura de pré-tratamento a partir de 500 °C e os sítios ácidos de Brønsted mais abundantes a 100 °C (Aranda *et al.*, 1993). Depositando-se niobia sobre a superfície da alumina, é possível conferir-lhe acidez de Brønsted. A ancoragem ou deposição superficial de compostos com propriedades ácidas, como metais, óxidos metálicos ou heteropoliácidos, é uma alternativa eficiente para aumentar a acidez de catalisadores sólidos (Moreno e Rajagopal, 2009).

Atualmente tem aumentado o número de pesquisas com incorporação de metais na superfície de óxidos, como da niobia e alumina, melhorando a sua seletividade em diversas reações

(Eleutário *et al.*, 1998; Cantão *et al.*, 2010). Valois *et al.* (2010) observaram a excelente seletividade do catalisador de alumina impregnada com óxido de cério na eterificação do glicerol com álcool terc-butílico.

Outra metodologia inovadora se refere à proposta dos pesquisadores Di Serio *et al.* (2010), na qual os GTBE foram extraídos utilizando o biodiesel como agente de extração, obtendo como produto final uma mistura biodiesel/GTBE. Esse novo processo é baseado na presença de uma coluna de extração, utilizando como solvente uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos. Para tanto, foi necessário remover os componentes de hidrocarbonetos a partir dos produtos de reação, antes da extração do biodiesel. Foi conduzida em uma unidade *flash*, que opera a 73 °C e 0,1 bar e em seguida, para outra unidade de separação, a 25 °C e 1 bar, para recuperar os hidrocarbonetos C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> na fase líquida. A mistura biodiesel/GTBE obtida apresentou 7,5% dos GTBE, imprópria para ser usada diretamente como aditivo, pois o teor de glicerol seria superior a especificação (0,020 %) exigida pela norma europeia EN 14214. Mas o problema foi solucionado através da lavagem do produto obtido com água. Os autores consideram o novo processo mais simples do que os demais propostos na literatura e que a mistura obtida biodiesel/GTBE pode ser usada diretamente como aditivo para o diesel.

### 2.1.3 Aplicação de éteres de glicerina como aditivo

A mistura desses éteres de glicerina obtidos nas reações de eterificação apresenta características de baixa polaridade e viscosidade e, por conseguinte, de maior volatilidade (Mota *et al.*, 2009b). Os GTBE são considerados excelentes aditivos e oferecem um potencial considerável para o diesel e biodiesel. Mas segundo os pesquisadores Kesling (1994), Karas *et al.* (1994) e Hunt (1998), a preferência pela

produção máxima em DTBG's e TTBG é devido às suas excelentes propriedades aditivas.

Os pesquisadores Kesling (1994) e Hunt (1998) observaram que a incorporação da mistura de GTBE no diesel, contendo 30-40% de compostos aromáticos e 400 ppm de enxofre, proporciona uma redução significativa das emissões de material particulado, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e aldeídos. Além do mais, eles confirmam que os GTBE proporcionam um aumento da cetanagem no diesel. A Tabela 2.2 demonstra algumas propriedades físico-químicas do diesel puro e aditivado com 5% (v/v) de GTBE, composição de MTBG:DTBG:TTBG 70:10:20 (Kesling, 1994) e 24:62:14 (Hunt, 1998).

Tabela 2.2 – Parâmetros de diesel aditivado com éteres de glicerina

<b>PARÂMETROS</b>	<b>DIESEL</b>	<b>DIESEL ADITIVADO</b>
Solubilidade dos éteres <sup>1</sup>	Infinita	-
Ponto de Fulgor <sup>1</sup>	76,6 °C	52,2 °C
Número de cetano <sup>1</sup>	43	44
Massa específica, 16 °C <sup>2</sup>	85,01 kg.m <sup>-3</sup>	841,9 kg.m <sup>-3</sup> ,
Viscosidade <sup>2</sup>	4,5 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2,5 mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>

Fonte: <sup>1</sup> Kesling (1994)

<sup>2</sup> Hunt (1998)

Dos parâmetros acima, considera-se a solubilidade uma condição primária para aplicações em combustíveis, pois nem todos os compostos oxigenados, altamente polares, possuem uma boa solubilidade no diesel. Mas segundo Kesling (1994) a mistura de GTBE tem solubilidade infinita no diesel, como também em biodiesel metílico de soja. O ponto de fulgor do diesel aditivado apresentou um resultado aceitável e poderá ser conduzido em sistemas de transportes. Alguns aditivos oxigenados reduzem o número de cetano do óleo diesel, no entanto, não foi observado esse comportamento para a mistura de 5% de GTBE.

Karas *et al.* (1994) realizaram um estudo sobre emissões de gases poluentes em motor a diesel. A adição de 5% (m/m) de GTBE ao diesel (0,25% de enxofre, 43% de aromáticos e número de cetano 39)

resultou em reduções consideráveis nas emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC), em  $\text{g.bhp-hr}^{-1}$  (*grams per brake horsepower-hour*).

Além disso, os éteres proporcionaram redução do material particulado (MP), acompanhada por aumento de emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), conforme a Figura 2.3.

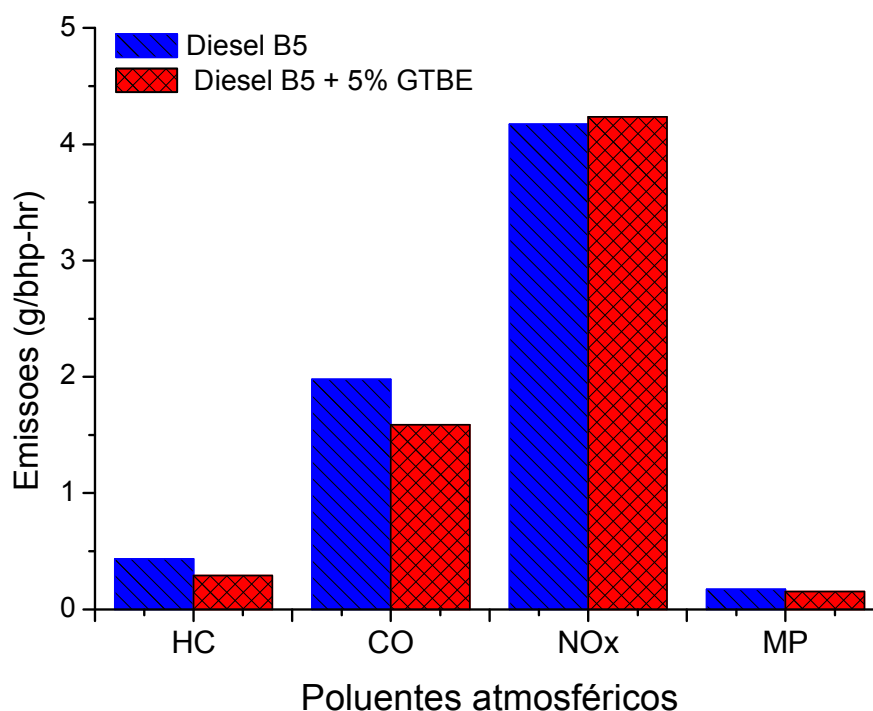


Figura 2.3 – Emissões em diesel puro e aditivado com GTBE  
Fonte: Karas *et al.*, 1994

As reações de esterificação da glicerina apresentadas no decorrer do presente capítulo, demonstram como inconveniente a velocidade de reação, considerando que o tempo de reação pode atingir 7 horas. Entretanto, existe na literatura vários métodos promissores para acelerar essas reações químicas, como o uso de microondas (Nascimento *et al.*, 2009), novos catalisadores heterogêneos ácidos (Melero *et al.*, 2008) e ultra-som (Coelho *et al.*, 2002).

## 2.2 Irradiação por microondas

Microondas consistem em radiações eletromagnéticas não-ionizantes, com frequência de 300 a 300.000 MHz e comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (Kingston e Haswell, 1997), formada por componentes elétrico e magnético.

As energias de microondas, correspondentes à frequência de 2450 MHz (0,0016 eV), não são capazes de provocar rupturas em ligações químicas moleculares. Portanto, é evidente que fenômenos de ativação molecular provavelmente não ocorrerão via irradiação por microondas, como em processos fotoquímicos, mas são capazes de interagir com moléculas polares ou íons que oscilam sob o efeito do campo elétrico ou magnético (Kappe *et al.*, 2009).

Substâncias químicas específicas absorvem energia de microondas por dois mecanismos, que podem atuar simultaneamente. Um dos mecanismos é a **rotação de dipolo**, que se refere ao alinhamento de moléculas com momentos de dipolos, permanentes ou induzidos, devido ao campo elétrico aplicado. Ao ser removido o campo, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia absorvida é dissipada na forma de calor. Este mecanismo depende da temperatura e viscosidade da amostra. Outro mecanismo é por **condução iônica**, onde o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. A condução iônica depende da mobilidade, carga e concentração do íon (Sanseverino, 2002; Mutyala *et al.*, 2010).

De fato, o efeito que as microondas ocasionam é baseado na polarização das moléculas e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações. O atrito entre as cargas em movimento e as moléculas resulta na liberação de energia na forma de calor, com conseqüente aumento da temperatura do sistema. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico (Fortuny *et al.*, 2008). Portanto, a vantagem do uso de microondas é baseada no eficiente



aquecimento de matérias por esse efeito, que depende da habilidade de um material específico absorver energia de microondas e convertê-lo em calor. Em contrapartida, Bogdal *et al.* (2006) explicam que o aquecimento por microondas é muito rápido, o que dificulta as medidas de temperatura no meio reacional.

Tradicionalmente, sínteses orgânicas são processadas com aquecimento por condução, que é considerado um método lento e ineficiente, dependendo da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (Figura 2.4a). Em contrapartida, quando se aplica o aquecimento por microondas, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até a superfície do mesmo (Figura 2.4b). Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (Kappe *et al.*, 2009).

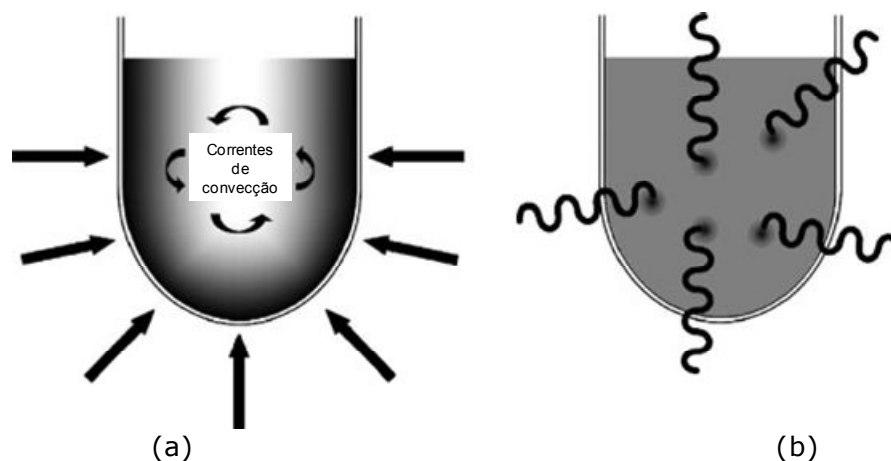


Figura 2.4 - Aquecimento por condução térmica (a) versus microondas (b)  
Fonte: Kappe *et al.*, 2009

As vantagens do uso de energia de microondas sobre o aquecimento convencional, segundo os pesquisadores Mingos e Baghurst (1991), Kingston e Haswell (1997), Lindstrom (2001), Sanseverino (2002), e Zhang *et al.* (2003), em geral, compreendem:

- compostos que absorvam microondas proporcionam um aumento na taxa de aquecimento, comparado ao aquecimento por condução;
- o uso de materiais transparentes às microondas nos reatores proporciona uma absorção da energia apenas pelos reagentes/solventes ou até seletivamente por apenas um dos constituintes;
- a energia é transferida diretamente para a amostra não havendo contato físico com a fonte de aquecimento;
- maiores rendimentos, maior seletividade e menor decomposição térmica em sistemas homogêneos ou heterogêneos.

Em caso de misturas, o aquecimento preferencial de substância química específica pode resultar em regiões cuja temperatura é superior à temperatura média da amostra (Berlan, 1995). Acredita-se que esta forma típica de aquecimento seja responsável por uma série de efeitos, como o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos (De la Hoz *et al.*, 2005), maiores velocidades reacionais em certas sínteses (Sanseverino, 2002) e o aumento da regioselectividade em reações orgânicas (Loupy *et al.*, 2001). Estes efeitos podem ser racionalizados através de três diferentes propostas (Kappe, 2004; De Souza, 2009; De Souza e Miranda, 2011):

- **Efeitos térmicos:** o aquecimento é promovido através dos mecanismos de polarização dipolar e condução iônica. Ambos os efeitos são frutos do alinhamento de dipolos e cargas, respectivamente, de acordo com a oscilação do campo magnético. Este processo leva a um aumento de choque entre as moléculas e conseqüentemente à produção de calor. A diminuição dos tempos de reação em temperaturas elevadas pode ser evidenciada pela aplicação da lei de Arrhenius, segundo:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

sendo,  $k$  a constante da velocidade da reação;  $A$  o fator pré-exponencial;  $E_a$  a energia de ativação;  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura termodinâmica em graus Kelvin.

- **Efeitos específicos de microondas:** efeitos térmicos que não podem ser reproduzidos pelo aquecimento por condução térmica. Neste contexto, encontram-se o super aquecimento de solventes à pressão atmosférica, aquecimento seletivo de reagentes e formação de *hot spots*, ou seja, pontos isolados de alta temperatura no meio reacional.

- **Efeitos não-térmicos de microondas:** correspondem a todos aqueles efeitos que não podem ser explicados como térmicos ou específicos de microondas. A racionalização destes efeitos não-térmicos é feita basicamente através de duas abordagens, a partir da equação de Arrhenius. A primeira se deve ao aumento do fator pré-exponencial  $A$  (Lindstrom *et al.*, 2001) e se baseia no aumento da probabilidade de choques intermoleculares devido às sucessivas mudanças de orientação das moléculas polares. A segunda se deve à diminuição da energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , de ativação do estado de transição (Berlan *et al.*, 1991), onde mecanismos polares com formação de espécies carregadas no estado de transição deverão ser favorecidas pela irradiação de microondas, devido à interação com o campo elétrico gerado.

Dependendo do tipo de efeito a ser estudado, a escolha do solvente, recipiente de reação, tipo de irradiação, agitação e leitura de temperatura se tornam fundamentais para o real entendimento do efeito que rege determinado fenômeno (De Souza, 2009).

Ainda há muito que ser discutido no que se refere aos efeitos de microondas, sejam eles térmicos ou não-térmicos. Por exemplo, os pesquisadores Schmink *et al.* (2009) acompanharam em tempo real os efeitos da irradiação de microondas sobre moléculas polares através da utilização da técnica espectroscópica de Raman *in situ* e diferente de outros pesquisadores mostraram que nas condições experimentais estudadas não foi possível evidenciar a presença de nenhum tipo de efeito de microondas. Ainda neste estudo, os autores mostraram que sob as condições estudadas a temperatura reacional é uniforme, não sendo encontrados regiões de *hot spots*.

A absorção de microondas depende da constante dielétrica,  $\epsilon'$ , que é a capacidade de uma molécula ser polarizada por radiação eletromagnética ou habilidade da amostra em obstruir a passagem da radiação e da perda dielétrica,  $\epsilon''$ , definido como a eficiência de conversão da energia de microondas em calor (Kappe *et al.*, 2009).

Quando a energia de microondas penetra em uma amostra, ela é absorvida a uma velocidade dependente da frequência da radiação, temperatura e fator de dissipação ( $\tan \delta$ ). O fator de dissipação está relacionado com a habilidade do material em absorver energia de microondas, convertendo-a em calor. Matematicamente, esse fator consiste na razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica da substância, de acordo com (Kingston e Haswell, 1997):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (5)$$

A magnitude do aquecimento por microondas é distinta para diferentes solventes, pois a polarização dielétrica de cada um depende primeiramente da habilidade dos dipolos se reorientarem com o campo elétrico aplicado. A Tabela 2.3 apresenta as características intrínsecas do álcool terc-butílico e glicerina, utilizados no presente trabalho.

Tabela 2.3 – Características físico-química da glicerina e terc-butanol

<b>PARÂMETROS</b>	<b>TERC-BUTANOL</b>	<b>GLICERINA</b>
Ponto de ebulição	82,2 °C <sup>1</sup>	290 °C <sup>2</sup>
Pressão de vapor, 50 °C	3,97 X 10 <sup>6</sup> Pa <sup>1</sup>	0,33 Pa <sup>2</sup>
Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), 50 °C	10,9 <sup>1</sup>	42,48 <sup>2</sup>
Fator de dissipação ( $\tan \delta$ )	<0,5 <sup>1</sup>	-
Viscosidade cinemática, 20 °C	3,35 mPa.s <sup>-1</sup> <sup>1</sup>	1.499 mPa.s <sup>-1</sup> <sup>3</sup>
Momento de dipolo	1,7 D <sup>1</sup>	-0,81 D ( $\mu_A$ ) <sup>4</sup> 0,30 D ( $\mu_B$ ) <sup>4</sup> 1,25 D ( $\mu_C$ ) <sup>4</sup>

Fonte: <sup>1</sup> Park *et al.* (2009) <sup>3</sup> Knothe *et al.* (2005)  
<sup>2</sup> Bakhrou *et al.* (2010) <sup>4</sup> Ilyushin *et al.* (2008)

Assim, considera-se que o terc-butanol e glicerina apresentam características apropriadas para irradiação de microondas,

principalmente devido à elevada constante dielétrica e polaridade, em virtude das hidroxilas (Park *et al.*, 2009; Bakhrou *et al.*, 2010).

### 2.2.1 Microondas em sínteses orgânicas

Os primeiros relatos de reações orgânicas conduzidas em forno de microondas doméstico surgiram em 1986 (Gedye *et al.*, 1986; Guigere *et al.*, 1986). Nesta época, a presença das microondas já demonstrava uma notável redução no tempo de reação, apesar de algumas ineficiências no sistema, como a ausência do controle da pressão (Sanseverino, 2002).

Algumas sínteses orgânicas envolvendo sistemas catalíticos podem ser aceleradas quando submetidas à irradiação por microondas. A alteração na velocidade das reações pode ser provocada pelos efeitos térmicos e específicos geralmente associados à interação das microondas com a matéria a nível molecular.

Quanto ao mecanismo de ação das microondas para acelerar reações químicas heterogêneas, existem dúvidas se o "efeito microondas" resulta da interação do campo eletromagnético com a matéria a nível molecular, que poderia promover a transferência de elétrons do catalisador e iniciar reações químicas (efeito não-térmico), ou se é um fenômeno baseado nas diferenças principais dos mecanismos de aquecimento (efeito térmico) (Fortuny *et al.*, 2008).

A tecnologia de irradiação de microondas está se destacando cada vez mais na química orgânica como uma metodologia alternativa eficaz ao aquecimento por condução térmica, evidenciada pelo grande número de publicações. A Tabela 2.4 apresenta estudos voltados à influência das microondas em algumas sínteses orgânicas.

Tabela 2.4 – Sínteses orgânicas com aquecimento por microondas

REFERÊNCIA	TIPO	CONDIÇÕES DE REAÇÃO				
		P(W)	RM	T(°C)	t(seg)	C
Loupy, <i>et al.</i> (1994)	Saponificação de ésteres	250	-	240	120	KOH
Loupy, <i>et al.</i> (1998)	Isomerização do eugenol	45	-	192	1080	t-BuOK
Azcan e Danisman (2007)	Transesterificação óleo de algodão	-	1:6 (metanol)	60	420	KOH
Nascimento <i>et al.</i> (2009)	Transesterificação óleo de babaçu	255	1:8,59 (metanol)	60	70	KOH
Ribeiro (2009)	Acetilação da glicerina	477	1:1,5 (propanona)	72	3600	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Silva <i>et al.</i> (2010)	Benzilação da glicerina	10	1:3,56 (benzanol)	110	4500	TsOH

P: potência, RM: razão molar, T: temperatura, t: tempo, C: catalisador

O uso das microondas na produção de biodiesel vem crescendo consideravelmente em resumos, artigos e patentes, com o objetivo de acelerar a cinética da reação e/ou promover maior pureza no produto final (Azcan e Danisman, 2008).

A influência de microondas em processos de conversão da glicerina foi analisada pelo pesquisador Ribeiro (2009). Neste estudo, ficou evidenciado que as reações da glicerina com acetona, carbonato de dietila em meio básico, ácido acético e sulfato de dietila fornecendo acetais, carbonato, ésteres e éteres podem ser utilizadas como novas metodologias sintéticas com o uso de microondas.

Silva *et al.* (2010) investigaram a influência das microondas na conversão da glicerina em éteres de glicerol usando o álcool benzílico e constataram que a variação da potência das microondas foi a variável que apresentou a conversão mais significativa dentre todas as variáveis estudadas.

## 2.3 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos de natureza multivariada, dentre elas o planejamento e a otimização de experimentos (Massart *et al.*, 1998).

Toda reação química compreende uma série de fatores, que podem ou não influenciar significativamente no rendimento reacional. Durante muito tempo difundiu-se o método de Análise Univariada (Barros Neto *et al.*, 2007; Brandão *et al.*, 2007), que consiste na análise isolada de cada variável, numa perspectiva descritiva. No entanto, ele por si só é insuficiente para detectar os efeitos das interações entre elas, tornando as condições limitadas a uma única região. Uma alternativa é a Análise Multivariada (Rodrigues e Iemma, 2005; Melero *et al.*, 2008), que através de um planejamento fatorial determina os fatores que possuem efeitos relevantes na resposta, além de informar como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores e suas interações.

Deste modo, um planejamento fatorial pode ser executado para determinar quais variáveis experimentais têm influência significativa sobre as diferentes respostas, assim como as interações entre essas variáveis.

Em sistemas reacionais, diversos fatores podem influenciar as respostas de interesse. Nestas condições, a etapa inicial é realizar uma triagem e descartar as variáveis não significativas. Os experimentos são executados com o interesse em determinar as variáveis e suas interações com maior influência significativa sobre a resposta. Nesse contexto, o uso de planejamentos fatoriais fracionados é considerado uma das melhores alternativas para alcançar tal objetivo, por utilizar um menor número de experimentos e trabalhar com dezenas de fatores de uma só vez (Barros Neto *et al.*, 2007).

Após selecionar as variáveis experimentais, deve-se avaliar a metodologia experimental aplicada, sendo que as variáveis não selecionadas devem ser fixadas durante todo o processo. Na etapa seguinte, deve-se escolher o planejamento adequado para estimar a influência dessas diferentes variáveis (Teófilo e Ferreira, 2006).

Um planejamento experimental construído para estimar parâmetros, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis. Os principais são: proporcionar boas estimativas para todos os parâmetros, exigindo poucos experimentos, e fornecer condições de avaliação dos parâmetros e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste (Myers e Montgomery, 2002).

O Planejamento Composto Central, do inglês *Central Composite Design* (CCD), ultimamente é a classe de planejamento mais utilizada para ajustar modelos quadráticos, expressa matematicamente pela Equação (6), visto que apresenta todos esses critérios (Teófilo e Ferreira, 2006).

$$\gamma = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} x_i x_j + e \quad (6)$$

Segundo a Equação (5),  $\gamma$  é o vetor de respostas obtido experimentalmente;  $b_0$  é o valor populacional da média de todas as respostas obtidas;  $b_i$  são os coeficientes relacionados com as variáveis  $x_i$ ;  $e$  é o erro aleatório associado ao modelo;  $b_{ii}$  são os coeficientes para as interações  $x_i x_i$ ;  $b_{ij}$  são os coeficientes para as interações  $x_i x_j$ ; e  $k$  é o número de variáveis.

Rodrigues e Iemma (2005) afirmaram que a escolha do planejamento adequado é uma função direta do número de variáveis independentes envolvidas no estudo. No caso de duas ou três variáveis recomendam o uso do **Delineamento Composto Central Rotacional** (DCCR), que consiste em um planejamento fatorial completo com pontos centrais e axiais, também conhecido como Planejamento Estrela (Figura 2.5). Neste caso, podemos calcular o erro experimental quando



se toma o cuidado de repetir pelo menos três vezes a condição do ponto central, indispensável para avaliar a repetibilidade do processo.

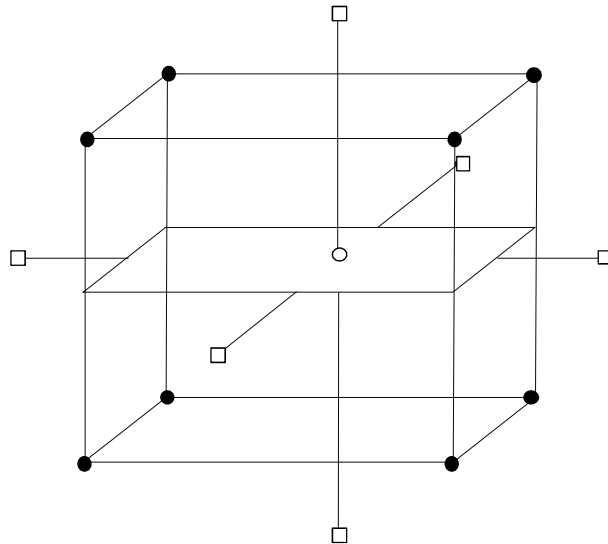


Figura 2.5 - Delineamento Composto Central Rotacional  
 (•) planejamento fatorial, (□) pontos axiais e (○) ponto central  
 Fonte: Rodrigues e Iemma (2005)

Os efeitos das variáveis podem ser classificados em duas categorias: **efeitos principais** e **efeitos de interações** (Rodrigues e Iemma, 2005). Matematicamente o efeito principal pode ser representado pela Equação (7), onde  $y$  corresponde à média dos efeitos individuais da medida, os sinais (+) e (-) correspondem ao nível alto e nível baixo e  $n$  corresponde ao número total de experimentos do planejamento.

$$\text{Efeito principal} = \frac{2(\sum y_{+} - \sum y_{-})}{n} \quad (7)$$

A estimativa do efeito da interação, por exemplo, das variáveis  $x_1$  e  $x_2$ , pode ser fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da variável  $x_1$  em relação ao nível alto (+) e ao nível baixo (-) da variável  $x_2$ , conforme Equação (8).

$$(x_1 x_2) = \frac{2(\sum y_{++} - \sum y_{--}) - (\sum y_{-+} - \sum y_{+-})}{n} \quad (8)$$

Para a estimativa do desvio padrão dos ensaios experimentais, a partir dos pontos centrais, utiliza-se a Equação (9), em que  $n$  é o número de ensaios no ponto central utilizados para a estimação do desvio padrão

de cada ensaio,  $y_i$  são as respostas dos ensaios e  $\bar{y}$  é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central.

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N-1}} \quad (9)$$

Cada efeito calculado é uma combinação linear de diferentes valores de respostas e as respostas dos ensaios experimentais são independentes. Assim os valores dos desvios padrões dos efeitos podem ser calculados pela Equação (10), onde  $a_i$  são as constantes da combinação linear e  $\sigma_i$  são os desvios padrões de cada ensaio.

$$\sigma = \sqrt{\sum_i a_i^2 \sigma_i^2} \quad (10)$$

O Diagrama de Pareto confirma esses dados em forma gráfica. Os efeitos padronizados ( $t_{cal}$ ) são calculados para cada variável e interação entre as mesmas pela Equação (11), onde  $\hat{\theta}$  é valor do efeito e  $EP(\hat{\theta})$  é erro padrão do efeito.

$$t_{cal} = \frac{\hat{\theta}}{EP(\hat{\theta})} \quad (11)$$

Na literatura há diferentes métodos para se avaliar efeitos e coeficientes significativos. Entre os mais usados se destaca a **Análise de Variância** (ANOVA), o gráfico de probabilidade normal (distribuição normal) e a comparação de efeitos com uma medida independente da variabilidade (Teófilo e Ferreira, 2006). Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados, baseados na ANOVA e que requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a Média Quadrática e a Soma Quadrática da Regressão, Resíduos, Falta de Ajuste e Erro Puro (Rodrigues e Iemma, 2005).

Quando o objetivo é otimizar o sistema, ou seja, minimizar ou maximizar algum tipo de resposta, podemos utilizar a **Metodologia de Superfície de Resposta**, baseada na modelagem por mínimos

quadrados ou o **Simplex Sequencial**, onde o objetivo é simplesmente chegar ao ponto ótimo, dispensando-se a construção de um modelo (Barros Neto *et al.*, 2007).

Neste sentido, otimizar significa encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores, ou seja, determinar o conjunto de valores das variáveis que resultará uma melhor resposta. A partir da Metodologia de Superfície de Resposta baseada na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas, será possível descrever o sistema estudado capaz de explorá-lo (modelar e deslocar) até sua otimização (Teófilo e Ferreira, 2006). A Tabela 2.5 apresenta estudos com tais técnicas para favorecer a maximização do produto desejado.

Tabela 2.5 – Planejamento de experimentos em sínteses orgânicas

REFERÊNCIA	TIPO	CONDIÇÕES REACINAIS			
		RM	T (°C)	t (h)	C
Chopade e Sharma (1997)	Acetilação etilenoglicol	1:2 (formaldeído)	90	2	10% resina de troca iônica 2,5 M
Krishna <i>et al.</i> (2001)	Esterificação 1-butanol	1:2 (ác. isobutírico)	26,5	18	<i>Lipozyme IM-77</i>
Shaw <i>et al.</i> (2003)	Esterificação propilenoglicol	1:2,6 (ác. láurico)	37,6	7,6	37,1% <i>Lipozyme IM-77</i>
Melero <i>et al.</i> (2008)	Esterificação glicerina	1:4 (isobutileno)	75	4	5% sílicas sulfônica
Cavalcante <i>et al.</i> (2010)	Transesterificação óleo de mamona	1:11 (etanol)	30	1,5	1,75% KOH

RM: razão molar , T: temperatura, t: tempo, C: catalisador

Shaw *et al.* (2003) investigaram a capacidade da *Lipozyme IM-77* na catálise da esterificação do propilenoglicol com ácido, por meio da Metodologia de Superfície de Resposta e Planejamento Fatorial Fracionário. Os resultados mostraram que a temperatura e o tempo de reação foram os parâmetros mais importantes, e a quantidade da

enzima apresentou um efeito não significativo estatisticamente na conversão em ésteres.

Melero *et al.* (2008) utilizaram a análise multivariada para estudar o comportamento catalítico das sílicas sulfônica mesoestruturadas na eterificação da glicerina. O modelo experimental demonstrou que o excesso de eterificante maximiza a conversão da glicerina e a seletividade em di- e tri-éteres de glicerol e que a atividade específica do catalisador sugerido é significativamente maior do que os outros sistemas de ácido estudados, devido ao diâmetro dos poros de largura que permite um mais fácil acesso das moléculas reagentes.

Cavalcante *et al.* (2010) investigaram a otimização da síntese de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), por catálise básica, a partir do óleo de mamona, empregando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Com base no planejamento fatorial, nas superfícies e curvas de respostas e na análise de variância, foram realizadas a avaliação dos efeitos e a significância dos modelos para a variável de resposta e para o rendimento de biodiesel etílico de mamona.



### 3 Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

Determinar as condições reacionais otimizadas da terc-butilação da glicerina usando microondas e catalisadores ácidos aplicando o planejamento fatorial, assim como verificar a possibilidade de utilização dos éteres de glicerina como aditivos ao diesel.

#### 3.2 Objetivos específicos

1. Preparar e caracterizar catalisadores heterogêneos de óxido de nióbio;
2. Avaliar a reação de transesterificação do óleo de babaçu, catalítica e não catalítica, por condução térmica e por microondas;
3. Avaliar a reação de eterificação da glicerina, catalisada ou não, por condução térmica e microondas;
4. Desenvolver um método de identificação cromatográfica a gás para avaliação da glicerina, éteres de glicerina e diisobutileno;
5. Elaborar um planejamento fatorial fracionado, como ferramenta para triagem de variáveis associadas à eterificação da glicerina com aquecimento por microondas;
6. Elaborar um planejamento fatorial completo, como ferramenta para otimizar a eterificação da glicerina com aquecimento por microondas;
7. Analisar o óleo diesel (B5) aditivado com os éteres de glicerina segundo a cor, massa específica, curva de destilação, índice de cetano, teor de enxofre, ponto de fulgor e teor de biodiesel, além do estudo de emissões dos gases  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $NO_x$ .



## 4 Metodologia experimental

A parte experimental foi realizada em diversas instituições, que compreende: (1) a preparação dos sólidos catalíticos, as reações de transesterificação e a análise das emissões de gases da mistura GTBE-diesel no Núcleo de Biodiesel (NuBIO/UFMA); (2) as reações de eterificação no Laboratório de Filmes Finos (LFF/IFMA); (3) as análises cromatográficas na Central Analítica (CA/UFMA) e no Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES/IQ/UFG); (4) a caracterização dos sólidos catalíticos no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM/UFPB) e Laboratório de Físico-química (UFMA/Campus Imperatriz); e por fim, (5) a análise físico-química da mistura B5/GTBE no Laboratório de Análises e Pesquisa em Química Analítica de Petróleo (LAPQAP/UFMA).

### 4.1 Reator de microondas

As reações de eterificação da glicerina foram processadas em um forno de microondas doméstico, adaptado para reações químicas, que suporta altas pressões, conhecido como *Hidrotermal por Microondas*, (Paskocimas *et al.*, 2008), conforme demonstra a Figura 4.1.

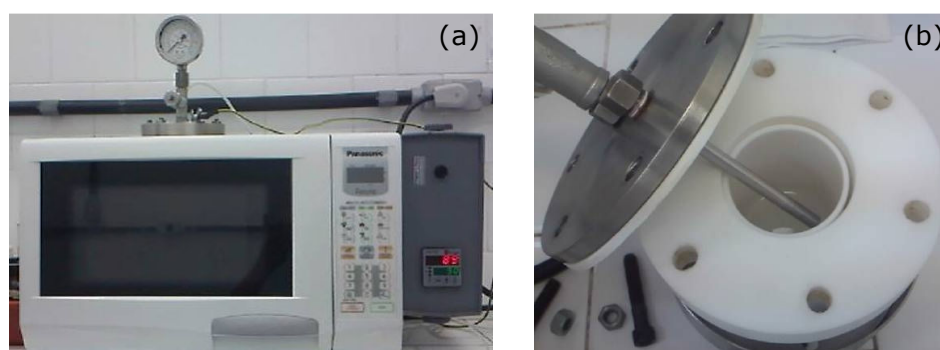


Figura 4.1 - Reator de microondas: (a) vista frontal e (b) vaso de reação



O equipamento opera no comprimento de onda de 12,2 cm, correspondendo à frequência de 2,450 GHz. A Tabela 4.1 apresenta algumas especificações técnicas cedidas pelo Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos e Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, da UFSCar. O fabricante recomenda não ultrapassar a temperatura de 140 °C e a pressão 5,8 atm especificada, devido ao risco de rompimento do vaso de reação.

Tabela 4.1 - Especificações técnicas do reator de microondas

<b>PARÂMETROS</b>	<b>REATOR</b>
Tensão de alimentação	200 V, 60Hz
Potência	800 W
Frequência de operação de microondas	2,450 MHz
Termopar	tipo K
Método de controle	on-off
Temperatura de trabalho	até 140 °C
Pressão de trabalho	até 5,8 atm

## 4.2 Preparação dos catalisadores heterogêneos de niobia

Os sólidos utilizados como catalisadores heterogêneos no presente trabalho foram preparados a partir da niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), do complexo amoniacal de oxalato de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), ambos cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e da alumina, cedido pelo Consórcio de Alumínio do Maranhão (ALUMAR).

O precursor polimérico de nióbio foi obtido dissolvendo o oxalato de nióbio em água destilada, sob agitação a quente, e filtrado. Foi adicionada lentamente à solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (2:1, v:v) até o pH 9, para precipitação do hidróxido de nióbio. O precipitado foi lavado com água quente para eliminação do oxalato de amônio. E em seguida foi adicionado o ácido cítrico (razão molar metal: ácido cítrico 1:4), sob agitação e aquecimento. Foi então adicionado o etilenoglicol (razão molar metal: etilenoglicol 1:16) e depois a solução foi concentrada e filtrada

para eliminar resíduos de hidróxido de nióbio não dissolvidos (Cavalheiro et al., 2001).

O sólido 1 consiste na niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) da forma como foi cedida pela CBMM, sendo apenas ativada a 200 °C por 1 hora.

O sólido 2 compreende a niobia sulfatada ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), obtido a partir da dispersão da niobia, usando um dispersor ultrassônico digital (Ultra-turrax da IKA, modelo T-25), em solução de ácido sulfúrico 12 mol.L<sup>-1</sup> e aquecida a 110 °C, por 48 h. O sólido foi lavado com água e seco a 110 °C, por 48 horas (Brandão, 2009).

O sólido 3 consiste na niobia suportada em alumina ( $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtido com a dispersão da alumina em água destilada por 10 min. Acrescentou-se 2% em mol do precursor polimérico de nióbio em relação à massa da alumina e a dispersão foi continuada por mais 10 min. O sólido foi seco a 100 °C e calcinado a 800 °C, por 6 horas.

O sólido 4 consiste na niobia suportada em alumina sulfatada ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) obtido a partir da dispersão do catalisador 3 em solução de ácido sulfúrico 12 mol.L<sup>-1</sup> e aquecida a 110 °C, por 48 h. O sólido foi lavado com água e seco a 110 °C, por 48 horas.

#### **4.3 Transesterificação do óleo de babaçu por catálise heterogênea ácida e aquecimento por condução térmica ou microondas**

As reações de transesterificação do óleo de babaçu degomado e neutralizado, cedido pela empresa *Oleaginosas Maranhenses S.A.* (Oleama), foram realizadas utilizando o álcool metílico (Nuclear, 99,8%) e os catalisadores heterogêneos mencionados no item anterior, no reator de microondas (*Hidrotermal por Microondas*) e no reator de alta pressão (Parr, modelo 4560).

Para tanto, foram utilizadas as seguintes condições para ambas as formas de aquecimento: razão molar óleo:metanol 1:11, 5% de catalisador, temperatura fixada em 150 °C. Entretanto, as reações

conduzidas com aquecimento por condução térmica duraram 16 horas e agitação de 600 rpm (Tavares, 2010) e as reações com aquecimento por microondas permaneceram por apenas 1 hora e sem agitação. Após as reações, o biodiesel bruto foi separado da glicerina bruta, eliminado o metanol em excesso por destilação, purificado e seco a 100 °C, por 4 h.

#### **4.4 Eterificação da glicerina por catálise homogênea ácida e aquecimento por condução térmica ou microondas**

As reações de eterificação da glicerina partiram do glicerol puro (Cromoline, 99,5%) e do álcool terc-butílico (Aldrich, 99,5%), na presença de catalisadores heterogêneos e homogêneos ácidos. Elas foram realizadas, para efeito de comparação, nos reatores Parr e *Hidrotermal por Microondas*, a uma pressão autógena, ou seja, resultante apenas da pressão de vapor dos reagentes e produtos formados na reação, a temperatura entre 80 e 100 °C.

O procedimento experimental para as reações com aquecimento por microondas e condução térmica consistiu de duas formas: (1) por catálise homogênea, iniciou-se com a solubilização de certa quantidade do ácido sulfúrico (FMaia, 95-98%) ou ácido fosfórico (Nuclear, 85%) ou ácido p-toluenosulfônico (Cromoline, 98,5%) – este último previamente seco em estufa a 60 °C por 4 horas, devido a sua elevada capacidade higroscópica – em determinado volume de álcool terc-butílico previamente calculado, com base na razão molar glicerina:álcool, e em seguida a mistura foi transferida para o reator contendo glicerina; (2) por catálise heterogênea, solubilizou-se o álcool na glicerina e depois foi acrescentado o catalisador. Após a adição dos reagentes, o reator é fechado e as condições reacionais são selecionadas, como tempo de reação, taxa de aquecimento e temperatura, pelo controlador acoplado ao forno de microondas. Vale ressaltar que o reator de microondas é desprovido de agitação.

Desse modo, as reações de terc-butilação do glicerol em ambos os métodos de aquecimento foram realizadas fixando a razão molar glicerina:terc-butanol em 1:4 e temperatura em 90 °C, condições consideradas ideais pelos pesquisadores Klepáčová *et al.* (2003). Entretanto, as reações com aquecimento por microondas foram realizadas na presença de 1% dos catalisadores homogêneos, 5% dos catalisadores heterogêneos a base de niobia e sem catalisador, com taxa de aquecimento fixada em 10 °C.min<sup>-1</sup> e tempos de reação de 5, 20, 40, 60, 80 e 100 min e as reações com aquecimento por condução térmica foram processadas na presença de 1% de ácido sulfúrico, a 600 rpm e 3 horas de reação.

#### 4.4.1 Planejamento de Experimentos na eterificação da glicerina

##### 4.4.1.1 Triagem de variáveis na eterificação da glicerina

O planejamento fatorial fracionado 2<sup>5-2</sup> (Tabela 4.2) foi aplicado como ferramenta para seleção das variáveis e os cálculos foram processados utilizando um programa computacional estatístico Statistica 7.0.

Tabela 4.2 – Planejamento fatorial fracionado 2<sup>5-2</sup>

<b>Fatores/Níveis</b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>
Razão molar glicerina:terc-butanol	1:3	1:5
Ácido sulfúrico (%)	0,1	0,8
Temperatura (°C)	80	100
Tempo (min)	20	60
Taxa de Aquecimento (°C.min <sup>-1</sup> )	5	15

#### 4.4.1.2 Otimização da Eterificação da glicerina

O planejamento fatorial completo com ponto central e axial e a metodologia de superfícies de respostas foram aplicados para a máxima conversão da glicerina em éteres, utilizando os fatores e níveis apresentados na Tabela 4.3. Foram mantidas as seguintes condições reacionais razão molar 1:4, temperatura de 80 °C e taxa de aquecimento 15 °C.min<sup>-1</sup>.

Tabela 4.3 – Planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>

<b>Fatores/Níveis</b>	<b>-1,4</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,4</b>
Tempo (min)	17,57	30	60	90	102,43
Ácido sulfúrico (%)	0,10	0,25	0,60	0,95	1,10

### 4.5 Caracterização do catalisador

Os sólidos catalíticos obtidos a base de niobia foram analisados pela técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Exclusivamente para o catalisador Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada ainda uma caracterização estrutural (Difração de raios X – DRX), morfológica (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV) e textural (Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub> tratadas pela metodologia de Brunauer-Emmett-Teller - BET).

#### 4.5.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi realizada utilizando um espectrômetro da Shimadzu, IRPrestige-21, na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> e pastilhas de brometo de potássio. A deconvolução dos picos dos espectrogramas foi realizada utilizando o *software Peakfit*.

#### 4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura da FEG-VP Zeiss, modelo Supra 35. Os sólidos foram desaglomerados em solvente com uso de ultra-som e colocados, em seguida, no suporte adequado para as medidas.

#### 4.5.3 Difração de Raios X

As medidas de DRX foram realizadas usando as seguintes condições de varredura: faixa de  $2\theta$  de 20 a 90° com taxas de 0,02 °.s<sup>-1</sup>, em temperatura ambiente e incidência normal usando a radiação monocromática K $\alpha$  de um tubo de Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) instalado no difratômetro de policristais, da Rigaku, modelo Miniflex II.

A indexação dos planos cristalográficos foi feita usando-se o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) e a deconvolução dos picos dos difratogramas foi realizada utilizando o *software Peakfit*.

#### 4.5.4 BET

As análises superficiais foram realizadas em um Equipamento automático para determinação de área superficial específica de marca Bel JAPAN, modelo Belsorp mini II, com adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, pré-tratada a 200 °C, com fluxo de nitrogênio por 2 horas.

### **4.6 Caracterização do biodiesel e éteres de glicerina**

Os ésteres metílicos obtidos na transesterificação do óleo de babaçu foram quantificados por Cromatografia a Gás e os produtos da reação de

eterificação do glicerol foram analisados por Cromatografia em Camada Delgada e Cromatografia a Gás.

#### 4.6.1 Cromatografia em Camada Delgada

Os produtos obtidos logo após a reação de eterificação, sem nenhum tratamento prévio, foram aplicados a 1,0-1,5 cm de altura da placa cromatográfica *Macherey-Nagel Layer* com 0,20 mm de sílica gel 60 suportada em alumina, utilizando um tubo capilar, e submerso verticalmente na cuba cromatográfica, contendo metanol como eluente. Após eluição a placa foi revelada com vapor de iodo e realizada a marcação das manchas reveladas.

#### 4.6.2 Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas

Os éteres de glicerol, MTBG, DTBG e TTBG, foram identificados por Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS), conforme condições descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Método cromatográfico (GC-MS)

<b>Parâmetros</b>	<b>Procedimento</b>
Equipamento	Cromatógrafo a gás: GC-17A equipado com MS-QP5050 Marca: Shimadzu Coluna: DB-WAX (30m x 0,25mm x 0,25µm polietilenoglicol) Injetor: split/splitless Injeção: automática Gás de arraste: Hélio Modo de controle de fluxo: Velocidade linear Modo de injeção: Split Razão de Split: 1:100 Velocidade linear: 25 cm.s <sup>-1</sup> Temperatura do injetor e detector: 300 °C
Condições cromatográficas	Programação de temperatura do forno de 50 °C a 180°C (10 °C.min <sup>-1</sup> ) e 180°C a 230 °C (4 °C.min <sup>-1</sup> )
Volume de injeção	1µL

#### 4.6.3 Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama

O teor de ésteres no biodiesel de babaçu foi determinado conforme o método cromatográfico EN 14103 (CEN, 2003), com padronização interna utilizando o heptadecanoato de metila, conforme resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

Os produtos da reação de esterificação foram analisados quantitativamente por meio de um Cromatógrafo à Gás com um Detector por Ionização em Chama (GC-FID).

O método de Calibração de Multicomponentes, com base em medições de calibração (Jamróz *et al.*, 2007), foi aplicado juntamente com os padrões cromatográficos comerciais *3-terc-butoxi-propano-1,2-diol* (Fluka, 99,5%), diisobuteno (Fluka, 99,5%) e glicerina (Cromoline, 99,5%).

Os compostos *1,3-di-terc-butoxi-propan-2-ol* e *1,2,3-tri-terc-butoxi-propano* foram quantificados pelo método de adição padrão, com o n-butanol, considerando o fator resposta 1, conforme consta na Tabela 4.5.

A curva analítica foi avaliada através do seu coeficiente de determinação e análise de variância (ANOVA). A conversão da glicerina em todas as amostras foi calculada a partir da concentração obtida na curva analítica, considerando-se o fator de diluição e a quantidade de glicerina utilizada no início da reação. A programação de temperatura do forno foi otimizada, conforme apresenta a Tabela 4.6 com os cinco métodos desenvolvidos para uma melhor separação e definição dos picos cromatográficos.



Tabela 4.5 – Método cromatográfico (GC-FID)

<b>Parâmetros</b>	<b>Procedimento</b>					
Curva de Multicomponentes	Analitos/Concentrações (mg.mL <sup>-1</sup> ):					
	glicerina	15,0	7,5	1,5	0,75	0,60
	3-terc-butoxi-propano-1,2-diol	6,0	3,0	0,6	0,30	0,24
	diisobutileno	1,0	0,5	0,1	0,06	0,03
Padronização interna	Preparação do Padrão Interno	Pesou-se 500 mg de n-butanol em um balão de 50 mL e completou-se com 2-propanol para obter solução de 10 mg.mL <sup>-1</sup> de concentração				
	Preparação da Amostra	Pesou-se 250 mg da amostra num frasco de 10 mL e adicionou-se 5 mL da solução padrão				
Equipamento	Cromatógrafo a gás: GC-2010AF Marca: Shimadzu Injetor: split/splitless Injeção: manual Coluna: Rtx-wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm polietilenoglicol) Gás de arraste: Hélio Modo de controle de fluxo: Velocidade linear Modo de injeção: Split Razão de Split: 1:50 Velocidade linear: 45 cm.s <sup>-1</sup> Temperatura do injetor e detector: 250 °C Temperatura do forno: (ver Tabela 4.6) Taxa (frequência) de amostragem: 40 ms Constante de tempo do filtro: 200 ms					
Volume de injeção	1 µL					

Tabela 4.6 – Otimização das condições cromatográficas (GC-FID)

<b>Método</b>	<b>Etapa</b>	<b>Taxa de aquecimento (°C.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Corrida (min)</b>
M1	Inicial	-	40	10	43,68
	1	4	115	3	
	2	14	230	3	
M2	Inicial	-	120	2	23,00
	1	10	180	3	
	2	5	230	2	
M3	Inicial	-	120	2	18,00
	1	10	180	3	
	2	10	230	2	
M4	Inicial	-	120	2	21,17
	1	15	180	3	
	2	20	230	2	
M5	Inicial	-	50	5	19,63
	1	16	180	2	
	2	20	230	2	

A avaliação do método de quantificação dos produtos de reação por GC-FID pode ser verificada por algumas figuras de mérito (seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação) aplicadas às medidas obtidas (Harris, 2008). Todos os cálculos foram efetuados utilizando os softwares Microsoft Excel<sup>®</sup> e Origin<sup>®</sup>.

#### **4.7 Adição dos éteres de glicerina em diesel**

O produto da reação de esterificação do glicerol nas condições otimizadas passou por um processo de destilação fracionada, à pressão atmosférica. A fração obtida entre 130 e 210 °C, que se refere aos éteres de glicerina, foi adicionada ao diesel B5 comercial na proporção de 5% (v/v), estabelecido pela Resolução n 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE, 2009). Obtendo-se assim, uma mistura ternária diesel/biodiesel/éteres a qual foi analisada para verificar a sua conformidade com a Resolução Nº 42/2009 da ANP e a concentração dos gases de combustão emitidos.

Os parâmetros físico-químicos avaliados foram: cor (ASTM D1500 - Orbeco Hellinger), massa Específica a 20 °C (ASTM D4052 - densímetro automático mod. DMA 4500, Anton Paar), curva de destilação (ASTM D86 - Destilador mod. Optdist, PAC), índice de cetano (ASTM D4737 - curva de destilação e densidade a 15 °C), teor de enxofre (ASTM D4294 - RX 360 S, Tanaka), ponto de fulgor (ASTM D93 - Pensky Martens Automático, Herzog) e teor de biodiesel em diesel (ABNT - Espectrômetro Infravermelho Médio, Termo Scientific - Nicollet).

A mistura foi empregada em um motor Yanmar, NS821A, de 1800 a 2400 rpm, com potência 9 a 12 kW. Durante o seu funcionamento foram realizadas medições de emissões dos gases de combustão utilizando analisador de gases de emissão (Madur, modelo TEC-GA12). Este analisador determina as concentrações dos gases O<sub>2</sub> (0-25%, v/v), CO<sub>2</sub>

(0-25%, v/v), CO (0-2000 ppm) e NO<sub>x</sub> (0-1000 ppm), quando a sonda é posicionada no interior de um sistema de PVC fechado conectado a saída da exaustão do motor, controlada com uma válvula de controle de vazão de gases. Os sensores eletroquímicos operam reagindo com o gás a ser detectado, produzindo um sinal elétrico proporcional à sua concentração.

---

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5 Resultados e discussão

O trabalho foi desenvolvido obedecendo às seguintes etapas: (1) preparação e caracterização dos sólidos de niobia; (2) transesterificação do óleo de babaçu por catálise heterogênea e aplicando aquecimento por condução térmica e microondas; (3) estudo da reação de esterificação da glicerina, por catálise homogênea e heterogênea, aplicando também aquecimento por condução térmica e microondas; e (4) adição dos éteres de glicerina em diesel.

#### 5.1 Catalisadores heterogêneos de niobia

##### 5.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os óxidos metálicos utilizados neste trabalho fazem parte de uma classe de materiais eficientes em inúmeras reações catalíticas (Hernández e González, 2002; Ziolk, 2003). A niobia da CBMM possui cristais irregulares (Gonçalves, 2008) e a alumina da ALUMAR apresenta uma fase cristalográfica predominante da  $\alpha$ -alumina (Tavares, 2010).

Uma análise qualitativa desses óxidos realizada por meio de espectros na região do infravermelho médio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) revela uma série de bandas características (Figura 5.1), com base nas atribuições espectrais dos respectivos grupos constituintes.

A técnica de deconvolução, que consiste na resolução espectral que promove o desdobramento de sinais sobrepostos permitindo a redução da largura e, por conseguinte, o aumento do número de sinais de um determinado espectro, mantendo integralmente a intensidade

dos sinais originais (Abreu, 1997), permitiu observar os sinais pouco resolvidos nos espectros.

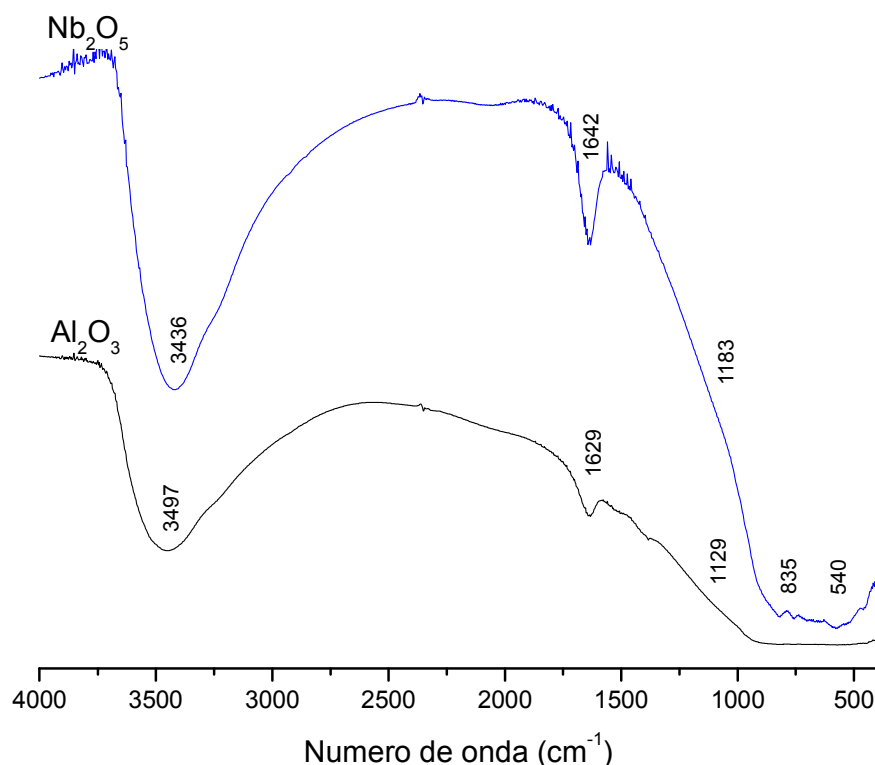


Figura 5.1 - Espectros de FTIR da niobia e alumina

O espectro vibracional na região do infravermelho da niobia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresentou bandas de absorção intensas com modos vibracionais em  $3.436$  e  $1.642 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento e flexão dos grupos hidroxila, presentes em água adsorvida e água coordenada (Priya *et al.*, 1997 e Hao *et al.*, 2004). De acordo com os pesquisadores Lanfredi *et al.* (2010), a niobia também apresenta modos vibracionais referentes aos estiramentos das ligações Nb-O-Nb e Nb-O presentes na superfície do sólido (Figura 5.2), localizados nas regiões  $712\text{-}667 \text{ cm}^{-1}$  e  $445\text{-}419 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Neste trabalho, o espectro da niobia quando submetido à deconvolução nestas regiões mostrou-se desdobrado em dois componentes, que estão localizados em  $540$  e  $835 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos às ligações entre o metal e o oxigênio.

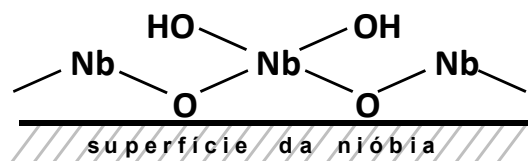


Figura 5.2 – Ligações químicas na superfície da nióbia (Esteves *et al.*, 2008)

A alumina também apresentou modos vibracionais na região do infravermelho relativos ao estiramento da hidroxila, por volta de 3497 e 1629  $\text{cm}^{-1}$ . Conforme Priya e colaboradores (1997), a absorção na região de 1129  $\text{cm}^{-1}$  corresponde as impurezas e uma possível banda de absorção a partir de 800  $\text{cm}^{-1}$  é característica dos modos de vibração por flexão simétrico e assimétrico da ligação metal-oxigênio (Rocha *et al.*, 2007), presente na superfície da alumina (Figura 5.3). No entanto, no espectro apresentado na Figura 5.1 não foi observado, pois estourou na região entre 1000 e 500  $\text{cm}^{-1}$ .

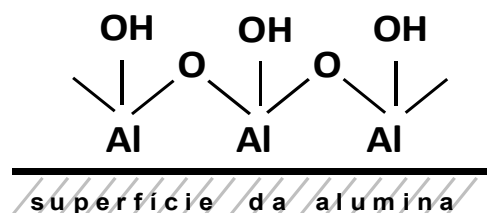


Figura 5.3 – Ligações químicas na superfície da alumina

Com a finalidade de elevar a atividade catalítica da nióbia foi realizado um processo de deposição da solução polimérica precursora de nióbio sobre a alumina, empregada como promotor para dispersão da fase ativa.

O método de precursores poliméricos (Ward e Ko, 1994; Hua *et al.*, 2000) usado na obtenção da solução de citrato de nióbio foi considerado a fase crítica no processo da preparação dos sólidos. Conforme Cavalheiro *et al.* (1999) a aplicação do complexo amoniacal de nióbio, como precursor, exige que o resíduo de oxalato de amônio

seja rigorosamente lavado antes da preparação do citrato para viabilizar a homogeneidade química.

A aplicação do complexo amoniacal de nióbio na síntese da solução polimérica foi simples e se baseia em reagentes mais estáveis do que os métodos tradicionais, que utiliza o  $\text{NbCl}_5$  como precursor. No entanto, este composto pode reagir com o gás oxigênio e dificultar os processos de obtenção (Zoppi e Gonçalves, 2002).

O espectro de infravermelho (Figura 5.4) do precursor polimérico de nióbio apresentou oito atribuições espectroscópicas.

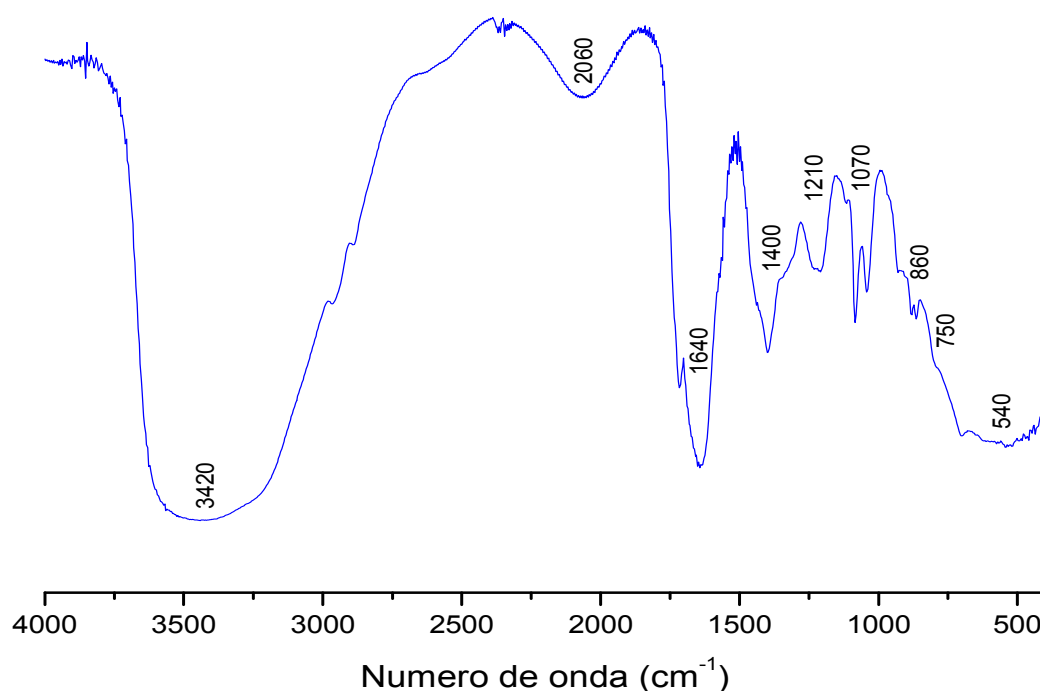


Figura 5.4 - Espectro de FTIR do precursor polimérico de nióbio

As bandas intensas em torno de  $3420$  e  $1640\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de estiramento  $\nu(\text{OH})$  da água. A banda na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento simétrico da ligação C-O e os modos vibracionais em  $1210$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao estiramento axial da ligação C-C. Além disso, a banda da ligação Nb-O-Nb está ocorrendo em  $860\text{ cm}^{-1}$ , se sobrepondo à ligação C-C, pois existe um ombro por volta de  $750\text{ cm}^{-1}$ .



Os sólidos a base de niobia também foram inicialmente caracterizados por FTIR (Figura 5.5). Uma análise dos espectros revela que na região estudada se observa uma série de bandas que devem ser originados da combinação da alumina com a niobia e/ou com o grupo sulfônico.

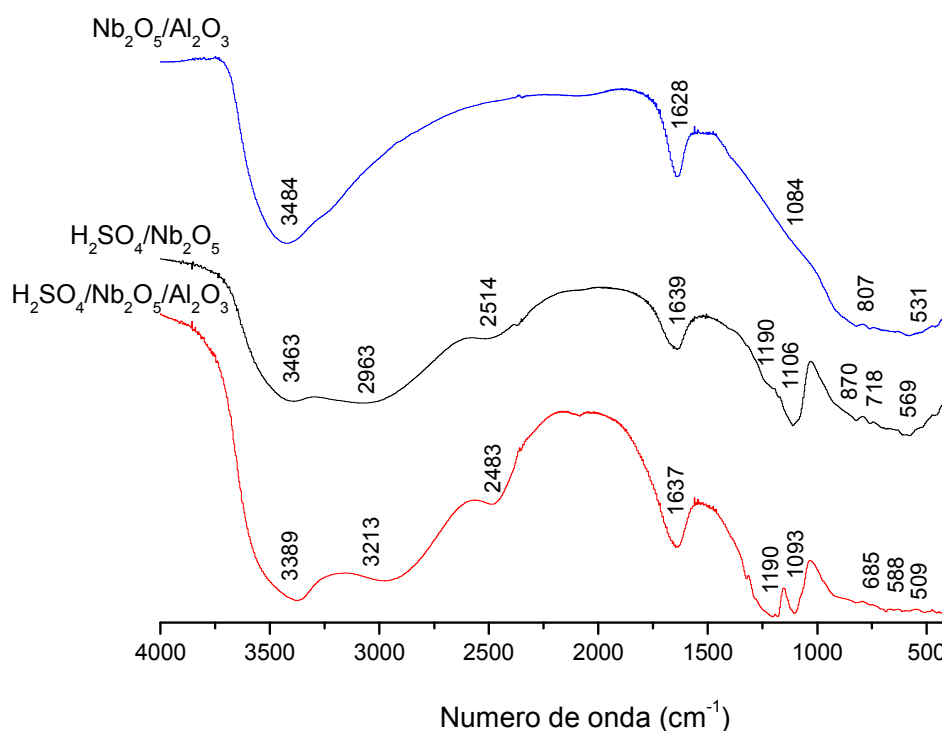


Figura 5.5 – Espectros de FTIR da niobia sulfatada, niobia suportada em alumina e niobia suportada em alumina sulfatada

Assim como a niobia e a alumina, os sólidos apresentaram na região de 3484, 3463 e 3389 cm<sup>-1</sup> absorções intensas referentes ao estiramento da ligação O-H.

Prontamente, a sulfatação da niobia (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e da niobia suportada em alumina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), considerados da classe dos catalisadores superácidos, proporcionou três atribuições espectrais semelhantes a serem conferidas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para os sólidos sulfatados

Absorção	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2963 cm <sup>-1</sup>	3213 cm <sup>-1</sup>
2	2514 cm <sup>-1</sup>	2483 cm <sup>-1</sup>
3	1106 cm <sup>-1</sup>	1190 cm <sup>-1</sup>

Estas banda são decorrentes possivelmente da incorporação do ácido sulfúrico, capaz de formar sítios ácidos na superfície do catalisador atribuído ao processo de sulfatação dos suportes, que são condizentes com o dados dos pesquisadores Corma *et al.* (1994). Em contrapartida, a niobia suportada em alumina não apresentou tal comportamento, por não apresentar tais sítios em sua superfície. A impregnação da niobia, usando o precursor polimérico obtido a partir do complexo amoniacal de oxalato de nióbio, conferiu à superfície da alumina três absorções características da niobia: 1084, 807 e 531 cm<sup>-1</sup> atribuídas as ligações do oxigênio com o metal Nióbio.

Além do mais, os três espectros apresentam bandas em 1084 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1106 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 1093 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup> que aparentemente representam um mesmo modo apesar da diferença de identidade. E para os sólidos sulfatados uma banda em 1190 cm<sup>-1</sup>.

Segundo os estudos de Mendes *et al.* (2003) e Abdel-Rehim *et al.* (2006), a impregnação da niobia em alumina acarreta uma diminuição da densidade e força dos sítios ácidos e básicos de Lewis à medida que eleva-se o teor de niobia. Por outro lado, eles afirmam que a densidade de sítios ácidos de Brønsted aumenta na mesma direção.

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram efetuadas visando ampliar as informações de caracterização, como alternativa para avaliar a textura do material em estudo. A Figura 5.6 mostra a morfologia da Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida por

MEV. As micrografias revelam uma estrutura semi-cristalina, com formação de aglomerados de cristalitos na superfície da alumina.

A Figura 5.6a mostra um aglomerado de cristalitos que são formados de partículas micrométricas, com tamanhos bastante heterogêneos. É possível observar ainda a formação de pescoço entre algumas partículas e a porosidade da superfície da alumina. Na Figura 5.6b nota-se a presença de pequenas partículas em formatos diferentes dispersas na superfície dos grãos, ou seja, a presença de duas fases completamente distintas, possivelmente da alumina e niobia.

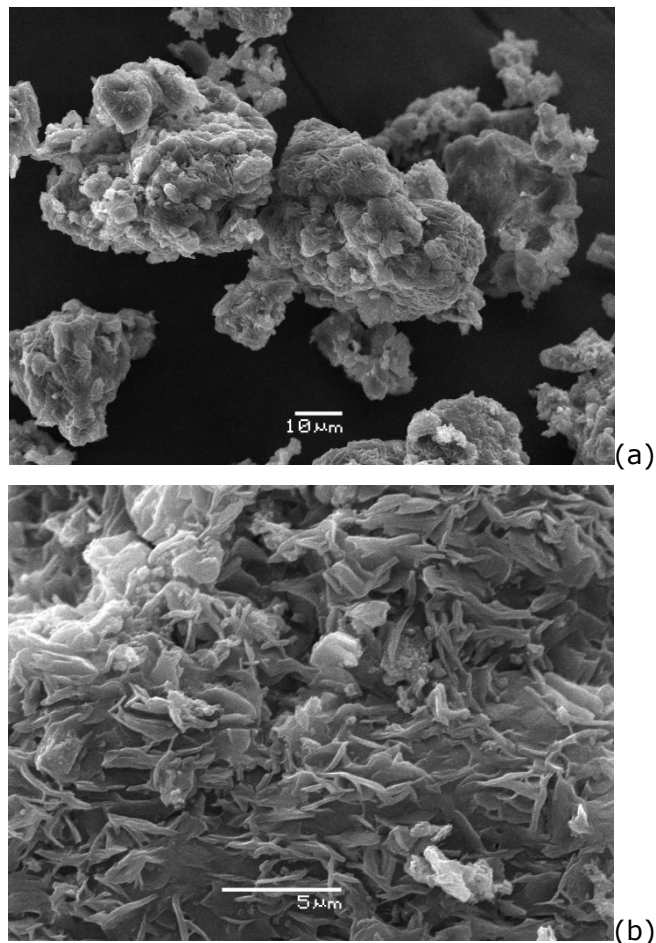


Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

### 5.1.3 Difração de Raios X

A Difractometria de Raios-X (DRX) foi empregada para identificar as fases cristalinas presentes no material estudado. Nesta análise, a  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentou um difratograma (Figura 5.7) contendo picos de difração não muito definidos.

Assim, sugere-se a presença de uma nanoestrutura pouco organizada. Não há evidências da formação de uma rede cristalina definida, sendo assim este pode ser considerado um sólido razoavelmente cristalino ou semi-amorfo.

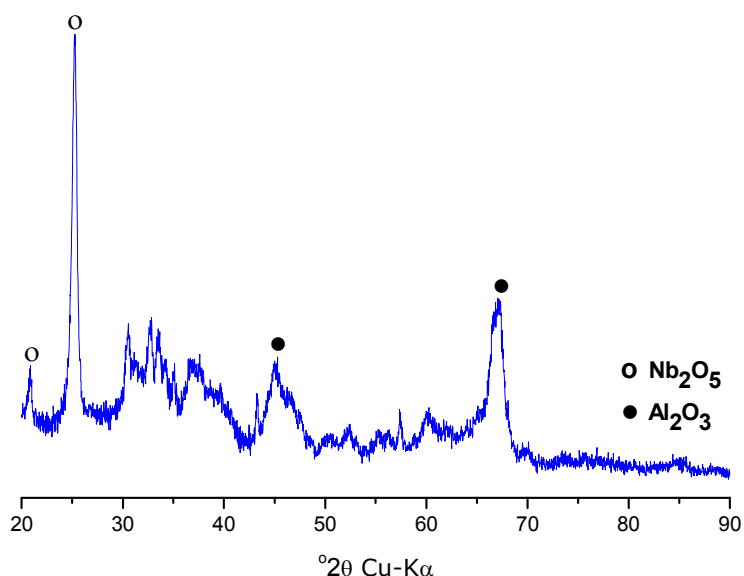


Figura 5.7 - Difratograma de raios-X da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

A análise de DRX evidenciou a mistura dos óxidos de nióbio e de alumínio, cujos picos de difração foram concordantes com os observados nas fichas cristalográficas JCPDS.

Dados do DRX revelaram a presença da fase da  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com geometria monoclinica e dois picos de difração alusivos aos planos (1 1 0) e (1 0 5): o primeiro com baixa intensidade em  $2\theta = 23,75^\circ$  e o segundo pico bastante intenso localizado em  $2\theta = 24,43^\circ$ . Os planos cristalográficos foram comparados com a ficha cristalográfica JCPDS

71-0005. A  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está presente na forma cúbica, com picos de difração alusivos aos planos (4 0 0) e (4 4 0), em  $2\theta = 45,67^\circ$  e  $66,60^\circ$ , confirmados pela ficha JCPDS 50-0741.

#### 5.1.4 BET

A técnica de Adsorção de Nitrogênio foi usada para avaliar as propriedades texturais da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  em comparação com a alumina. Os resultados na Tabela 5.2 demonstram que a presença da niobia na alumina proporcionou uma redução na área específica e no diâmetro médio de poros da alumina.

Tabela 5.2 - Propriedades texturais da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  e alumina

Propriedade	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$
Área específica, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	22,5	58,2
Diâmetro médio de poro, nm	10,1	13,2
Volume total de poros ( $p/p_0=0,960$ ), $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$5,17 \times 10^{-2}$	nd

\*Tavares, 2010 nd=não identificado

A isoterma de adsorção (Figura 5.8) evidenciou uma curva com comportamento sigmoidal, do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer *et al.* (1940), citado por Soler-Illia *et al.* (2002).

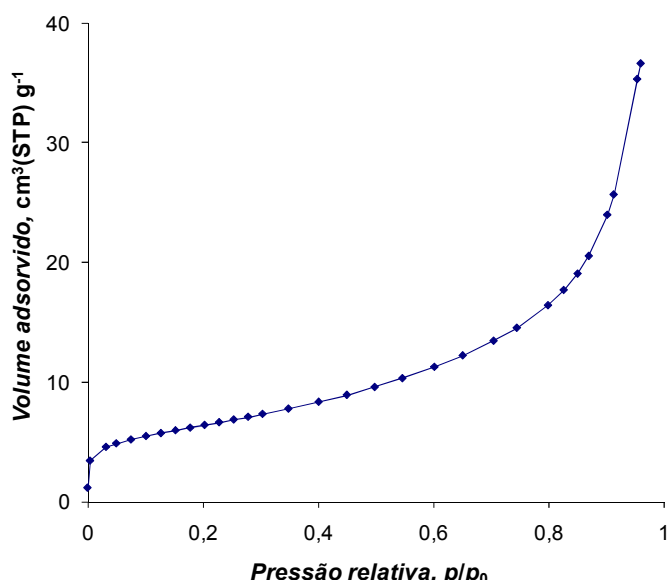


Figura 5.8 - Isoterma de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Essa isoterma é típica de adsorção física em adsorventes macroporosos ou não porosos e indica a formação de camadas múltiplas de adsorção. A quantidade adsorvida tende a infinito quando  $p/p_0 \rightarrow 1$ , resultando numa adsorção de camadas sobrepostas, ou seja, até o ponto de inflexão está representada a região em que a monocamada está completa, a partir desta região inicia-se a adsorção em multicamadas, com elevação da pressão relativa (Figueiredo e Ribero, 1989).

## **5.2 Transesterificação do óleo de babaçu**

### 5.2.1 Transesterificação com aquecimento por condução térmica

A produção de biodiesel por catálise heterogênea apresenta vantagens como a recuperação do catalisador e a eliminação da formação de sais de ácidos graxos (Dabdoub *et al.*, 2009). Assim, avaliou-se o desempenho dos catalisadores em estudo, na conversão do óleo de babaçu em ésteres.

As análises cromatográficas dos percentuais de ésteres metílicos presentes no produto final permitiram avaliar a atividade catalítica dos diferentes catalisadores na transesterificação metílica do óleo (Figura 5.9).

A niobia e a alumina mostraram-se cataliticamente inativas para a produção de biodiesel nas condições reacionais empregadas, pois após o tempo de reação não foram observados as fases biodiesel e glicerina, mesmo com a adição de água ao produto reacional.

Além do mais, as análises por Cromatografia em Camada Delgada, não revelaram a formação dos ésteres metílicos. Este fato pode ser atribuído aos sítios ácidos com força catalítica insuficiente para transesterificar o óleo de babaçu.

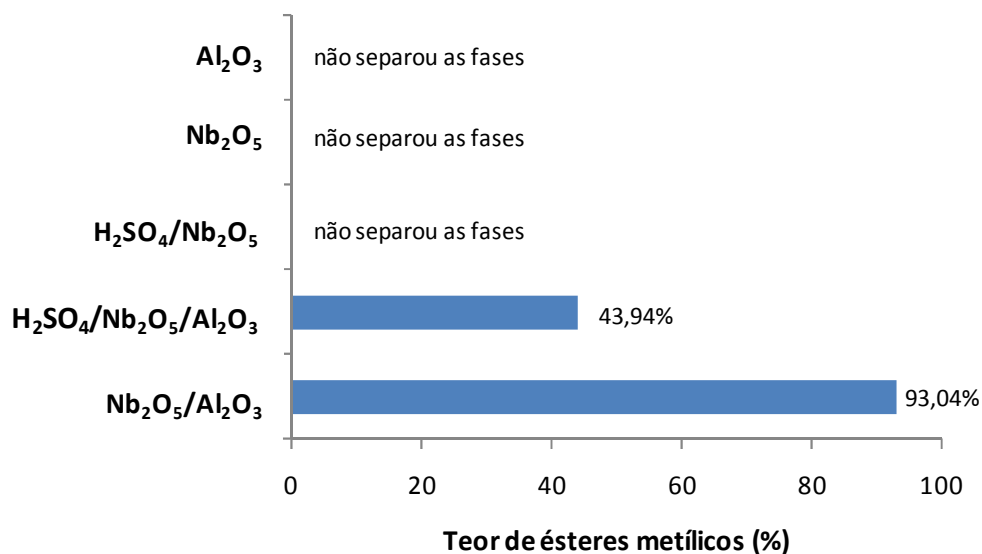


Figura 5.9 - Conversão do óleo de babaçu utilizando catalisadores heterogêneos

A sulfatação da niobia, diferente dos resultados apresentado pelos pesquisadores Brandão *et al.* (2009) não proporcionou um aumento da atividade catalítica da niobia, para conversão dos ácidos graxos em ésteres.

O catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido a partir da impregnação do precursor polimérico de nióbio sobre a alumina, apresentou uma conversão em ésteres metílicos satisfatória nas condições experimentais utilizadas, em torno de 93,04 %.

Acredita-se que sítios ácidos de Brønsted criados pela deposição da niobia na superfície da alumina são os responsáveis pelo desenvolvimento da atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de babaçu (Abdel-Rehim *et al.*, 2006).

A sulfatação da  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  reduziu sua atividade catalítica na transesterificação do óleo. Esse baixo rendimento pode estar relacionado à baixa formação de sítios ativos alusivos aos grupos  $\text{SO}_x$  superficiais, sendo que provavelmente a sulfatação superficial foi ineficiente.

A Figura 5.10 compreende o cromatograma do biodiesel de babaçu obtido na aplicação da niobia impregnada na alumina, com os ésteres metílicos que o compõem utilizando o método cromatográfico oficial.

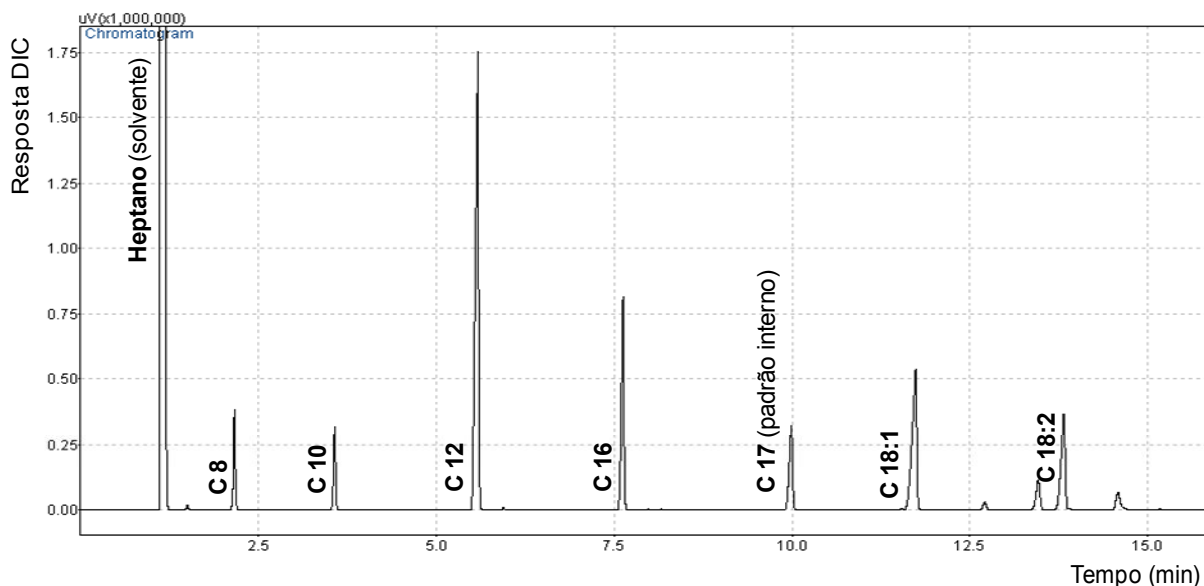


Figura 5.10 - Cromatograma do biodiesel obtido com  $Nb_2O_5/Al_2O_3$   
C8- octanoato de metila; C10- decanoato de metila; C12- dodecanoato de metila;  
C16- hexadecanoato de metila; C17- heptadecanoato de metila; C18:1(9)- 9-  
octadecenoato de metila; C18:2(9,12)- 9,12-octadecadienoato de metila

Considerando-se que a composição predominante do óleo de babaçu é de ácidos graxos saturados (Silva *et al.*, 2010), o perfil cromatográfico das amostras de biodiesel de babaçu apresentou uma composição em ésteres metílicos proporcional aos seus respectivos ácidos graxos, conferindo uma composição predominantemente do dodecanoato de metila, ou laurato de metila, obtido a partir do ácido láurico, característico do óleo de babaçu.

A glicerina bruta obtida na transesterificação do óleo de babaçu por catálise heterogênea ácida ainda não determinada a sua pureza, mas possivelmente poderá ser utilizada sem tratamento prévio nas reações de esterificação para produção dos GTBE, pois apresentou coloração muito clara, diferente das glicerinas brutas obtidas por catálise homogênea básica.



### 5.2.2 Transesterificação com aquecimento por microondas

Estudos recentes apontam que as reações de transesterificação de triacilglicerídeos sob aquecimento por microondas apresentam uma significativa redução no tempo de reação e elevados rendimentos, tanto por catálise homogênea (Nascimento *et al.*, 2009) quanto heterogênea (Zhang *et al.*, 2010).

Deste modo, realizou-se reações de transesterificação, catalíticas e não catalíticas, utilizando aquecimento por microondas e os catalisadores de niobia. Estas reações apresentaram mínimas conversões, até mesmo aquelas catalisadas com  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o qual apresentou um bom rendimento utilizando o aquecimento por condução.

Considerando-se que estas reações são reversíveis, realizou-se testes preliminares com tempos de reação menores que 1 hora (2, 5, 10 e 30 min). No entanto, os resultados também foram insatisfatórios.

Acredita-se que essa baixa conversão é decorrente da falta de agitação no reator de microondas. Além disso, a alta temperatura do meio reacional e conseqüentemente a alta pressão exercida pelos vapores do álcool dentro da célula diminuem a eficiência do catalisador, que permaneceu depositado no fundo do reator durante quase toda a reação.

### 5.3 Terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas

As reações de terc-butilação da glicerina foram conduzidas na presença de catalisadores ácidos, homogêneos e heterogêneos, com aquecimento por microondas. As mesmas foram monitoradas por análises cromatográficas, para identificação da formação dos produtos de reação.

### 5.3.1 Análises cromatográficas

Os éteres de glicerina obtidos na terc-butilação da glicerina foram inicialmente analisados qualitativamente por Cromatografia em Camada Delgada e por Cromatografia a gás com Espectrometria de Massas e em seguida foi realizada uma análise quantitativa por Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama.

#### 5.3.1.1 Cromatografia em Camada Delgada

As cromatoplasmas de sílica, reveladas com iodo, apresentaram uma conversão significativa da glicerina, visto a presença de uma mancha amarela acentuada, possivelmente dos éteres formados e poucos vestígios do reagente de partida, a glicerina.

O eluente éter de petróleo:acetato de etila permitiu a separação dos reagentes e produtos de reação, de forma efetiva devido a diferença de polaridade existente entre eles, conforme demonstra na Figura 5.11 a cromatoplasma das reações catalisadas com o  $H_2SO_4$ .

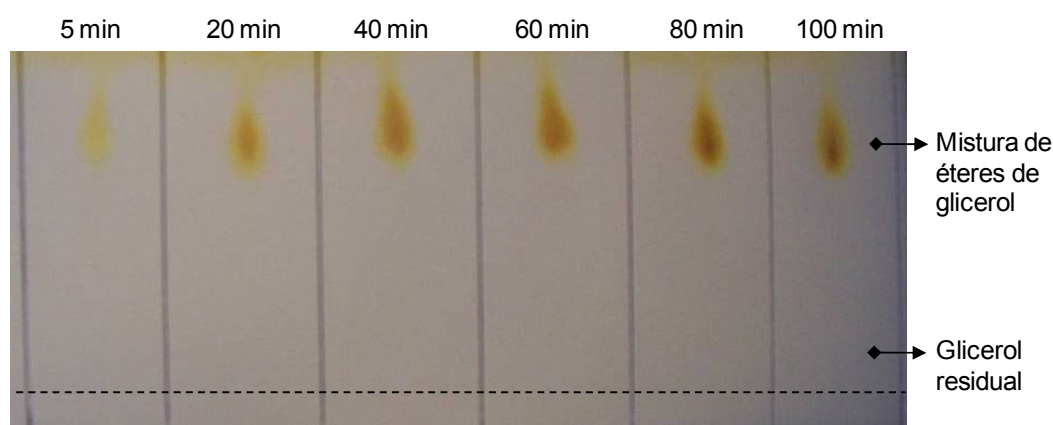


Figura 5.11 - Cromatografia em camada delgada dos produtos da reação de eterificação da glicerina, catalisada com  $H_2SO_4$

A separação pode ser convenientemente expressa como fator de retenção ( $R_f$ ), definido como a razão entre a distância percorrida na placa pela substância a partir do ponto de aplicação ( $\Delta x$ ), considerando-se para efeito de medida o centro de gravidade da mancha e a distância percorrida pela frente do solvente a partir do ponto original da amostra ( $\Delta y$ ), conforme:

$$R_f = \frac{\text{Distância da amostra } (\Delta x)}{\text{Distância da frente do solvente } (\Delta y)} \quad (12)$$

Nas análises por CCD foi possível detectar a presença da glicerina apenas na reação com 5 minutos. A intensidade das manchas dos éteres foi se intensificando ao longo do tempo e apresentaram fatores de retenção muito próximos (Tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Fator de retenção dos éteres de glicerina e glicerina na cromatoplaca

Compostos	Fator de Retenção					
	5 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
Éteres de Glicerina	0,67	0,69	0,70	0,70	0,68	0,67
Glicerina	0,11	nd*	nd*	nd*	nd*	nd*

\*nd = não determinado

Pequenas discrepâncias podem ser atribuídas à composição das misturas de éteres de glicerina formada, com variação da polaridade de acordo com a proporção de MTBG, DTBG e TTBG presentes. Porém, ressalta-se a simplicidade da técnica e sua eficácia na avaliação qualitativa do produto obtido.

### 5.3.1.2 Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas

A análise cromatográfica aliada a Espectroscopia de Massas foi necessária para identificação dos éteres de glicerol, pois não existem comercialmente na forma de padrões cromatográficos os compostos *1,3-di-terc-butoxi-propan-2-ol* (DTBG) e *1,2,3-tri-terc-butoxi-propano* (TTBG).

Na análise por GC-MS dos éteres de glicerol foi empregada a técnica de ionização por Impacto de elétrons (*Electron Impact*, EI) e o modo de aquisição “Varredura total de íons” (SCAN).

O cromatograma dos compostos em estudo e seus respectivos espectros de massas estão apresentados na Figura 5.12.

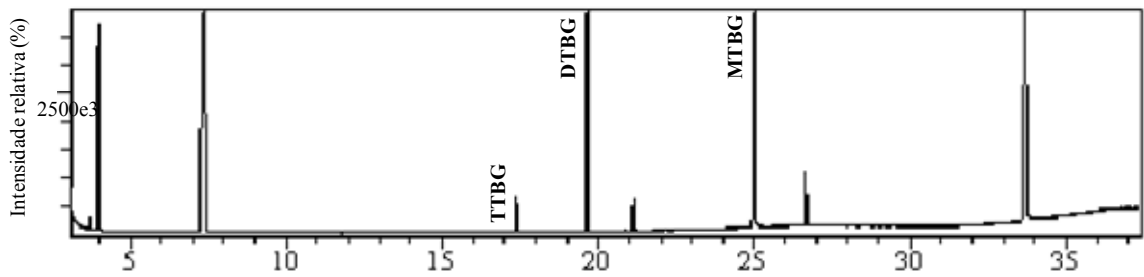
O cromatograma apresentou uma eficiente separação e resolução dos compostos em estudo. Não houve sobreposição de picos com a programação de temperatura utilizada, no entanto, apresentou um tempo de análise demorado, com mais de 35 minutos.

Em todos os espectros foi detectado um pico base massa/carga ( $m/z$ ) = 57, referente ao íon do grupo terc-butil  $[C_4H_9]^+$ . Porém, a avaliação dos espectros de massa pela técnica de EI, não possibilitou a identificação do íon molecular.

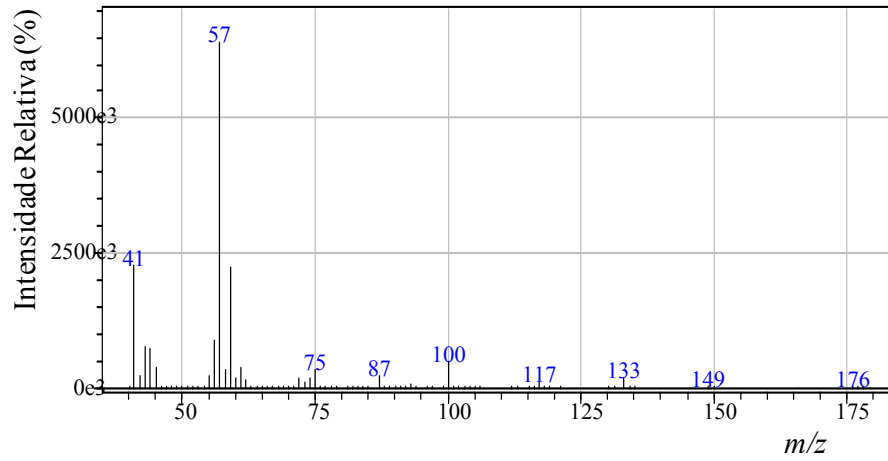
Deste modo, uma alternativa seria a Ionização Química (*Chemical Ionization*, CI), técnica em que a amostra é ionizada de forma mais suave. Além do mais, todos os espectros dos éteres de glicerol são muito semelhantes entre si, fato este também comprovado pelos pesquisadores Jamróz *et al.*, (2007).

Os espectros de massas dos éteres de terc-butila de glicerina também não constam nas bibliotecas de EM.

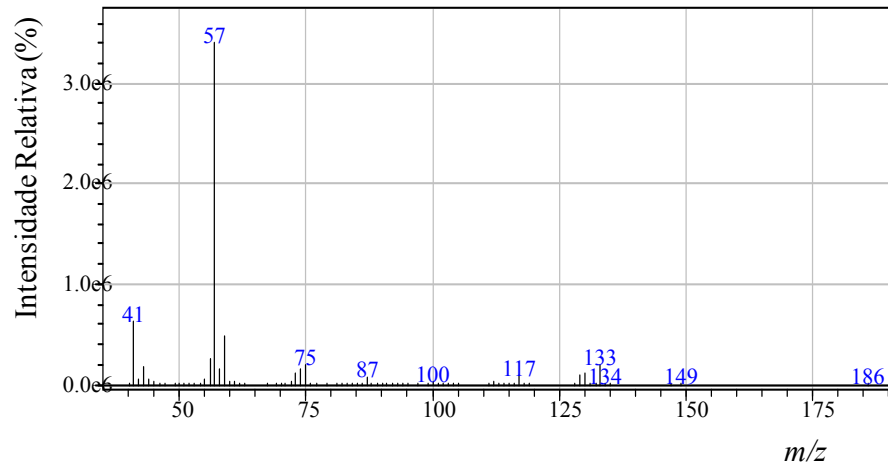
Assim, foi realizada uma proposta de fragmentação padrão para os respectivos éteres MTBG, DTBG e TTBG, conforme apresenta a Figura 5.13.



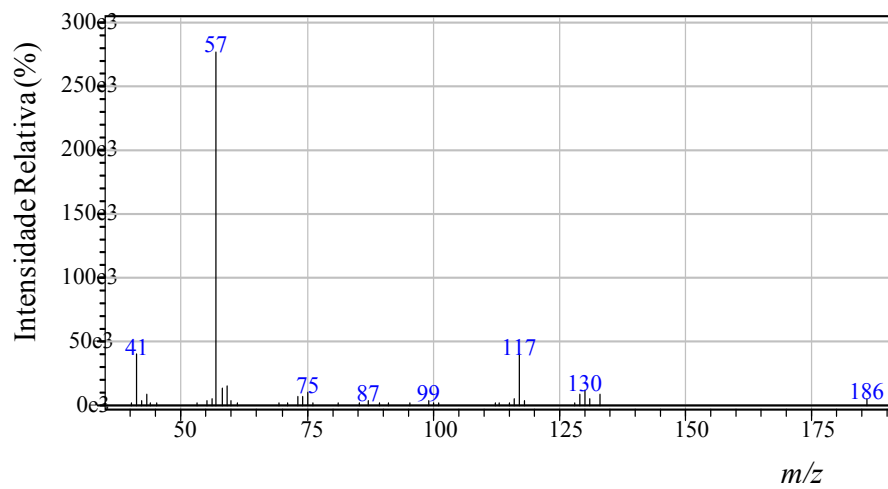
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.12 – Cromatograma e espectros de massas do MTBG (a), DTBG (b) e TTBG (c)

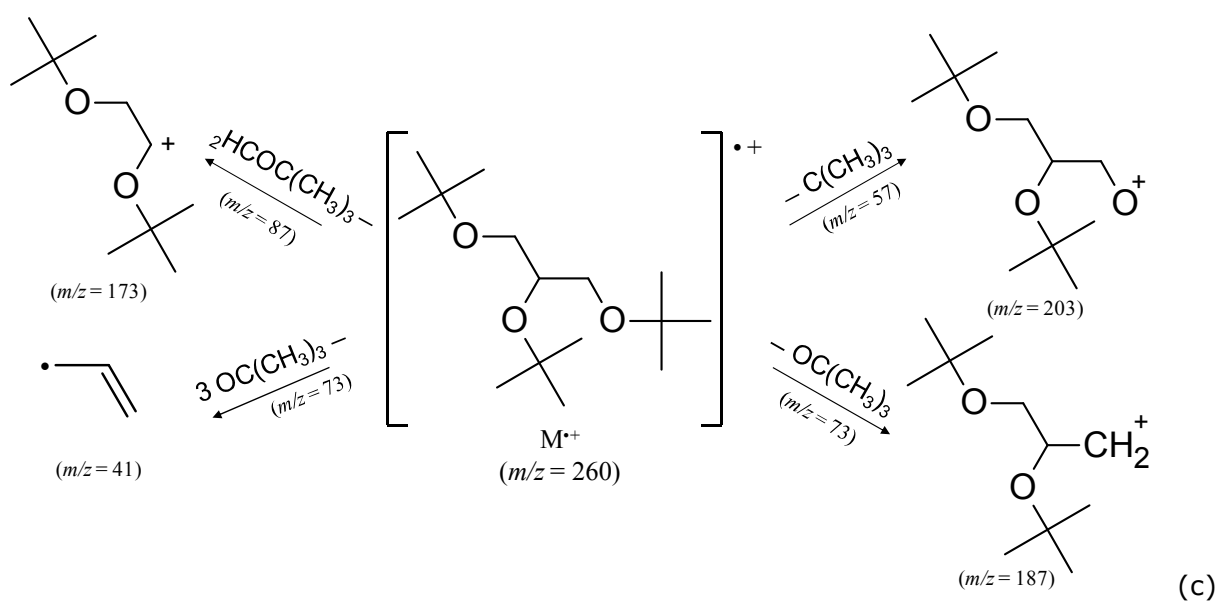
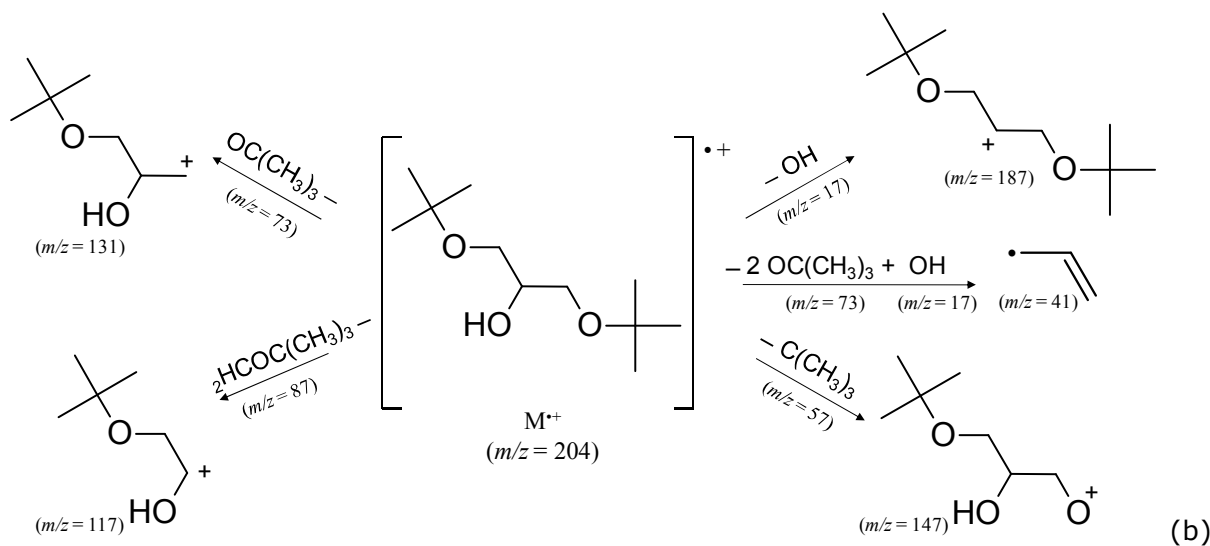
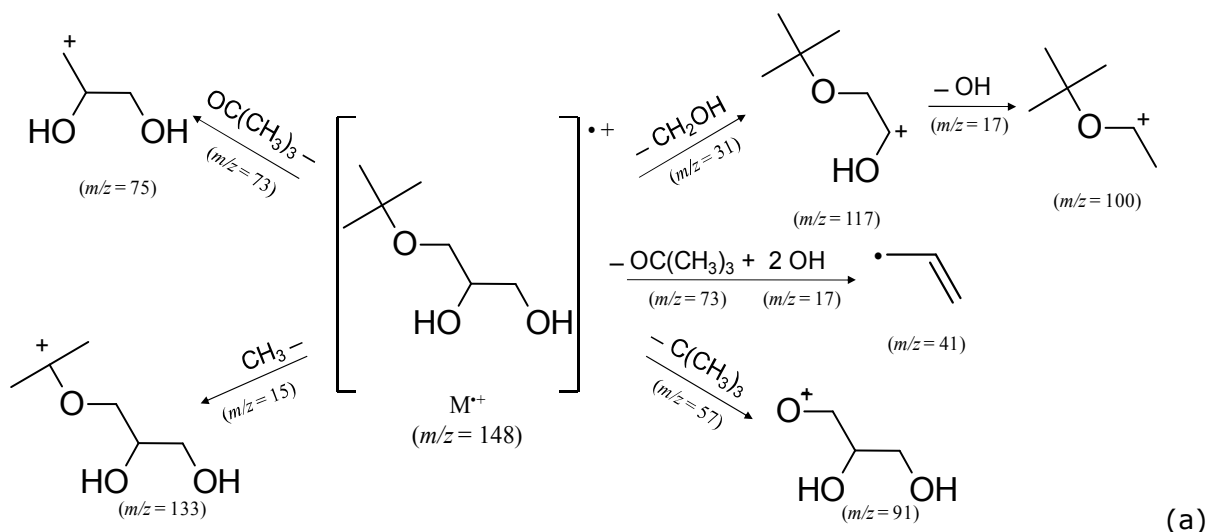


Figura 5.13 – Proposta de fragmentação para MTBG(a), DTBG(b) e TTBG(c)

O espectro de massa do MTBG apresenta íons em  $m/z = 133$  e  $m/z = 117$  originados da eliminação dos grupos metil  $[M-CH_3]^+$  e hidroximetil  $[CH_2-OH]^+$ , respectivamente, a partir do íon molecular  $[M]^+$ , seguido da eliminação do grupo hidroxila observado em  $m/z = 100$ .

Para o espectro do DTBG, o íon observado em  $m/z = 117$  é decorrente provavelmente da eliminação de um grupo terc-butoxi-metil  $[M-CH_2OC(CH_3)_3]^+$  a partir do íon molecular e em seguida também da eliminação da hidroxila obtendo-se o íon em  $m/z = 100$ .

No espectro do TTBG, o íon observado em  $m/z = 186$  é proveniente provavelmente da eliminação do terc-butanol a partir do íon molecular  $[M]^+$ , liberando um grupo terc-butil seguido de um próton. O fragmento em  $m/z = 87$  corresponde ao grupamento terc-butoxi-metil eliminado.

Em todos os espectros também foi detectado o íon  $m/z = 41$ , com uma intensidade considerável, oriundo possivelmente da eliminação do grupo terc-butoxi  $[M-OC(CH_3)_3]^+$  e hidroxila, este último no caso do MTBG e DTBG, obtendo-se o radical alil.

#### 5.3.1.3 Cromatografia a Gás com Detector por Ionização em Chama

As condições cromatográficas do método M5 (veja Tabela 4.6, item 4.6.3), usando GC-FID, foram selecionadas para uma análise quantitativa da glicerina, do diisobutileno e do MTBG. Com esse método as condições cromatográficas proporcionaram melhores resultados na separação, resolução dos compostos em estudo e principalmente um tempo de análise adequado.

A Figura 5.14 apresenta o cromatograma obtido por GC-FID do produto final da eterificação da glicerina com álcool terc-butílico, catalisada com ácido sulfúrico e aquecimento por microondas e na Tabela 5.4 os analitos e seus respectivos tempos de retenção.

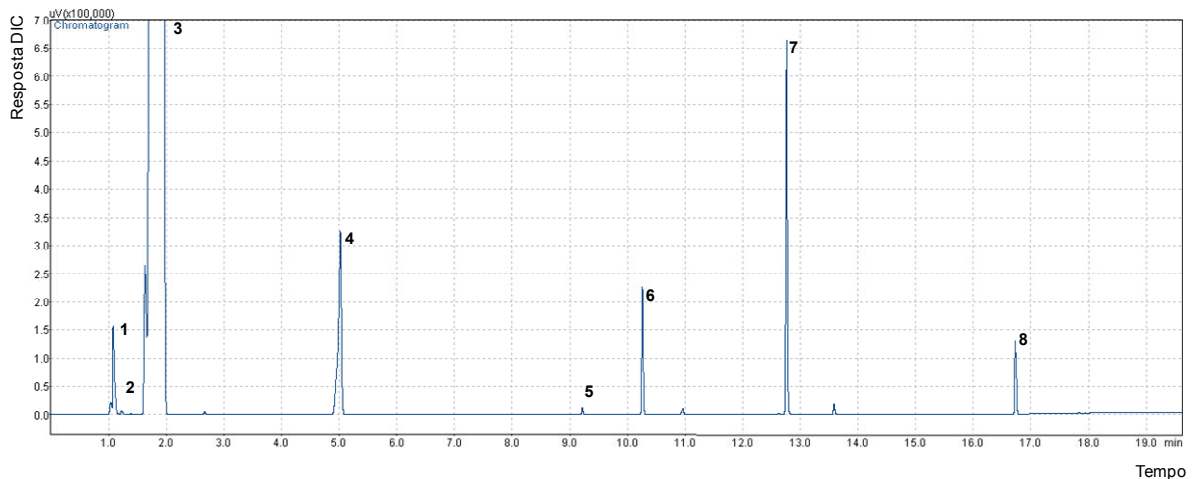


Figura 5.14 – Cromatograma da eterificação da glicerina com álcool terc-butílico e aquecimento por microondas

Tabela 5.4 – Compostos presentes após a conversão da glicerina e tempos de retenção

<b>Analitos</b>	<b>Tempo retenção* (min)</b>
(1) butano	1,14
(2) diisobuteno	1,31
(3) 2-propanol e álcool terc-butílico	2,01
(4) n-butanol	5,07
(5) 1,2,3-tri-terc-butoxi-propano (TTBG)	9,22
(6) 1,3-di-terc-butoxi-propan-2-ol (DTBG)	10,26
(7) 3-terc-butoxi-propano-1,2-diol (MTBG)	12,76
(8) glicerina	16,70

\* média de 3 injeções

Considerado que a separação cromatográfica é possível a partir da relação entre certas características físico-químicas e a polaridade dos analitos (Collins *et al.*, 2006), foi possível compreender a sequência de separação dos compostos no cromatograma.

Entre os éteres, o TTBG foi o primeiro a ser eluído, devido à baixa polaridade que acarreta pouca afinidade pela fase estacionária (polar), sendo eluído mais rapidamente. Em seguida, o DTBG é eluído e depois o MTBG, devido à presença de hidroxilas e conseqüentemente maior interação com a fase estacionária. E por último, a glicerina é eluída, pois esta é fortemente retida pela fase estacionária decorrente da presença de três hidroxilas na sua constituição.



#### 5.3.1.3.1 Avaliação do método GC-FID

A avaliação estatística do método foi realizada utilizando os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.

A seletividade do método, também chamada de especificidade, foi avaliada pelos tempos de retenção dos picos (veja Tabela 5.4). O cromatograma apresentado na Figura 5.14 apresentou boa resolução dos picos dos analitos de interesse.

Verifica-se, também, que o método foi capaz de distinguir o analito de outras espécies, ou seja, no cromatograma houve uma separação adequada entre esses analitos e algumas substâncias que estavam presentes em baixas concentrações, considerados contaminantes. Segundo Jamróz *et al.* (2007) estas substâncias podem ser os isômeros do butoxi-propano-diol e di-butoxi-propan-ol.

Para determinar o intervalo de linearidade, que mede quanto um gráfico da curva de calibração segue uma linha reta, foram construídas três curvas analíticas para os analitos diisobutileno, MTBG e glicerina, nos intervalos definidos de concentração.

Foram utilizados cinco pontos distintos de concentração, sendo cada ponto em triplicata, obtendo-se os valores indicados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Curva analítica para o diisobutileno, MTBG e glicerina

<b>Concentração (mg.mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área 1</b>	<b>Área 2</b>	<b>Área 3</b>	<b>Média</b>
<b>Diisobutileno</b>				
1,30	357.037	360.605	342.259	353.300,33
0,60	197.822	196.110	185.270	193.067,33
0,10	40.280	39.169	38.056	39.168,33
0,06	15.988	16.324	17.324	16.545,33
0,03	4.198	3.991	4.996	4.395,00
<b>MTBG</b>				
6,40	1.007.607	1.068.881	1.095.745	1.057.411,00
3,20	564.249	552.399	550.054	555.567,33
0,60	113.217	107.153	110.692	110.354,00
0,32	50.118	49.491	51.705	50.438,00
0,26	42.219	38.612	41416	40.749,33
<b>Glicerina</b>				
14,90	1.275.614	1.289.297	1.282.668	1.282.526,33
7,50	653.642	643.867	650.572	649.360,33
1,50	153.478	157.293	150.582	153.784,33
0,70	71.741	72.036	69.220	70.999,00
0,60	57.502	54.085	56.293	55.960,00

A Figura 5.15 demonstra graficamente os resultados obtidos para obtenção da curva analítica. A equação de regressão foi determinada pelo Método dos Mínimos Quadrados (Harris, 2008).

Esse método foi usado para encontrar a melhor reta que passa pelos pontos determinados anteriormente, através da equação da reta:

$$y = mx + b \dots \dots \dots (13)$$

sendo que  $m$  é o coeficiente angular e  $b$  é o valor de  $y$  na interseção da reta com o eixo  $y$ , denominado coeficiente linear.

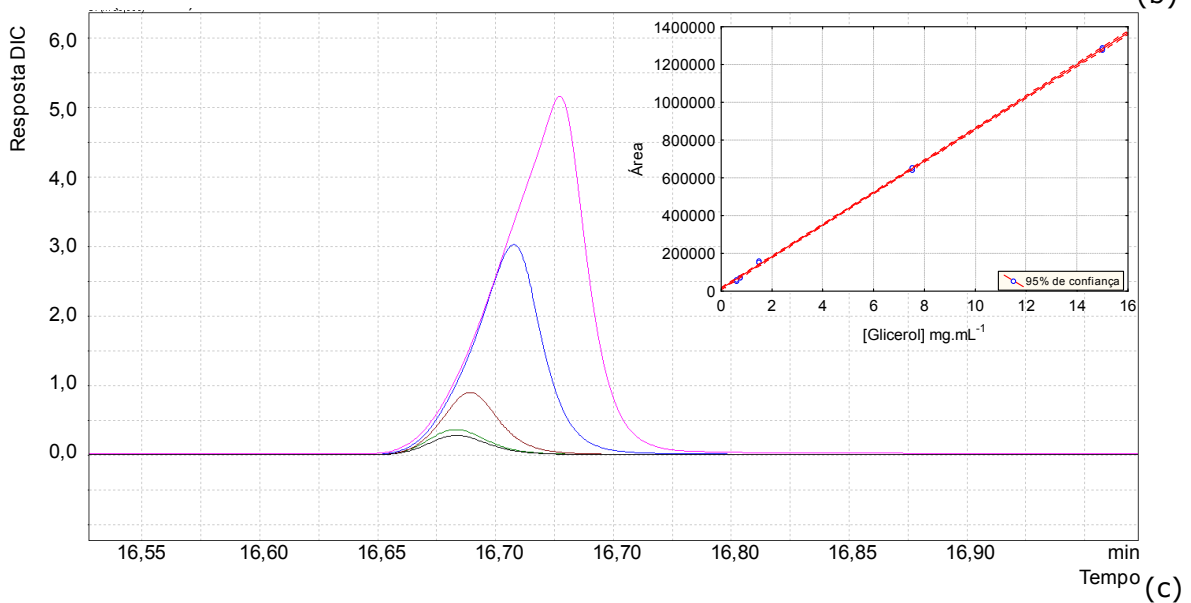
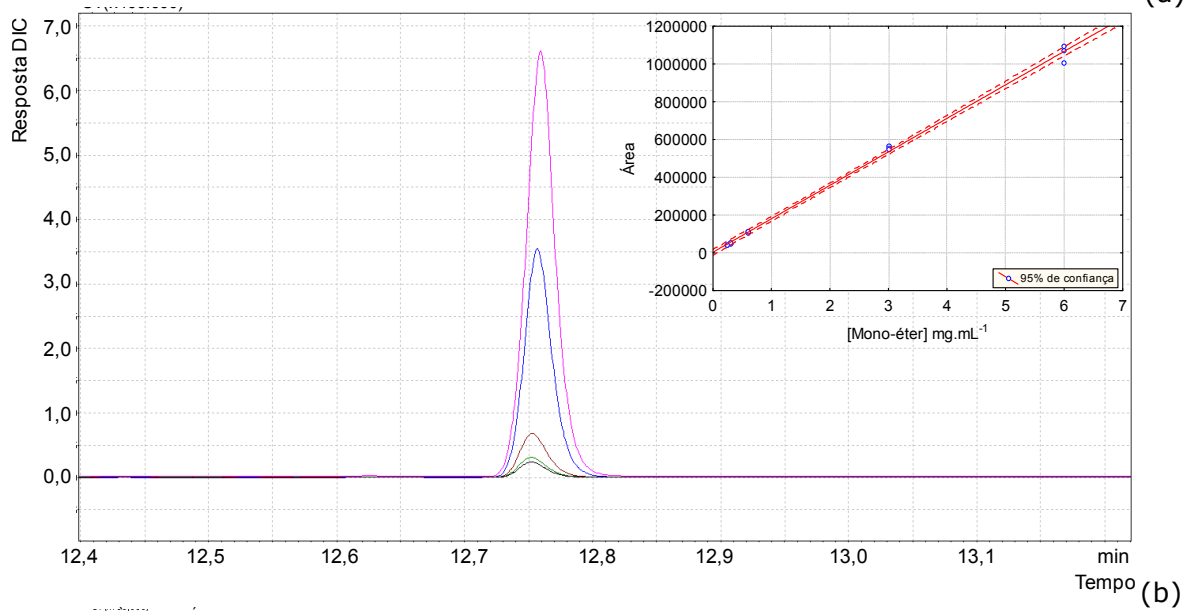
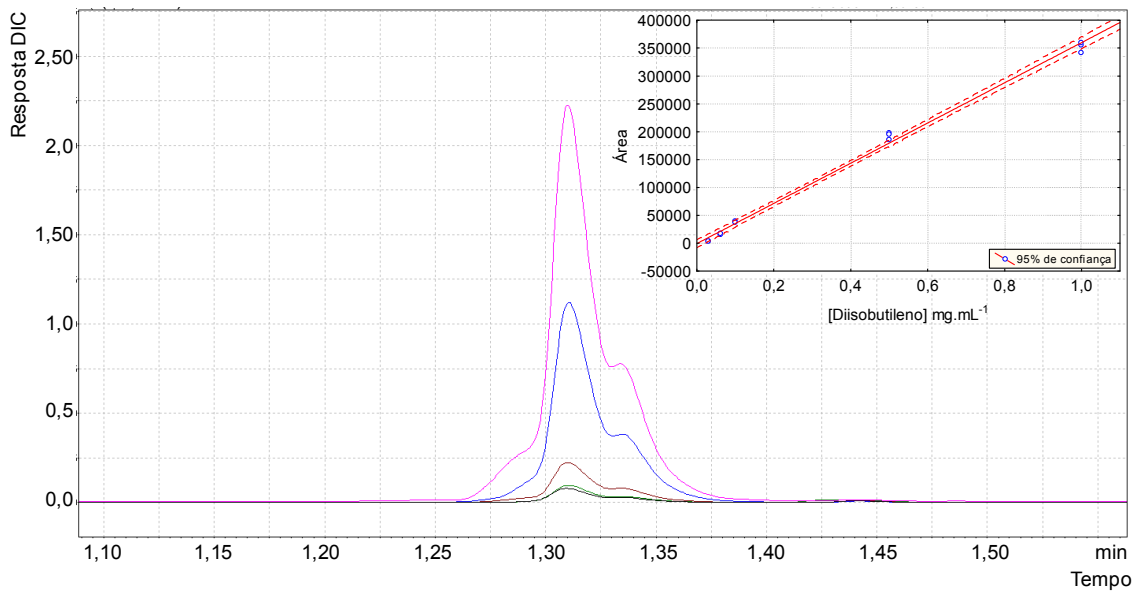


Figura 5.15 – Cromatogramas e curvas analíticas para o diisobutileno (a), MTBG (b) e glicerina (c)

Embora uma análise inicial possa ser feita com base na inspeção do gráfico e determinação do valor do coeficiente de determinação,  $R^2$ , que mede a qualidade de confiança depositada na equação de regressão como instrumento de precisão, deve ser também determinada pela Análise de Variância (ANOVA) com um intervalo de confiança de 95% (Reto *et al.*, 2008). O teste foi realizado através do cálculo da razão das médias quadráticas (Tabela 5.6), obtidos pelo software Microsoft Excel.

Tabela 5.6 - Análise de variância para os dados da curva analítica

<b>Efeitos</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Grau de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>	<b>Teste F</b>	
				<b>Calculado</b>	<b>Tabelado</b>
<b>Diisobutileno</b>					
Regressão	$1,64 \times 10^{11}$	1	$1,64 \times 10^{11}$	2155,6	10,13
Resíduo	$2,28 \times 10^8$	3	$7,60 \times 10^7$		
Total	$1,64 \times 10^{11}$	4			
$R^2$	0,997501				
Equação	$y = 275873x + 1879,6$				
<b>MTBG</b>					
Regressão	$1,44 \times 10^{12}$	1	$1,44 \times 10^{12}$	7221,9	10,13
Resíduo	$5,99 \times 10^8$	3	$2 \times 10^8$		
Total	$1,44 \times 10^{12}$	4			
$R^2$	0,999271				
Equação	$y = 165286x + 3347,2$				
<b>Glicerina</b>					
Regressão	$2,10 \times 10^{12}$	1	$2,09 \times 10^{12}$	8649,5	10,13
Resíduo	$7,26 \times 10^8$	3	$2,42 \times 10^8$		
Total	$2,09 \times 10^{12}$	4			
$R^2$	0,999747				
Equação	$y = 85105x + 12998,7$				

A indicação de existência de relação linear entre as variáveis dependente y e independente x foi altamente significativa e confirmada com o  $F_{cal}$  que foi superior ao  $F_{tab}$ , para todos os três analitos. Os valores obtidos para o  $R^2$  confirmam a linearidade das curvas de calibração, ou seja, apresentaram um valor acima de 0,995 que corresponde a um bom ajuste linear (Harris, 2008).

A incerteza do instrumento, ou incerteza de injeção, foi determinada injetando uma mesma quantidade de uma mesma amostra no cromatógrafo. Foi escolhida uma amostra aleatória dentre

os experimentos realizados. Os resultados encontrados de repetitividade das análises, expressos em porcentagem de coeficiente de variação estão demonstrados na Tabela 5.7. Conforme Harris (2008), quanto menor for o coeficiente de variação mais preciso será o conjunto de medidas. Entretanto, observa-se que os resultados apresentaram coeficientes de variação relativamente alto, que podem ser justificados por meio da curva de Horwitz (Harris, 2008), pois a medida que a concentração do analito diminuiu o coeficiente de variação dos valores médios obtidos tendem a aumentar.

Tabela 5.7 – Valores de concentração obtidos na repetitividade para o diisobutileno, MTBG e glicerina

<b>Repetição</b>	<b>[diisobutileno] mg.mL<sup>-1</sup></b>	<b>[MTBG] mg.mL<sup>-1</sup></b>	<b>[Glicerina] mg.mL<sup>-1</sup></b>
1	0,12	4,32	3,93
2	0,24	4,02	3,24
3	0,16	4,85	3,46
4	0,19	4,47	3,85
5	0,17	4,91	3,43
6	0,11	4,56	4,49
7	0,23	4,44	3,74
8	0,17	4,76	3,34
9	0,21	4,36	3,79
10	0,14	4,69	3,33
M	0,17	4,54	3,66
DP	0,04	0,27	0,38
CV (%)	25,30	6,01	10,39

M: média, DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação; MTBG: mono-éter

A incerteza das medidas foi determinada pela adição padrão dos analitos diisobutileno, MTBG e glicerina. Foi utilizada a mesma amostra escolhida aleatoriamente para a determinação da precisão, pois não foi possível adquirir um material de referência ou preparar um branco exatamente com a mesma matriz da amostra desconhecida (Tabela 5.8). A quantidade percentual recuperada pelo processo foi determinada usando-se a Equação (14):

$$Rec (\%) = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor real}} \times 100 \quad (14)$$

Os valores de recuperação se encontram dentro do intervalo de variação aceitável na faixa de concentração recomendada. Segundo Brito *et al.* (2003) esses valores são estimados considerando-se que análises de elementos majoritários costumam apresentar erros sistemáticos relativos muito inferiores àqueles obtidos para analitos em concentrações muito pequenas. Tais valores são sugeridos pelo manual da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC).

Tabela 5.8 – Valores de recuperação para o diisobutileno, MTBG e glicerina

<b>C<sub>i</sub> (mg.mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>f</sub> (mg.mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>m</sub> (mg.mL<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Recuperação média (%)</b>
<b>Diisobutileno</b>				
0,17	0,02	0,175	0,098	92,1
	0,50	0,640	0,124	95,5
	1,00	1,145	0,119	97,9
<b>MTBG</b>				
4,54	0,02	4,540	0,178	99,6
	0,50	4,845	0,194	96,1
	1,00	5,390	0,154	97,3
<b>Glicerina</b>				
3,66	0,02	3,665	0,205	99,6
	0,50	3,995	0,136	96,0
	1,00	4,590	0,199	98,5

\* média de 3 injeções  
C<sub>i</sub>: concentração inicial

C<sub>f</sub>: concentração fortificada  
C<sub>m</sub>: concentração média obtida

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva analítica, considerado estatisticamente confiável (Ribani *et al.*, 2004). O LD e LQ foram obtidos a partir das Equações (15) e (16):

$$LD = \frac{(Dp_c)3}{IC} \quad (15)$$

$$LQ = \frac{(Dp_c)10}{IC} \quad (16)$$

onde Dp<sub>c</sub> representa o desvio padrão das medidas e o IC representa o valor do coeficiente angular da reta (Santos *et al.*, 2006; Harris, 2008). A taxa de variação de equação para obtenção do IC foi obtida derivando os valores a e b na equação linear (Equação 13), onde *m* é inclinação da tangente (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Limite de detecção e quantificação para o diisobutileno, MTBG e glicerina

<b>Analito</b>	<b>NR</b>	<b>SAM</b>	<b>DP</b>	<b>IC</b>	<b>LD/mg.mL<sup>-1</sup></b>	<b>LQ/mg.mL<sup>-1</sup></b>
Diisobutileno	10	124	0,151	275873,4	$2,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
MTBG	10	280	0,501	165286,0	$9,0 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-5}$
Glicerina	10	181	0,589	85105,1	$2,1 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-5}$

NR: número de replicata; SAM: sinal analítico médio; DP: desvio padrão; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; IC: coeficiente angular

Portanto, as menores quantidades dos analitos detectáveis foram de 0,002, 0,009 e 0,021 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente para o diisobutileno, MTBG e glicerina. Por outro lado, os limites de quantificação foram de 0,005, 0,030 e 0,069 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 5.3.2 Terc-butilação da glicerina por catálise ácida

Reações químicas acontecem devidas principalmente a fatores cinéticos. Assim foram realizadas reações de eterificação da glicerina (catalíticas e não-catalíticas) em virtude dos relatos acerca do efeito de microondas sobre a cinética de reações (Wang *et al.*, 2003; Zou *et al.*, 2009). A Tabela 5.10 e a Figura 5.16 apresentam a conversão da glicerina em éteres na presença de catalisadores ácidos homogêneos e heterogêneos, assim como sem o uso de catalisador.

Tabela 5.10 – Influência dos catalisadores na terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas

<b>Tempo de reação (min)</b>	<b>Conversão da glicerina (%)</b>			
	<b>NC</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>TsOH</b>
5	0,02	0,15	27,84	1,722
20	0,14	0,99	46,32	14,143
40	0,66	1,00	52,13	14,723
60	1,10	1,40	55,40	43,898
80	1,01	1,40	68,72	43,972
100	1,22	1,41	57,76	43,983

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ácido sulfúrico, TsOH: ácido p-toluenosulfônico,  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Niobia suportada em alumina, NC: não catalítica

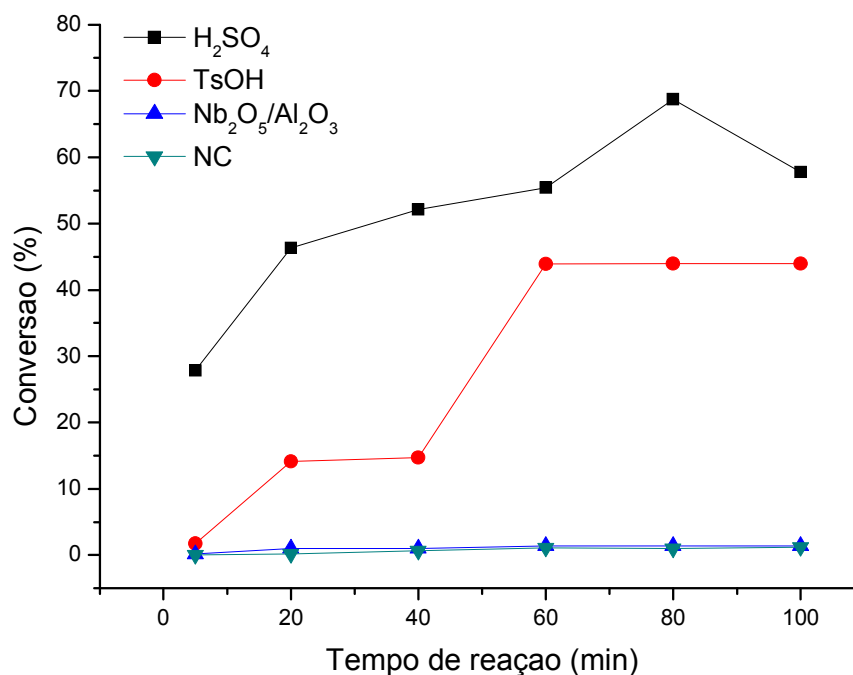


Figura 5.16 – Influência dos catalisadores na terc-butilação da glicerina com aquecimento por microondas

É notório que em reações aquecidas com microondas sucede a interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, capaz de produzir calor e conseqüentemente aumentar a temperatura do sistema (Fortuny *et al.*, 2008), proporcionando em alguns casos até conversões na ausência de catalisadores. No entanto, as microondas, no caso da eterificação da glicerina, não foram suficientes para conduzir à formação dos éteres de glicerol nas reações não-catalíticas (Kappe *et al.*, 2009) e catalisadas com a niobia modificada, apesar de pesquisadores (Will *et al.*, 2004) enfatizarem a eficiência da ação das microondas para acelerar reações com catálise heterogêneas.

Vale ressaltar que nas reações catalisadas com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observou que o material sólido permaneceu completamente depositado no fundo do recipiente, em função da sua elevada densidade em relação aos reagentes e da pressão exercida pelos próprios vapores das substâncias presentes no sistema. Uma alternativa seria o uso de agitação no reator de microondas, capaz de promover maior interação reagentes/catalisador.



Como esperado, foram observadas conversões muito superiores com a utilização de catalisador homogêneo, empregando ácidos fortes, comparados com as reações precedentes.

O agente eterificante (terc-butanol), neste caso, possui características específicas, como líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, inodoro, viscoso, completamente solúvel em água e álcool (Ilyushin *et al.*, 2008; Bakhrou *et al.*, 2010). Acredita-se que a completa miscibilidade dos reagentes glicerina/terc-butanol e dos catalisadores no meio reacional contribuiu para um melhor rendimento nas reações com catálise homogênea. Embora a viscosidade elevada da glicerina promova baixa difusão do substrato (Bakhrou *et al.*, 2010), esta é recompensada pela baixa viscosidade do álcool. Portanto, acredita-se que a viscosidade da mistura reacional não afetou o campo magnético da energia de microondas (Barboza *et al.*, 2001).

O ácido fosfórico ( $pK_{a1} = 2,12$ ;  $pK_{a2} = 7,21$  e  $pK_{a3} = 12,67$ ) foi testado na reação de eterificação, entretanto não houve condições de avaliar a sua eficiência catalítica, pois no momento da sua adição ao álcool observou-se a precipitação de um sólido.

A atividade catalítica do ácido p-toluenosulfônico ( $pK_a = -2,8$ ) foi maior em relação aos catalisadores já discutidos, atingindo seu equilíbrio em 60 minutos de reação, com rendimento acima de 40%. Sua eficiência catalítica possivelmente foi afetada devido à presença de água no meio reacional, subproduto da reação de eterificação do glicerol, capaz de desativá-lo.

A reação catalisada com o ácido sulfúrico ( $pK_a = -3$ ) foi superior a todos os catalisadores, com um rendimento de aproximadamente 70% de éteres de glicerol, quase duas vezes maior do que o resultado obtido com o ácido p-toluenosulfônico, em função da sua maior acidez.

Em sistemas homogêneos, as espécies estão uniformemente distribuídas. Nesses casos, supõe-se que a velocidade de reação tende a aumentar, à medida que as irradiações são absorvidas, resultando em uma maior possibilidade de choques entre as moléculas por unidade

de tempo. Consequentemente aumenta a probabilidade de colisões efetivas, devido à redução da energia de ativação necessária. Além do mais, a pressão no reator tem um efeito significativo que contribui para o aumento da velocidade de reação (Atkins, 2003).

O produto obtido na terc-butilação da glicerina, catalisada com o ácido sulfúrico e com aquecimento por microondas, foi comparado com o produto obtido nas mesmas condições reacionais com aquecimento por condução térmica, em virtude dos efeitos apontados por vários pesquisadores sobre a seletividade das microondas em sínteses orgânicas. A Tabela 5.11 apresenta a proporção de MTBG, DTBG e TTBG na mistura final dos éteres de glicerina em cada reação.

Tabela 5.11 – Comparação da terc-butilação com aquecimento de microondas e térmico, catalisada com ácido sulfúrico

<b>Compostos</b>	<b>Conversão (%)</b>	
	<b>Microondas</b>	<b>Térmico</b>
MTBG	78,51	87,40
DTBG	20,12	12,33
TTBG	1,37	0,27

Os rendimentos nas duas reações foram aproximados, 68,72% para as reações com aquecimento por microondas e 71% por condução térmica. Dentre os éteres de glicerina formados, as reações utilizando irradiações de microondas proporcionaram uma maior seletividade para formação dos DTBG e TTBG, fornecendo uma boa alternativa de rota sintética para a transformação da glicerina em um potencial aditivo a combustíveis.

### 5.3.2.1 Triagem das variáveis usando Planejamento Fatorial Fracionado na terc-butilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico

É notório que a conversão da glicerina em éteres depende de variáveis reacionais. Portanto, foi realizada uma triagem das principais

variáveis por meio de um planejamento fatorial fracionado, capaz de determinar os efeitos principais e suas interações sobre a resposta de interesse.

### 5.3.2.1.1 Fatorial Fracionado

Os planejamentos fracionários permitem com um menor número de experimentos uma triagem eficaz de um conjunto de muitas variáveis (Barros Neto *et al.*, 2007). Neste contexto, utilizou-se um planejamento fatorial fracionário  $2^{5-2}$  para avaliar o efeito da razão molar álcool:glicerina (RM), da quantidade de catalisador (C), da temperatura (T), do tempo de reação (t) e da taxa de aquecimento (A) na conversão da glicerina em éteres, de forma a descartar as variáveis não significativas. A ordem dos experimentos foi realizada de forma aleatória, para minimizar os erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados de rendimento no fatorial fracionado  $2^{5-2}$ , incluindo os efeitos principais e as suas interações.

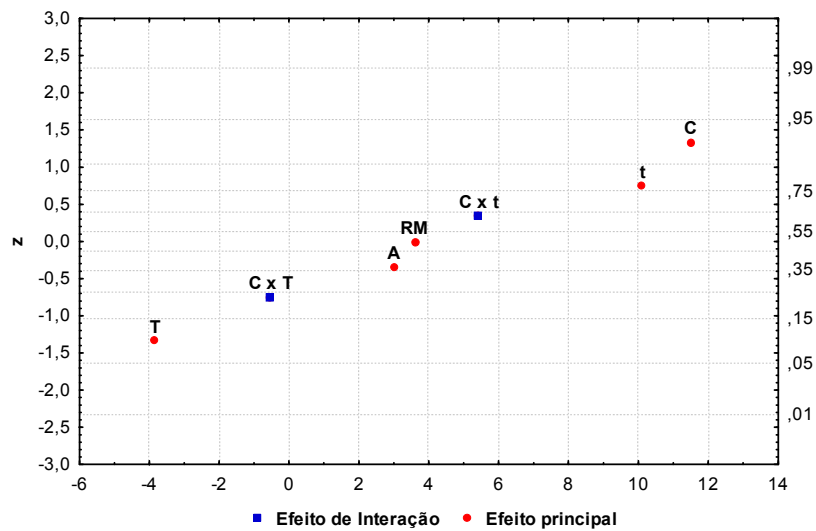
Tabela 5.12 – Resultados do fatorial fracionado  $2^{5-2}$

<b>Ensaio</b>	<b>RM</b>	<b>C</b>	<b>T</b>	<b>t</b>	<b>A</b>	<b>R<sub>G</sub> (%)</b>
1	-1	-1	-1	-1	1	45,60
2	1	-1	-1	1	-1	50,89
3	-1	1	-1	1	-1	64,76
4	1	1	-1	-1	1	55,81
5	-1	-1	1	1	1	46,97
6	1	-1	1	-1	-1	42,90
7	-1	1	1	-1	-1	44,82
8	1	1	1	1	1	66,94
<b>Efeitos principais</b>	3,60	11,49	-3,85	10,11	2,99	
<b>Efeitos de interações</b>	C/T = -0,55 C/t = 5,43					

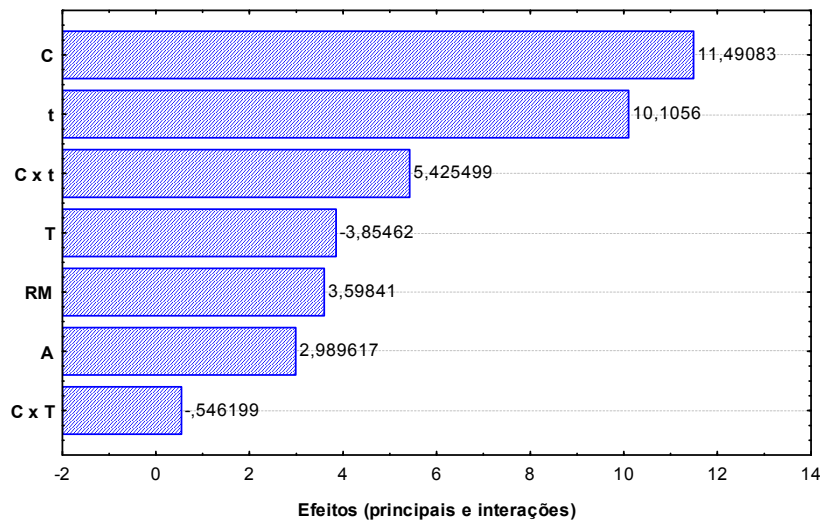
RM: razão molar glicerina:álcool, C: quantidade de catalisador, T: temperatura, t: tempo, A: taxa de aquecimento, R<sub>G</sub>: conversão da glicerina

A análise estatística da influência das variáveis sobre o processo foi efetuada com o programa Statistica 7.0 e mostrou que a quantidade de catalisador (efeito principal = 11,49) e o tempo de reação (efeito principal = 10,11) foram os fatores estatisticamente mais importantes na resposta de conversão da glicerina, seguidos da interação das mesmas (efeito de interação C/t = 5,43). Ou seja, o efeito da quantidade de catalisador depende consideravelmente do nível do tempo de reação.

A curva da distribuição de probabilidade normalizada e o gráfico de Pareto dos efeitos e interações, em valores absolutos são apresentados na Figura 5.17.



(a)



(b)

Figura 5.17 – Estudo dos efeitos obtidos no fatorial fracionado  $2^{5-2}$ :  
 (a) Gráfico normal dos efeitos e (b) Gráfico de Pareto

O Gráfico Normal mostra claramente que os efeitos principais, quantidade de catalisador e tempo, são estatisticamente significativos. Esses dados são confirmados pelo Gráfico de Pareto, onde pode ser inferido que a quantidade de catalisador foi a variável mais importante na conversão da glicerina. O valor positivo de seu coeficiente significa que a quantidade de catalisador é favorecida em valores de 0,8% (m/m), proporcionando um aumento considerado no rendimento da reação.

O segundo fator mais significativo na otimização do sistema foi o tempo de reação, também de forma crescente. A conversão da glicerina tende a aumentar consideravelmente com o aumento do tempo de reação.

Os demais fatores também apresentaram certa influência na reação, mas foi o efeito secundário da interação "catalisador x tempo", que influenciou significativamente na escolha dos fatores. Portanto, na continuação da otimização desse trabalho, tais fatores serão explorados a seguir, utilizando um planejamento completo, avaliando de forma mais aprofundada a influência da quantidade de catalisador e do tempo de reação na conversão da glicerina.

#### 5.3.2.1.2 Seletividade no Fatorial Fracionado

Considerando o interesse pela formação dos éteres de glicerol a Tabela 5.13 apresenta as seletividades das reações de terc-butilação do glicerol realizadas no Planejamento Fatorial Fracionado para obtenção do mono-éteres ( $S_{MTBG}$ ), di-éteres ( $S_{DTBG}$ ) e tri-éteres ( $S_{TTBG}$ ) e diisobutileno ( $S_{DI}$ ).

A seletividade para o MTBG e DI foi obtida a partir dos resultados das suas respectivas curvas analíticas e a seletividade para o DTBG e TTBG foi obtida a partir de cálculos obtidos da padronização interna.

Depois foram realizados os cálculos proporcionais à quantidade de glicerina, reagente limitante.

Tabela 5.13 – Seletividade no fatorial fracionado 2<sup>5-2</sup>

<b>Ensaio</b>	<b>S<sub>MTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>DTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>TTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>DI</sub> (mg)</b>
1	96,59	3,41	traços	traços
2	100,00	traços	traços	traços
3	80,95	18,01	1,05	3,1
4	97,04	2,96	traços	traços
5	82,22	17,02	0,75	12,3
6	98,00	2,00	traços	traços
7	77,25	21,56	1,19	16,1
8	80,49	17,89	1,63	10,2

S<sub>MTBG</sub>: seletividade para mono-éter, S<sub>DTBG</sub>: Seletividade para di-éter, S<sub>TTBG</sub>: seletividade para tri-éter, S<sub>DI</sub>: seletividade para diisobutileno

Uma vez que os éteres de glicerina superiores (DTBG e TTBG) são os produtos mais adequados para uso como aditivos em diesel, as variáveis que influenciam na sua formação também interessam ao sistema.

A partir dos dados para seletividade em éteres (S<sub>MTBG</sub>, S<sub>DTBG</sub> e S<sub>TTBG</sub>), o estudo dos efeitos aponta a quantidade de catalisador como a variável que mais influenciou na seletividade desses produtos, corroborando com os resultados para a conversão do glicerol (R<sub>G</sub>).

No entanto, os dados da seletividade para o diisobutileno não apresentaram dados significativos, portanto, seus resultados não foram considerados. Acredita-se que estes foram insatisfatórios, pois em muitas amostras não foi possível quantificar o diisobutileno, possivelmente devido à sua alta volatilidade. Apesar do condicionamento das amostras à baixa temperatura, no momento da abertura do reator foi observado o aparecimento de bolhas de gás, possivelmente do alceno, em quase todas as amostras. A presença de bolhas era mais intensa em experimentos onde se utilizavam temperaturas mais elevadas.

### 5.3.2.2 Otimização usando Planejamento Fatorial Completo na terbutilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico

Tendo sido selecionados os fatores mais importantes, a próxima etapa consistiu em avaliar quantitativamente a influência das variáveis escolhidas sobre a resposta de interesse, ou seja, otimizar o processo de conversão da glicerina utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta.

#### 5.3.2.2.1 Fatorial Completo

O delineamento experimental empregado foi o planejamento fatorial completo, com pontos centrais e axiais. O ponto central foi repetido três vezes a fim de determinar a variabilidade dos resultados e avaliar os erros experimentais.

A Tabela 5.14 apresenta os valores reais e codificados da matriz do planejamento fatorial completo  $2^2$ , com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais, para o estudo das variáveis selecionadas no processo de triagem, ou seja, tempo de reação e a quantidade de catalisador, em função da resposta conversão da glicerina. Esses experimentos também foram realizados de forma aleatória para minimizar os erros.

Tabela 5.14 – Resultados do fatorial completo 2<sup>2</sup>

Ensaio	Tempo	Catalisador	R <sub>G</sub> (%)
1	-1	-1	34,81
2	-1	1	60,59
3	1	-1	64,03
4	1	1	71,59
5	-1,4	0	37,36
6	1,4	0	68,20
7	0	-1,4	48,84
8	0	1,4	69,70
9	0	0	50,04
10	0	0	48,47
11	0	0	52,01

R<sub>G</sub>: conversão da glicerina

Os efeitos principais, suas interações e o erro padrão na conversão da glicerina estão apresentados na Tabela 5.15 e de forma gráfica na Figura 5.18, empregando o Diagrama de Pareto. Os efeitos obtidos para cada variável e suas interações são estatisticamente significativos, em virtude dos valores de p correspondentes serem menores que 0,05, a 95% de confiança, com exceção do efeito da quantidade de catalisador para o modelo quadrático.

Tabela 5.15 - Efeitos dos fatores na conversão da glicerina

Fatores	Coefficientes	Erro padrão	t <sub>cal</sub> * (3)	Valor p*
<b>Média</b>	50,17	1,02	49,00	0,0004
<b>Efeitos principais</b>				
Tempo (L)	20,96	1,25	16,71	0,0036
Tempo (Q)	3,47	1,49	2,32	0,1458
Catalisador (L)	15,71	1,25	12,53	0,0063
Catalisador (Q)	9,96	1,49	6,67	0,0217
<b>Efeito de interação</b>				
Tempo x Catalisador	-9,11	1,77	-5,14	0,0359

\* t<sub>cal</sub> = valor de influência no processo

p = probabilidade de significância do teste t

L = modelo linear      Q = modelo quadrático

Os valores absolutos de t<sub>cal(3,5%/2)</sub> também denominado efeitos estimados, indicam que os valores a partir de 4,30 são considerados significativos.



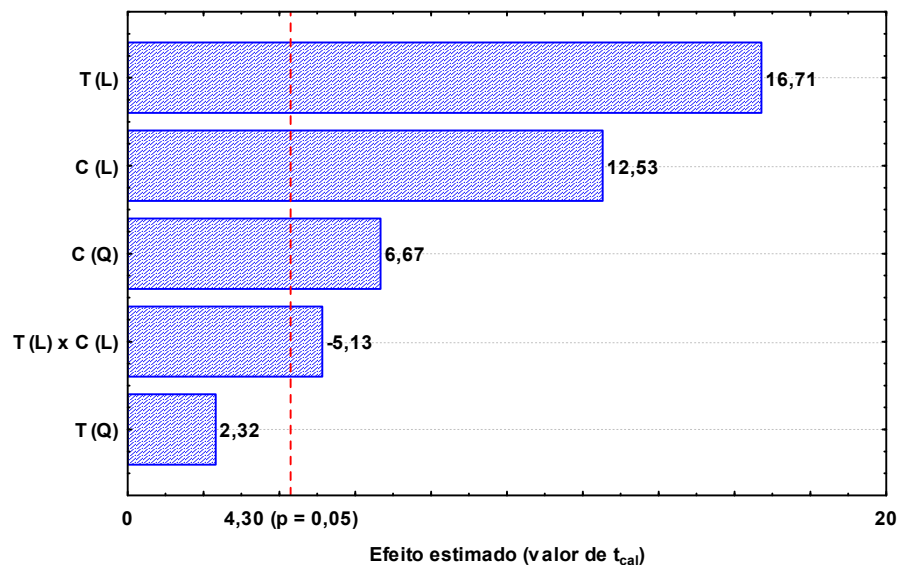


Figura 5.18 - Gráfico de Pareto com os efeitos estimados

O efeito linear das variáveis tempo e quantidade de catalisador tem influência estatisticamente significativa sobre a conversão da glicerina, pois ultrapassaram o valor de  $p$ , no nível de confiança 95%, representado pela linha vertical tracejada. Elas apresentaram uma influência positiva na conversão da glicerina, ou seja, à medida que se eleva seus níveis também aumenta a conversão da glicerina.

Entretanto, a interação das respectivas variáveis, em contraste com o resultado apresentado no processo de triagem, demonstrou uma influência negativa. Vale ressaltar que este estudo é mais abrangente, ou seja, utilizou-se uma ampla faixa de trabalho. Além do mais, à medida que o tempo aumenta os mono-éteres passam também a reagir com o álcool produzindo os di-éteres, que por sua vez reage com outra molécula de álcool formando os tri-éteres.

A análise dos resíduos demonstra que os coeficientes de regressão para conversão da glicerina (Tabela 5.16) apresentaram valores estatisticamente significativos, a 95% de confiança.

Tabela 5.16 - Coeficientes de regressão na conversão da glicerina

<b>Fatores</b>	<b>Coeficientes</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t<sub>cal</sub>* (3)</b>	<b>Valor p*</b>
<b>Média</b>	50,17	1,02	49,00	0,0004
<b>Efeitos principais</b>				
Tempo (L)	10,48	0,63	16,71	0,0035
Tempo (Q)	1,73	0,75	2,32	0,1458
Catalisador (L)	7,86	0,63	12,53	0,0063
Tempo (Q)	4,98	0,75	6,67	0,0217
<b>Efeito de interação</b>				
Tempo x Catalisador	-4,55	0,89	-5,14	0,0359

\* t<sub>cal</sub> = valor de influência no processo

p = probabilidade de significância do teste t

L = modelo linear      Q = modelo quadrático

Considerando que os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados e baseados na Análise de Variância (ANOVA), avaliou-se a qualidade do modelo linear (Tabela 5.17).

Tabela 5.17 - Análise de variância do modelo na conversão da glicerina

<b>Efeitos</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>Valor F</b>	
				<b>Calc</b>	<b>Tab</b>
Regressão (R)	1595,95	1	1595,95	512,5	6,61
Resíduos (r)	15,57	5	3,11	-	-
Falta de ajuste (FA)	9,28	3	3,09	0,98	19,16
Erro puro (EP)	6,29	2	3,15	-	-
Total	1611,51	10	-	-	-

SQ = Soma Quadrática    GL = Grau de liberdade    MQ = Média Quadrática

O Teste F demonstra que a análise de regressão foi significativa, pois o valor calculado de  $F(MQ_R/MQ_r) = 512,5$  é muito maior que o  $F_{5,1}$  tabelado (6,61) e que não há necessidade de ajuste, confirmado também pelo valor calculado de  $F(MQ_{FA}/MQ_{EP}) = 0,98$  que é muito menor que o  $F_{2,3}$  tabelado (19,16).

A Figura 5.19 confirma de forma gráfica que o modelo linear está bem ajustado, em virtude do valor baixo da Soma Quadrática Residual.

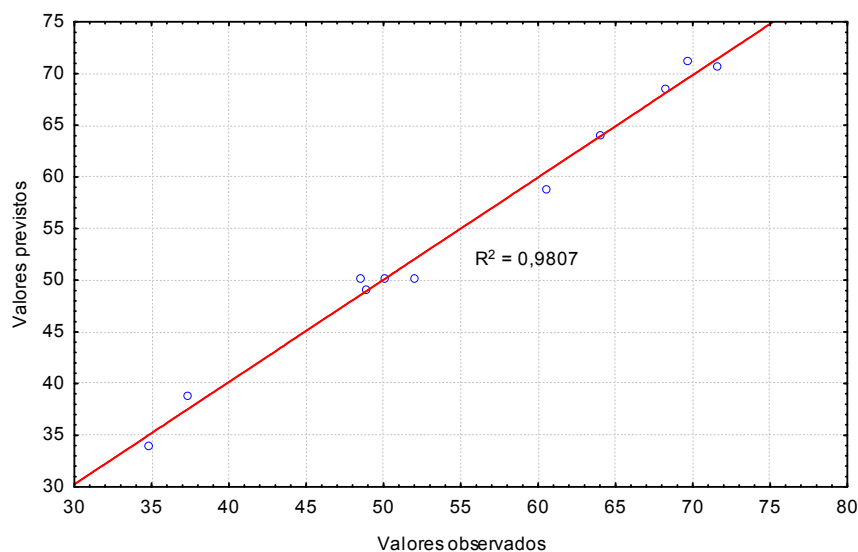


Figura 5.19 – Respostas previstas pelo modelo linear na conversão da glicerina

Esse fato está de acordo com que os valores observados e os valores previstos estejam próximos, ou seja, os desvios positivos e os negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

O  $R^2$  igual a 0,9807 também confirma a modelagem adequada, devido à sua proximidade da unidade.

Considerando-se que todos os parâmetros do modelo (veja os coeficientes de regressão na Tabela 5.16), com exceção da temperatura (para modelo quadrático) foram significativos para a resposta  $y$  ( $R_G$ =conversão da glicerina), foi elaborado um modelo com as variáveis codificadas ( $x_1$ =tempo e  $x_2$ =catalisador).

Nesse contexto, a superfície de resposta foi estimada pela Equação (17):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon_i \quad (17)$$

em que os  $x_1$  e  $x_2$  são as variáveis referentes aos fatores; o  $\beta_0$  (ponto de interseção), os  $\beta_1$  e  $\beta_2$  (referentes aos efeitos lineares), os  $\beta_{11}$  e  $\beta_{22}$  (referentes aos efeitos quadráticos) e os  $\beta_{12}$  (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método

de mínimos quadrados; e  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) é o erro experimental correspondente a  $\gamma$  (Rodrigues e Iemma, 2005).

Portanto, o modelo ajustado aos dados da matriz para a conversão da glicerina foi representada pela Equação (18):

$$R_G = 50,17 + 10,48 x_1 + 1,73 x_1^2 + 7,86 x_2 + 4,98 x_2^2 - 4,55 x_1 x_2 + 6,29 \quad (18)$$

A Figura 5.20, referente à curva de contorno, permite a definição das condições mais adequadas que maximizam a conversão da glicerina.

A região contém um ponto de máxima conversão, situado em (+1, +1), ou seja, numa concentração de catalisador 0,95% e um tempo de reação de 90 min.

Com estes valores, o rendimento da reação é em torno de 71,59%, o que representa uma diferença de 36,78% em relação ao valor de partida (-1, -1), correspondente a 34,81%.

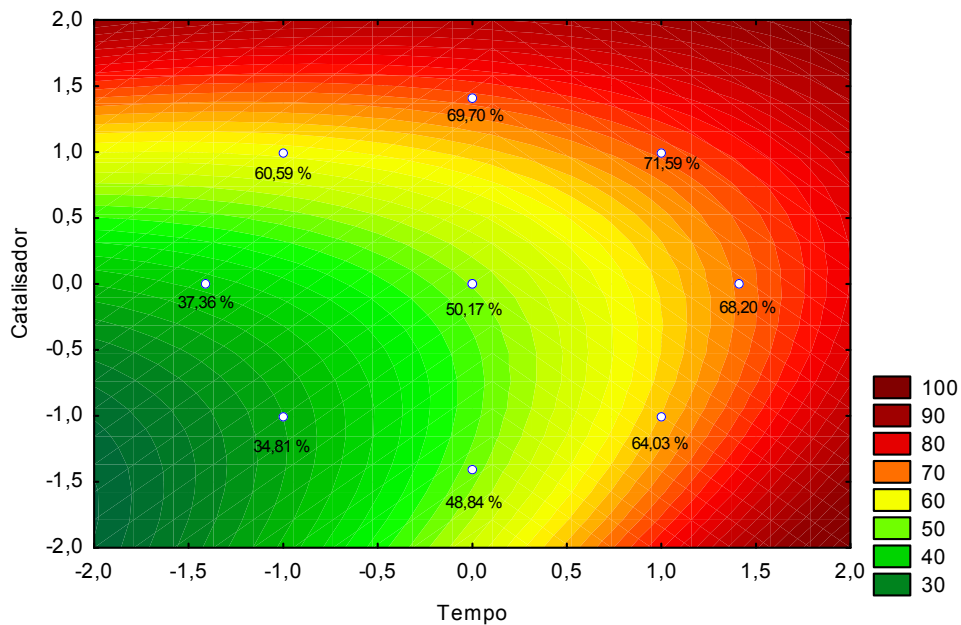


Figura 5.20- Curvas de contorno descrita pela Equação (18)

### 5.3.2.2.2 Seletividade no Fatorial Completo

Assim como no estudo da triagem, também foi realizado um estudo de seletividade para a formação do MTBG, DTBG, TTBG e DI nos ensaios do planejamento fatorial completo (Tabela 5.18).

Tabela 5.18 – Seletividade no fatorial completo 2<sup>2</sup>

<b>Ensaio</b>	<b>S<sub>MTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>DTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>TTBG</sub> (%)</b>	<b>S<sub>DI</sub> (mg)</b>
1	96,12	3,88	traços	traços
2	94,49	5,30	0,21	traços
3	81,19	17,73	1,08	traços
4	81,70	17,15	1,16	5,80
5	96,03	3,97	traços	traços
6	79,16	19,67	1,17	0,90
7	96,77	3,23	traços	traços
8	78,90	19,73	1,37	traços
9	85,29	13,81	0,89	traços
10	83,44	15,67	0,89	traços
11	84,40	15,01	0,88	traços

S<sub>MTBG</sub>: seletividade para mono-éter, S<sub>DTBG</sub>: seletividade para di-éter, S<sub>TTBG</sub>: seletividade para tri-éter, S<sub>DI</sub>: seletividade para diisobutileno

Visando uma maior conversão dos éteres de glicerina superiores em virtude das suas excelentes propriedades aditivas, as melhores condições para a seletividade desses produtos são aquelas que resultam em menor seletividade para o derivado MTBG.

A Figura 5.21 apresenta os efeitos das variáveis para seletividade de cada produto de reação. Assim como no planejamento fatorial fracionado, não foi considerada a resposta S<sub>DI</sub>, pois os resultados não foram significativos. Além do mais, considera-se a quantidade produzida muito baixa.

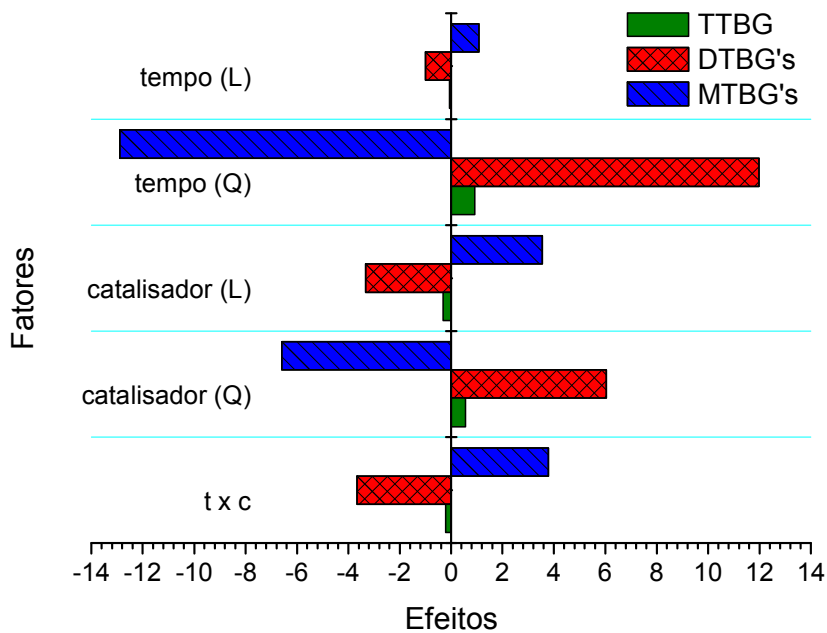


Figura 5.21 – Efeitos dos fatores na seletividade

De acordo com o gráfico, o efeito linear da quantidade de catalisador e do tempo são os mais significativos na formação de todos os éteres. Para o MTBG estes possuem um efeito negativo,  $t(L)=-12,8$  e  $c(L)=-6,5$ . Em contrapartida, para a formação dos éteres superiores o efeito é positivo e significativo sobre esta seletividade:  $t(L)=11,9$  e  $c(L)=6,0$  para o DTBG e  $t(L)=0,92$  e  $c(L)=0,56$  para o tri-éter. Nesse sentido, a menor seletividade para MTBG foi obtida quando se utiliza maiores quantidades de catalisador (1,1%) e tempo de reação (102,5 min). O efeito ressaltado, provavelmente ocorreu em função das microondas, o qual deve ter influenciado consideravelmente na seletividade dos compostos no final da reação.

#### 5.4 Adição dos éteres de glicerina em diesel

Foram adicionados ao diesel comercial B5, cinco por cento de éteres de glicerina (GTBE), obtidos a partir da terc-butilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico e aquecimento por microondas, em suas condições otimizadas. Essa adição teve por objetivo avaliar

sua influência nos parâmetros de qualidades, segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e emissões de gases.

A mistura dos GTBE foi completamente solúvel no diesel B5. A sua adição proporcionou determinadas alterações nas propriedades físico-químicas do diesel, conforme demonstrado na Tabela 5.19, a qual compara características do diesel B5 sem aditivo e aditivado com 5% dos éteres de glicerina (B5/GTBE), incluindo o resultado dos ensaios e a incerteza contida na carta de incerteza do equipamento.

Tabela 5.19 – Comparação entre os parâmetros do diesel puro e do diesel aditivado com éteres de glicerina

<b>PARÂMETROS</b>	<b>B5*</b>	<b>B5/GTBE*</b>
Cor ASTM	2,5 ± 0,89	2,5 ± 0,89
Massa específica, 20 °C (kg.m <sup>-3</sup> )	838,8 ± 0,33	839,4 ± 0,33
Destilação (°C)	10% vol. Recuperado	211,9 ± 2,00
	50% vol. Recuperado	274,9 ± 2,18
	85% vol. Recuperado	323,6 ± 2,79
	90% vol. Recuperado	332,4 ± 2,66
	PFE	356,8 ± 3,40
Índice de Cetano	50,9 ± 0,381	50,1 ± 0,381
Teor de Enxofre (%)	0,220 ± 0,0014	0,210 ± 0,0014
Ponto de fulgor (°C)	65,0 ± 3,4182	59,0 ± 3,4182
Teor de Biodiesel (v/v)	5,0 ± 0,2472	4,9 ± 0,2472

PIE = Ponto Inicial de ebulição PFE= Ponto final de ebulição \* média de 3 análises

A adição dos éteres não alterou a cor do diesel, uma vez que apresentam uma coloração amarelada. Entretanto, proporcionaram uma pequena variação na massa específica, devido à elevada massa específica dos éteres em relação aos hidrocarbonetos contidos no diesel (Hunt, 1998).

O perfil de destilação demonstra que os éteres contribuíram para um aumento no ponto T10 (% recuperado). Assim como dificuldades, não muito significativa, na partida a frio (Campos e Leontsinis, 1990).

Foi observado também um pequeno acréscimo das temperaturas correspondentes aos pontos T50, T85. O controle desses pontos contribui para o bom desempenho do motor quando o mesmo já se encontra em regime uniforme de funcionamento e nas retomadas de

velocidade. Mas, vale ressaltar que um aumento em demasia pode comprometer o rendimento do motor, pois promoverá formação de resíduos na câmara de combustão (Campos e Leontsinis, 1990).

O aumento do ponto T90 é indesejável, pois pode promover efeitos desfavoráveis na emissão de fumaça preta, particulados, NOx e até a completa carbonização do motor (Campos e Leontsinis, 1990). Entretanto, foi observada apenas uma pequena alteração mantendo o combustível testado dentro dos padrões de conformidade.

A adição dos éteres também gerou uma pequena redução do índice de cetano no combustível, devido à presença de compostos oxigenados. Houve ainda uma redução no teor de enxofre do diesel, uma vez que não há enxofre na composição química dos éteres, o que melhora a qualidade do combustível.

A redução no ponto de fulgor do diesel aditivado não interfere diretamente no funcionamento dos motores. Além do mais serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. A alteração observada corrobora com os dados do pesquisador Kesling (1994).

Na combustão do diesel, os principais poluentes sob regulamentação, presentes na exaustão dos motores a diesel são monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e material particulado (Neeft *et al.*, 1996). No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) tem a responsabilidade de estabelecer padrões e métodos ambientais em todo o território nacional. A Resolução 8/1993, em complemento à Resolução 18/1986, estabelece os limites máximos de emissão de poluentes para os motores do ciclo Diesel e veículos pesados novos, nacionais e importados.

A Tabela 5.20 e a Figura 5.22 apresentam o estudo do efeito da adição dos éteres de glicerol ao diesel nas emissões de gases, como NOx, CO, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.



Tabela 5.20 – Emissões de gases no diesel puro e aditivado

<b>GASES DE COMBUSTÃO</b>	<b>LEITURA 1</b>	<b>LEITURA 2</b>	<b>LEITURA 3</b>	<b>MÉDIA</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
<b>Emissões para o B5(%)</b>					
NOx	19	19	19	19	0
O <sub>2</sub>	18,80	18,19	18,19	18,39	0,35
CO	128	120	116	121,33	6,11
CO <sub>2</sub>	1,57	1,59	1,59	1,58	0,01
<b>Emissões para a mistura B5/GTBE</b>					
NOx	16	16	15	15,66	0,58
O <sub>2</sub>	18,95	18,94	18,92	18,94	0,01
CO	162	161	160	161	1,00
CO <sub>2</sub>	1,47	1,48	1,49	1,48	0,01

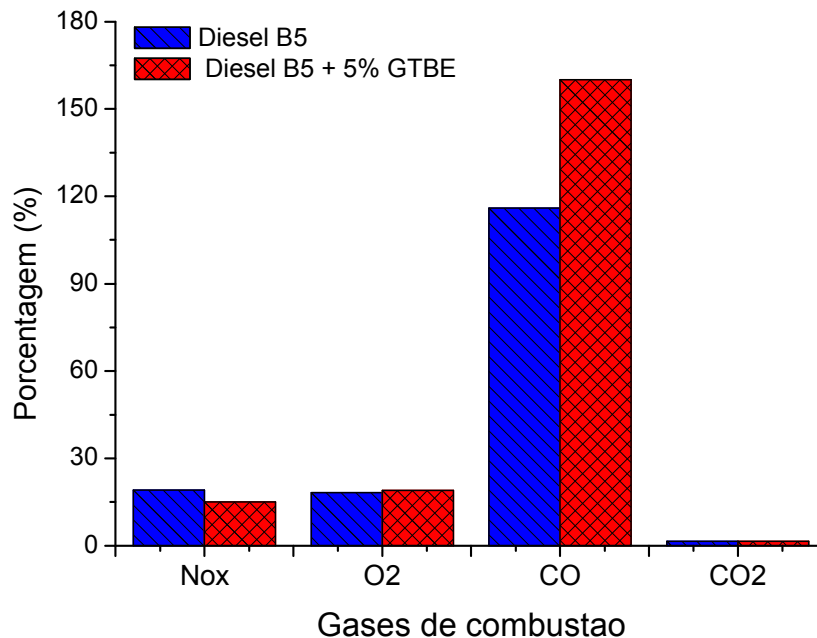


Figura 5.22 – Emissões de gases no diesel aditivado e não aditivado

A adição da mistura de éteres ao diesel alterou o teor das emissões de monóxido de carbono como mencionados pelos autores Karas *et al.* (1994), resultante da combustão parcial do carbono presente no combustível (Yinga *et al.*, 2006). Isso indica que a razão combustível/ar não foi adequada para a queima da mistura e conseqüentemente para o seu consumo.

Foi também observada a redução no índice de emissões de NOx no diesel aditivado com GTBE, dados condizentes aos apresentados pelos pesquisadores Karas *et al.* (1994). Esse comportamento pode ser

atribuído ao atraso de ignição dos éteres em relação ao diesel (Arcoumanis *et al.*, 2008). Entretanto, estudos realizados por Wang (2000) mostram que as emissões de NOx também estão relacionadas com a potência do motor.

Diante do exposto, considera-se que os éteres de glicerol podem ser efetivamente adicionados ao diesel B5, sendo uma boa opção para o aproveitamento da glicerina.



### 6 Conclusões

No presente trabalho foi obtido a nióbia suportada em alumina a partir da deposição da solução polimérica precursora de nióbio sobre a alumina de forma eficaz. A caracterização estrutural, textural e morfológica evidenciou a importância da modificação de superfície para obtenção de novos catalisadores heterogêneos.

As reações de transesterificação do óleo de babaçu catalisada com nióbia suportada em alumina apresentaram uma conversão em ésteres metílicos satisfatória em reatores por condução térmica. Entretanto, as reações realizadas com aquecimento por microondas apresentaram conversões mínimas, certamente decorrente da ausência de agitação no reator.

As reações de esterificação do glicerol com aquecimento por microondas não catalíticas e por catálise heterogênea apresentaram uma conversão mínima em éteres de glicerol. As reações com catálise homogênea ácida e aquecimento por microondas foram satisfatórias, produziram uma mistura de éteres de glicerol em menor tempo comparado com a reação utilizando aquecimento por condução térmica.

O método cromatográfico desenvolvido para avaliação quantitativa da glicerina, MTBG e diisobutileno apresentou uma excelente separação e resolução dos compostos em estudo, além de uma boa linearidade e incerteza.

Na triagem das variáveis na terc-butilação da glicerina catalisada com ácido sulfúrico e aquecimento por microondas, usando o Planejamento Fatorial Fracionado, os fatores que mais influenciaram foram a quantidade de catalisador e o tempo de reação.

O emprego do Planejamento Fatorial Completo e da Metodologia de Superfície de Resposta na otimização da terc-butilação mostrou-se uma eficiente ferramenta de avaliação. O modelo experimental

realizado para diferentes níveis da quantidade de catalisador e tempo de reação demonstrou que a maior seletividade para DTBG e TTBG foi obtida quando se utiliza quantidades superiores de catalisador e maiores tempo de reação.

A aplicação dos éteres de glicerina como aditivo em diesel, apesar de ter apresentado algumas alterações nas suas propriedades físico-químicas, manteve o atendimento do diesel às especificações da ANP, e nas emissões de poluentes, confirmando seu potencial para esse determinado fim.

A partir destas constatações, admite-se que o processo de eterificação da glicerina com aquecimento por microondas é uma alternativa promissora. Entretanto, observa-se que nesse ramo de conhecimento existe uma lacuna na literatura, mas confirma-se que o aquecimento por microondas apresenta várias vantagens sobre o aquecimento por condução térmica.

Pesquisas neste campo de investigação capazes de contribuir com o presente trabalho estão em andamento no laboratório do NuBIO/UFMA. Dentre eles destacam-se: os estudos sistemáticos da aplicação de novos álcoois na eterificação do glicerol com aquecimento por microondas e a obtenção e aplicação de outros catalisadores heterogêneos.



## Referências

Abdel-Rehim, M. A.; Santos, A. C. B. dos; Camorim, V. L. L.; Faro Jr., A. da C. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. *Appl. Catal. A - Gen.*, **305(2): 211, 2006**.

Abreu, H. dos S. Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural  $\beta$ -O-4 em ligninas de angiospermas tropicais. *Quím. Nova*, **20(6): 592, 1997**.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Capacidade autorizadas das plantas de produção de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acessado em: 06 de setembro de 2011.

Aranda; D. A. G.; Passos, F. B.; Noronha; F. B., Schmal; M. Activity and Selectivity of Pt-Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in N-heptane Conversion. *Catal. Today*, **16: 397, 1993**.

Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, **87: 1014, 2008**.

Arredondo, V. M.; Back, D. J.; Corrigan, P. J.; Kreuzer, D. P.; Cearley, A. C. Processes for converting glycerol to glycerol ethers. Patent WO2007/113776, 2007.

Atkins P. *Físico-Química: Fundamentos*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

Azcan, N.; Danisman, A. Alkali catalized transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, **86(17): 2639, 2007**.

Bakhrou, N.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. Ring-closing metathesis in glycerol under microwave activation. *Tetrahedron Lett.*, **51(30): 3935, 2010**.

Balaraju, M.; Nikhitha, P.; Jagadeeswaraiyah, K.; Srilatha, K.; Sai Prasad, P. S.; Lingaiah, N. Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts. *Fuel Process. Technol.*, **91: 249, 2010**.

Barboza, A. C. R. N.; Cruz; C. V. M. S.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E. Aquecimento em forno de microondas: desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Quim. Nova*, **24(6): 901, 2001**.

Barros Neto, B. de; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *Como fazer experimentos*. 3 ed. Campinas: Unicamp, 2007.

Behr, A.; Obendorf, L. Development of a process for the acid-catalyzed etherification of glycerine and isobutene forming glycerine tertiary butyl ethers. *Eng. in Life Science.*, **2: 7, 2002.**

Behr, A.; Obendorf, L. Verfahrensentwicklung der säurekatalysierten Veretherung von Glycerin mit Isobuten zu Glycerintertiärbutylethern. *Chem-Ing-Tech*, **73(11): 1463, 2001.**

Berlan, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures, *Radiat. Phys. Chem.*, **45(4): 581, 1995.**

Berlan, J.; Giboreau, P.; Lefevre, S.; Marchand, C. Synthèse organique sous champ microondes: premier exemple d'activation spécifique en phase homogène. *Tetrahedron Lett.*, **32: 2363, 1991.**

Bogdal, D.; Bednarzb, S.; Lukasiewicz, M. Microwave induced thermal gradients in solventless reaction systems. *Tetrahedron*, **62(40): 9440, 2006.**

Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **92(3): 851, 2008.**

Brandão, K. S. R.; Silva, F. C.; Nascimento, U. M.; Souza, A. G.; Conceição, M. M.; Moura, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja. *Revista Biodiesel*, **19: 26, 2007.**

Brandão, R. F.; Quirino, R. L.; Mello, V. M.; Tavares, A. P.; Peres, A. C.; Guinhos, F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. Synthesis, Characterization and use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20(5): 954, 2009.**

Brito, N. M.; Amarante Junior, O. P. de; Polese, L.; Ribeiro, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, **13: 129, 2003.**

Brown, R. Biodiesel Co-Product Markets in Wyoming, Wyoming Department of Agriculture, and International Center for Appropriate and Sustainable Technology, Lakewood, CO, 2007. Disponível em: [http://www.icastusa.org/images/projects/biodiesel/biodiesel\\_coproduct\\_markets.pdf](http://www.icastusa.org/images/projects/biodiesel/biodiesel_coproduct_markets.pdf)

Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Bursten, B. E. *Química, a ciência central*. 9 ed. São Paulo: Pearson, 2005.

Campos, A. C.; Leontsinis, E. Petróleo e derivados: obtenção, especificação, requisitos e de desempenho. Rio de Janeiro: JR Editora, 1990.

Cantão, F. de O.; Melo, W. de C.; Oliveira, L. C. A.; Passos, A. R.; Silva, A. C. da. Utilization of Sn/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composite for the removal of methylene blue. *Quim. Nova*, **33 (3): 528, 2010.**



Cavalcante, K. S. B.; Penha, M. N. C.; Mendonça, K. K. M.; Louzeiro, H. C.; Vasconcelos, A. C. S.; Maciel, A. P.; Souza, A. G. de; Silva, F. C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel*, **89**: **1172**, **2010a**.

Cavalheiro, A. A.; Foschini, C. R.; Zaghete, M. A.; Paiva-Santos, C. O.; Cilense, M.; Varela, J. A.; Longo, E. Seeding of PMN powders made by the Pechini method. *Ceram. Intern.*, **27(5)**: **509**, **2001**.

Cavalheiro, A. A.; Zaghete, M. A.; Varela, J. A.. Influência do oxalato de amônio na formação do precursor columbita obtido pelo método Pechini. *Cerâmica*, **45**: **292**, **1999**.

CEN - Comitê Européen de Normalisation. EN 14103 - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. 2003.

Cerrate, S.; Yan, F.; Wang, Z.; Coto, C.; Sacakli, P.; Waldroupand, P. W. Evaluation of Glycerine from Biodiesel Production as a Feed Ingredient for Broilers. *Int. J. Poult. Sci.*, **5**: **1001**, **2006**.

Chopade, S. P.; Sharma, M. M. Acetalization of ethylene glycol with formaldehyde using cation-exchange resins as catalysts: batch versus reactive distillation. *React. Funct. Polym.*, **34(1)**: **37**, **1997**.

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética. Resolução Nº 6, DE 16.9.2009 - DOU 26.10.2009.

Coelho, F. A. S.; Almeida, W. P.; Veronese, D. ; Mateus, C. R. ; Lopes, E. ; Silveira, G. P. C. E. ; Rossi, R. C.; Pavam, C. H. Ultrasound in Baylis-Hillman Reactions with Aliphatic and Aromatic Aldehydes: Scope and Limitations. *Tetrahedron*, **58**: **7437**, **2002**.

Corma, A.; Fornés, V.; Juan-Rajadell, M.I.; López Nieto, J.M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  superacid catalysts. *Appl. Catal. A - Gen.*, **116**: **151**, **1994**.

Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. 1 ed. Campinas: UNICAMP, 2006.

Costa Neto, P. R., Rossi, L. F. S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quim. Nova*, **23(4)**: **531**, **2000**.

Dabdoub, M. J.; Bronzel J. L.; Rampin, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, **32(3)**: **776**, **2009**.

De la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Microwave in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chem. Soc. Rev.*, **34**: **164**, **2005**.

De Souza, R. O. M. A. Irradiação de Microondas - Efeitos Térmicos X Efeitos Não-Térmicos. *Rev. Virtual Quim.*, **1**: **1**, **2009**.

De Souza, R. O. M. A.; e Miranda, L. S. de M. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. *Quim. Nova*, **34(3): 497, 2011**.

Di Serio M; Casale L.; Tesser, R.; Santacesaria, E. New Process for the Production of Glycerol tert-Butyl Ethers. *Energy Fuels*, **24(9): 4668, 2010**.

Di Serio, M.; Ledda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45: 3009, 2006**.

Doelling, G. L. Ethers of glycerol. Estados Unidos, US2255916, 1941.

Eleutário, A.; Santos, J. F.; Passos, F. B.; Aranda, D. A. G.; Schmal, M. The Effect of Preparation Method on Pt/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalysts. *Braz. J. Chem. Eng.*, **15(2): 192, 1998**.

Esteves, a.; Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Goncalves, M.; Anastacio, A. S.; Carvalho, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catal. Commun.*, **10: 330, 2008**.

Faria, E. A.; Marques, J. S.; Dias, I. M.; Andrade, R. D. A., Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S. Nanosized and Reusable SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Highly Efficient Biodiesel Production by Soybean Transesterification. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20(9): 1732, 2009**.

Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1989.

Fortuny, M.; Ramos, A. L. D.; Dariva, C.; Egues, S. M. da S.; Santos, A. F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Quim. Nova*, **31(6): 1553, 2008**.

Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C. Niobia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Quim. Nova*, **31(3): 518, 2008**.

Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* **27(xx): 279, 1986**.

Goodwin Jr, J. G.; Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44(14): 5353, 2005**.

Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Lett.* **27(xx): 4945, 1986**.

Hao, Y.; Li, J.; Yang, X.; Wang, X.; Lu, L. Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes by sol-gel process and their characterization. *Mat. Sci. & Eng. A*, **367(1): 243, 2004**.

Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

Hernández, M. T.; González, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**: **2861**, **2002**.

Holm-Nielsen, J. B.; Lomborg, C. J.; Oleskowicz-Popiel, P.; Esbensen, K. H. On-line near infrared monitoring of glycerol-boosted anaerobic digestion processes: evaluation of Process Analytical Technologies. *Biotechnol. Bioeng.*, **99(2)**: **302**, **2008**.

Hua, W.; Xia, Y.; Yue, Y. Y.; Gao, Z. Promoting Effect of Al on  $\text{SO}_2^{-4}/\text{MxO}_y$  (M=Zr, Ti, Fe) Catalysts. *J. Catal.*, **196(1)**: **104**, **2000**.

Hunt, B. A. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiesel production. *Chem. Biomol. Eng. Res.*, **13**: **121**, **1998**.

Ilyushin, V. V.; Motiyenko, R. A.; Lovas, F. J.; Plusquellic, D. F. Microwave spectrum of glycerol: Observation of a tunneling chiral isomer. *J. Mol. Spectrosc.*, **251**: **129**, **2008**.

Jamróz, M. E.; Jarosz, M.; Witowska-Jarosz, J.; Bednarek, E.; Tecza, W.; Jamróz, M. H.; Dobrowolski, J. C.; Kijenski, J. Mono-, di-, and tri-tert-butyl ethers of glycerol: a molecular spectroscopic study. *Spectrochim. Acta A.*, **67**: **980**, **2007**.

Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ. Prog.* **26**: **338**, **2007**.

Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int.*, **43**: **6250**, **2004**.

Kappe, C. O.; Dallinger, D.; Murphree, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

Karas, L. J.; Kesling, H. S.; Liotta, F. J.; Nandi, M. K. Low emission oxygenated diesel fuel. In: *ACS, Div. of Fuel Chemistry*, **39(2)**: **316**, **1994**.

Karinen, R. S.; Krause, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal. A.*, **306**: **128**, **2003**.

Karinen, R.S.; Krause, A. O. I. New biocomponents from glycerol. *Appl. Catal. A: Gen.*, **306**: **128**, **2006**.

Kesber, W.; Versteeg, G. F.; Ijben, P.; Wermink, W. N.; Klepáčová, K.; Van Loo, S. Method of preparing glycerol alkyl ethers. WO2009147541, 2009.

Kesling, H. S.; Karas, L. K.; Liotta, F. J. Diesel fuel. Patent US005308365, 1994.

Kingston, H. M.; Haswell, S. *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. Washington: American Chemical Society, 1997.

Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol Catalysed by Ion-Exchange Resins. *Chem. Pap.*, **60(3): 224, 2006**.

Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. Etherification of glycerol. *Petrol. and Coal.*, **45(1): 54, 2003**.

Klepáčová, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M. Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Appl. Catal. A: Gen.* **328(1): 1, 2007**.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. *The Biodiesel Handbook*. Champaign: AOCS Press, 2005.

Knozinger, H.; Ratnasamy, P. Catalytic aluminas - surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **17(1): 31, 1978**.

Krishna, S. H.; Sattur, A. P.; Karanth, N. G. Lipase-catalyzed synthesis of isoamyl isobutyrate: optimization using a central composite rotatable design. *Process Biochem.*, **37: 9, 2001**.

Lammers, P. J.; Kerr, B. J.; Honeyman, M. S.; Stalder, K.; Dozier, W. A.; Weber, T. E.; Kidd, M. T.; Bregendahl, K. Nitrogen-corrected apparent metabolizable energy value of crude glycerol for laying hens. *Poult. Sci.*, **87(1): 104, 2008a**.

\_\_\_\_\_; Kerr, B. J.; Weber, T. E.; Dozier, W. A.; Kidd, M. T.; Bregendahl, K.; Honeyman, M. S. Digestible and metabolizable energy of crude glycerol for growing pigs. *J. Anim. Sci.*, **86(3): 602, 2008b**.

Lanfredi, S.; Nobre, M. A. L.; Lima, A. R. F. Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo tungstênio bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro. *Quim. Nova*, **33(5): 1071, 2010**.

Lindstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*, **57: 9225, 2001**.

Loupy, A.; Perreux, L.; Liagre, M.; Burle, K.; Moneuse, M. Reactivity and selectivity under microwaves in organic chemistry. Relation with medium effects and reaction mechanisms. *Pure Appl. Chem.*, **73(1): 161, 2001**.

Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; Texier-Boullet, F.; Jacquault, P.; Mathe, D. New solvent free organic synthesis using focused microwaves. *Synthesis-Stuttgart*, **(9): 1213, 1998**.

Loupy, A.; Pigeona, P.; Ramdania, M.; Jacquaultb, P. Solid-liquid phase-transfer catalysis without solvent coupled with microwave

irradiation - a quick and efficient method for saponification of esters. *Synth. Commun.*, **24(2): 159, 1994.**

Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D. G. B. Variables affecting the production of standard biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **84(2): 189, 2007.**

Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Berbeke, J. Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A. v. 20A, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1998.

Melero, J. A.; Vicente, G.; Morales, G.; Paniagua, M.; Moreno, J. M.; Roldan, R.; Ezquerro, A.; Pérez. Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas. *Appl. Catal. A: Gen.*, **346: 44, 2008.**

Mendes, F. M. T.; Perez, C. A.; Soares, R. R.; Noronha, F. B.; Schmal, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catal. Today*, **78: 449, 2003.**

Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **20: 147, 1991.**

Moreno, E. L.; Rajagopal, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Quim. Nova*, **32(2): 538, 2009.**

Mota, C J. A.; Gonçalves, V. L. C.; Silva, C. X. A. da. Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. *Green Chem.*, **11: 38, 2009a.**

\_\_\_\_\_; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Quim. Nova*, **32(3): 639, 2009b.**

\_\_\_\_\_; Silva, C. R. B. da; Gonçalves, V. L. C.; Lachter, E. R. Etherification of glycerol with benzyl alcohol catalyzed by solid acids. *J. Braz. Chem. Soc.*, **20(2): 201, 2009c.**

Mutyala, S.; Fairbridge, C.; Paré, J. R. J.; Bélanger, J. M. R.; Ng, S.; Hawkins, R. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Process. Technol.*, **91: 127, 2010.**

Myers, R. H.; Montgomery, D. C. *Reponse surface methodology*. New York: Wiley, 2002.

Nascimento, M. da G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M. Biotec. Biotransformação de óleos e gorduras. *Biotec. Ciênc. & Desenv.*, **19: 28, 2001.**

Nascimento, U. M.; Vasconcelos, A. C. S.; Azevedo, E. B.; Silva, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. *Eclét. Quím.*, **34(4): 37, 2009.**

Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Diesel particulate emission control. *Fuel Process. Technol.*, **47(1): 1, 1996.**

Noureddini H, Daily WR, Hunt BA. Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiesel production. *Chem. Biomol. Eng. Res.*, **13**: **121**, **1998**.

Nowak, I. e Ziolk, M. Niobum Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, **99**: **3603**, **1999**.

Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview. *Green Chem.*, **6(3)**: **128**, **2004**.

Pagliaro, M; Rossi, M. *The Future of glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material*. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

Pariante, S.; Tanchoux, N.; Fajula, F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts. *Green Chem.*, **11**: **1256**, **2009**.

Park, H.; Lee, J. S.; Lim, H. J.; Kim, D. The Effect of Tertiary-Butyl Alcohol on the Texturing of Crystalline Silicon Solar Cells. *J. Korean. Phys. Soc.*, **55(5)**: **1767**, **2009**.

Paskocimas, C. A.; Silva, E. L. da; Volanti, D. P.; Silva Júnior, W.; Varela, J. A.; Almeida, D. K. de A. Processo de produção de pigmentos nanométricos à base de alumina e óxido de cobalto via síntese hidrotérmica assistida por microondas, Brasil, PI0801233-4, 2008.

Perreux, L. e Loupy, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron*, **57**: **9199**, **2001**.

Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. de P.; Andrade, J. B. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16(6B)**: **1313**, **2005**.

Priya, G. K.; Padmaja, P.; Warriar, K. G. K.; Damodaran, A. D.; Aruldas, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**: **1584**, **1997**.

Queste, S.; Bauduin, P.; Touraud, D.; Kunz, W.; Aubry, J.-M. Short chain glycerol 1-monoethers - a new class of green solvo-surfactants. *Green Chem.*, **8**: **822**, **2006**.

Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renew. and Sustain. Energy Ver.*, **14**: **987**, **2010**.

Reto, M.; Figueira, M. E.; Filipe, H. M. e Almeida, C. M. M. Teor de fluoretos em infusões de chá verde (*Camellia sinensis*). *Quim. Nova*, **31(2)**: **317**, **2008**.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F. e Melo, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim. Nova*, **27(5): 771, 2004.**

Ribeiro, F. Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel. Cuiabá, Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental da Universidade Federal de Mato Grosso, UFMG, 2009. Dissertação de mestrado, 135p.

Rocha, A. S.; Faro Jr., A. C.; Oliviero, L.; Gestel, V. G.; Maugé, F. Alumina-, niobia-, and niobia/alumina- supported NiMoS catalysts: surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. *J. Catal.*, **252: 321, 2007.**

Rodrigues, Maria I.; Iemma, Antonio F. *Planejamento de experimentos*. Campinas: Casa do Pão, 2005.

Sandun F.; Sushil, A.; Kiran, K.; Ranjitha, B. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, **86(17): 2806, 2007.**

Sanseverino, A. M. Microondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, **25(4): 660, 2002.**

Santos, A. F. dos; Ribeiro, C. A.; Polese, L.; Ernandes, J. R.; Kesserlingh; Nonato, R. V. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável. *Eclét. Quím.*, **31(1): 13, 2006.**

Sari, P.; Razzak, M.; Tucker, I. G. Isotropic systems of medium-chain mono- and diglycerides for solubilization of lipophilic and hydrophilic drugs. *Pharm. Dev. Technol.*, **9(1): 97, 2004.**

Saxena, R. K.; Anand, P.; Saran, S.; Isar, J. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. *Biotech. Adv.*, **27: 895, 2009.**

Schmink, J. R., Leadbeater, N. E., *Org. Biomol. Chem.*, **7: 3842, 2009.**

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, **9(3): 199, 1998.**

Shaw J.-F.; Wu, H.-Z.; Shieh, C.-J. Optimized enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate by direct esterification. *Food Chem.*, **81: 91, 2003.**

Silva, F. C.; Cavalcante, K. S. B.; Louzeiro, H. C.; Moura, K. R. M.; Maciel, A. P.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. *Ecl. Quím.*, **35(1): 41, 2010.**

Silva, M. G. S. da; Cavalcante, K. S. B.; Sousa, V. B. R.; Silva, F. C.; Maciel, A. P. Obtenção de éteres benzílico de glicerol utilizando

aquecimento por microondas. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Belo Horizonte - MG, 2010, v. 3, p. 1573.

Soler-Illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *J. Chem. Ver.*, **102(11): 4093, 2002.**

Solomons, G.; Fryhle, C. *Química Orgânica*. 7 ed. São Paulo: LTC, 2001. v. 1.

Srinivas, D.; Ratnasamy, P.; Saikia, L. A process for the preparation of primary alkyl glycerol ethers useful as biofuel additive from glycerol, Estados Unidos, WO2009113079, 2009.

Tamminen, E.; Aittamaa, J.; Jakkula, J. Process for preparing methyl ethers, Estados Unidos, WO9319032A1, 1993.

Tang, X.; Tan, Y.; Zhu, H.; Zhao, K.; Shen, W. Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a engineered strain of *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **75(6): 1628, 2009.**

Tavares, M. H. A. Obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação. São Luis, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2010. Dissertação de mestrado, 84p.

Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, **29(2): 338, 2006.**

Theodore, E.; Edlund, K. R. Process and product relating to tertiary ethers, Estados Unidos, US1968033, 1934.

Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A. Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Wiley Interscience. United States, 2003.

Valois, R. R. S.; Mendonça, S. de J. R.; Cavalcante, K. S. B.; Maciel, A. P.; Silva, F. C. Reação de terc-butilação do glicerol catalisada com óxido de cério suportado em alumina. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Belo Horizonte - MG, 2010, v. 3, p. 1585.

Wang, Q.; Li, F.; Ding, Z.; Tao, F. Microwave-Assisted Synthesis of Diaryl Ethers without Catalyst. *Org. Lett.*, **5(12): 2169, 2003.**

Wang, W. G.; Lyons, D. W.; Clark, N. N.; Gautam, M. Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ. Sci. and Technol.*, **34(6): 933, 2000.**

Ward, D. A.; Ko, E. I. One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids. *J. Catal.*, **150(1): 18, 1994.**



- Ward, J. W. The nature of active sites on zeolites: VI. The influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y zeolite. *J. Catal.*, **11: 251, 1981.**
- Will, H.; Scholz, P.; Ondruschka, B. Heterogeneous gas-phase catalysis under microwave irradiation – a new multi-mode microwave applicator. *Top. Catal.*, **29(3): 175, 2004.**
- Yazdani, S. S. e Gonzalez, R. Engineering Escherichiacoli for the efficient conversion of glycerol to ethanol and co-products. *Metabolic Engineering.*, **10: 340, 2008.**
- Yinga, W.; Longbaoo, Z.; Hewu, W. Diesel emission improvements by the use of oxygenated DME/diesel blend fuels. *Atmos. Environ.*, **40: 2313, 2006.**
- Yu, K. O.; Kim, S. W.; Han, S. O. Engineering of glycerol utilization pathway for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biores. Tech.*, **101: 4157, 2010.**
- Zhang, S.; Zu, Y.-G.; Fu, Y.-J.; Luo, M.; Zhang, D.-Y.; Efferth, T. Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst. *Biores. Tech.*, **101(3): 931, 2010.**
- Zhang, X.; Hayward, D. O.; Mingos, P. Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catal. Lett.*, **88(1): 33, 2003.**
- Ziolek, M. Niobium-containing catalysts – the state of art. *Catal. Today*, **78: 47, 2003.**
- Zoppi, R. A.; Gonçalves, M. C. Hybrids of Cellulose Acetate and Sol-Gel Silica: Morphology, Thermomechanical Properties, Water Permeability, and Biodegradation Evaluation *J. Appl. Polym. Sci.* **84(12): 2196, 2002.**
- Zou, J.; Li, F.; Tao, F. G. Microwave-assisted synthesis of diaryl or aryl-alkyl sulfones without catalyst. *Chinese Chem. Lett.*, **20: 17, 2009.**