

Triacetin synthesis optimization using sulfated niobic acid catalyst

Otimização da síntese de triacetina usando catalisador de ácido nióbio sulfatado

Article Info:

Article history: Received 2021-07-12 / Accepted 2022-01-12 / Available online 2022-01-12

doi: 10.18540/jcecvl8iss1pp13584-01-14e

João Vitor Madella Frade

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7175-7524>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: joao.madellafr@gmail.com

Felipe Baião Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9819-3239>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: felipebaiaoferreira@gmail.com

Wagner Luís da Silva Faria

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0996-5779>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: wagner.faria@ufv.br

Resumo

O glicerol é um subproduto gerado em diversos processos industriais sendo necessário, dessa forma, buscar novas formas de reaproveitar esse composto. Este trabalho estudou a acetilação do glicerol com ácido acético visando a formação de acetinas, utilizáveis em diversas aplicações na indústria química. A reação foi estudada utilizando um planejamento fatorial 2^3 com repetições no ponto central, com a temperatura, razão molar e porcentagem de catalisador (ácido nióbio sulfatado) como variáveis de entrada, e tendo o rendimento de triacetina como variável resposta. Foi verificado que a temperatura, porcentagem de catalisador e a interação entre ambas são variáveis significativas para o resultado do processo. Maiores conversões de glicerol e rendimento de triacetina foram alcançadas com ácido nióbio sulfatado do que com o catalisador não sulfatado. Os melhores resultados de rendimento (~18 %) foram observados na temperatura de 110 °C e com 0,5 % em massa de catalisador.

Palavras-chave: glicerol. ácido acético. esterificação. planejamento experimental fatorial

Abstract

Glycerol is co-generated in many industrial processes, so it is necessary to seek new ways to reuse this compound. This work studied the acetylation of glycerol with acetic acid aiming the formation of acetines, applicable in several sectors in chemical industries. The reaction was carried out in a factorial planning 2^3 with repetitions at the central point, with varying the temperature, molar ratio and catalyst percentage (sulfated niobic acid) as the input variables, and having as response variable and the response analyzed was the yield of triacetin, which indicates the extent of the reaction. It was seen verified that the temperature, the percentage of catalyst, and their interaction, between both are were significant variables for the result. The use of catalyst gave greater conversions and yield of triacetin. Higher glycerol conversion, and triacetin yield were achieved with sulfated niobic acid than with the non-sulfated catalyst. The best yield results (~18%) were observed at the temperature of 110 °C and with 0.5% by mass of catalyst.

Keywords: glycerol. acetic acid. sterification. factorial experimental design

1. Introdução

Glicerol é largamente produzido como principal subproduto na produção de biodiesel através da reação de transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais. Porém, com o avanço da produção de biodiesel, a quantidade gerada desse composto é cada vez maior. Somente em 2020 foram gerados cerca de 580,0 mil m³ de glicerol a partir da produção do biodiesel B100 (ANP (2021)). Devido ao aumento da produção desse composto, várias alternativas vêm sendo propostas para diversificar a sua utilização (Bepari e Kuila (2019), Cornejo et al. (2017), Gresish (2020), Lelo et al. (2021), Parodi et al. (2020), Pradima et al. (2017)).

O ácido acético é um ácido fraco produzido naturalmente por diversas bactérias e outros seres vivos. Sinteticamente, ele pode ser produzido por diversas rotas, como a carbonilação do metanol ou a oxidação do acetaldeído. Sua aplicação mais conhecida é o vinagre, uma solução aquosa com 4 a 8 % de ácido acético. Também é utilizado industrialmente para a produção de acetato de vinila, acetato de etila e anidrido acético, dentre outras aplicações (SILVA et al. (2015)).

A reação do glicerol com o ácido acético tem como produtos os acetatos de glicerina, mais conhecidos como acetinas, notadamente monoacetina, diacetina e triacetina. A representação da equação pode ser vista na Figura 1.

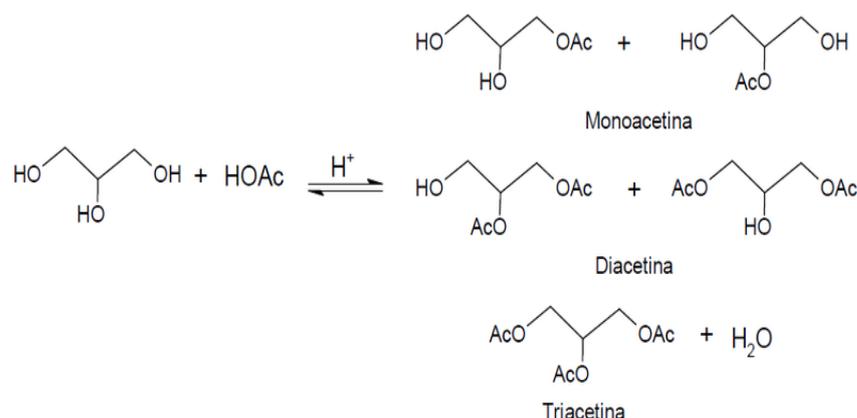


Figura 1 - Esquema ilustrativo da reação do glicerol com ácido acético e as acetinas obtidas. Fonte: Mota et al. (2009).

As acetinas possuem muitas aplicações industriais. Por exemplo, a monoacetina pode ser utilizada na fabricação de explosivos; a diacetina como lubrificante, agente amaciante e solvente; e a triacetina como plastificante de acetato de celulose para filtros de cigarro, além de fabricação de cosméticos e como componente ligante para combustíveis (MOTA et al. (2009)).

A formação de uma maior porcentagem de triacetina nos produtos (seletividade) indica a eficácia da reação, já que ela se processa no sentido de substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetato (Figura 1). Além disso, a conversão do glicerol também mostra a evolução da reação. Portanto, um bom indicativo para a eficiência dessa reação é o rendimento de triacetina, ou seja, o produto entre a conversão do glicerol e a seletividade da triacetina.

Os estudos de Zhou et al. (2013) relatam que os catalisadores heterogêneos apresentam maior seletividade para os produtos de interesse que os catalisadores homogêneos. Muitos catalisadores heterogêneos já vêm sendo testados para a acetilação do glicerol com ácido acético, dentre eles: a alumina (normal e sulfatada), o carvão ativado AC-SA5 e heteropoliácidos suportados em zircônia (KHAYOON e HAMEED (2011), PIETRE et al. (2010), ZHU et al. (2013)).

Os óxidos de nióbio são atraentes para processos catalíticos devido às características como acidez, propriedade redox e fotosensibilidade (TANABE (2003)). Entre eles destaca-se o pentóxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅.nH₂O), conhecido como ácido nióbico. Tanabe e Okazaki (1995) afirmam ser ele o catalisador ácido mais adequado para reações de esterificação, devido a sua alta força ácida (H₀ = -5,6) que equivale a 70 % da força ácida do ácido sulfúrico (TANABE (2003)).

O processo de sulfatação de óxidos ($MxOy$) vem recebendo bastante atenção, uma vez que estes sólidos ácidos sulfatados apresentam uma série de vantagens como elevada acidez, alta atividade catalítica, baixa geração de resíduos, fácil separação, além de causarem menos impactos ambientais (PAN et al., 2013). De acordo com Rane et al. (2016), para a esterificação do glicerol, a acidez do catalisador é um fator preponderante com relação a conversão e seletividade em produtos de interesse. O preparo de catalisadores sulfatados pode ocorrer através do tratamento de óxidos amorfos com ácido sulfúrico bem como soluções de sulfato de amônio seguidos de calcinação, resultando dessa maneira em óxidos sulfatados que demonstram características de super ácidos (ROCHA et al., 2017). Para aumentar sua acidez e melhorar sua atividade catalítica, o tratamento do óxido de nióbio com compostos contendo enxofre (sulfatação) vem trazendo bons resultados. Rocha et al. (2017) afirmam que esse processo ocasiona um aumento de área superficial, de acidez e de atividade catalítica. Além disso, constataram que mesmo após a terceira reutilização do catalisador sulfatado, sua atividade catalítica foi maior que a do mesmo catalisador não sulfatado em sua primeira utilização.

O objetivo principal do presente trabalho é investigar a ação do catalisador ácido nióbio na reação de esterificação do glicerol com ácido acético e identificar os fatores que influenciam a reação, bem como avaliar essa influência. Neste trabalho escolheu-se o planejamento fatorial como ferramenta para avaliar o estudo do catalisador selecionado para a reação de esterificação do ácido acético. As variáveis independentes escolhidas foram temperatura, razão molar glicerol:ácido acético e porcentagem mássica de catalisador, tendo o rendimento em triacetina como variável resposta.

2. Preparação dos Catalisadores

A metodologia para a preparação do catalisador sulfatado foi adaptada de Temóteo et al. (2018). Foram pesados 15 g de pentóxido de nióbio hidratado (ácido nióbio), $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, e preparados 200 mL de solução 0,5 M de sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$). O ácido nióbio foi cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metais e Metalurgia), com sede em Araxá – MG. O sulfato de amônio é da marca Synth, de pureza 99 %. Os compostos foram misturados com um bastão de vidro em um béquer. O sistema posteriormente foi agitado em uma chapa com a utilização de um agitador magnético, sem aquecimento, com rotação de 800 rpm, por 24 horas. Após esse tempo, a agitação foi mantida e começou-se a aquecer a 100 °C, mantendo o aquecimento até o sistema apresentar massa constante. Posteriormente, o béquer foi coberto com papel alumínio (com pequenos furos) e colocado em estufa sem circulação a 110 °C por 3h. Após esse período, o material foi retirado do béquer e macerado. Então a substância foi transferida para um cadinho de porcelana e colocada em mufla, a 500 °C por 4h sob atmosfera de ar. Para efeito de comparação, foi também preparado um catalisador sem o processo de sulfatação, sendo este apenas calcinado em mufla a 500°C por 4h sob atmosfera de ar.

3. Planejamento Fatorial

Os delineamentos fatoriais do tipo 2^k são muito utilizados em laboratórios e/ou locais onde as fontes externas de variação são geralmente bem controladas (RODRIGUES e LEMMA. (2009). A base 2 se refere a dois níveis de estudo (+1 e -1) e k se refere ao número de fatores utilizados na análise. Usualmente, os fatores mais influentes para uma reação são a temperatura, a concentração dos reagentes e o tipo de catalisador (ATKINS, 2008). Portanto, para este estudo, 3 fatores foram utilizados: temperatura, relação molar entre glicerol e ácido acético e porcentagem mássica de catalisador, sendo que o rendimento em triacetina após 5 h de reação em cada condição foi escolhido como variável resposta. Também segundo Rodrigues e Lemma (2009), a adição de ensaios no ponto central (nível 0) aumenta a efetividade da análise estatística. Logo, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central. A Tabela 1 mostra os valores utilizados em cada nível.

Esses valores estão em consonância com os utilizados na literatura para a reação de esterificação do glicerol com ácido acético. Por exemplo, Zhu et al. (2013) utilizaram temperaturas entre 60 e 120 °C, razões molares entre 1:4 e 1:10 e massa de catalisador entre 0,1 e 0,4 g.

Tabela 1 – Valores de cada variável utilizados no planejamento fatorial.

Nível	Temperatura (°C)	Razão molar glicerol/ácido acético	Porcentagem mássica de catalisador (%)
-1	70	1:6	0
0	90	1:8	0,25
+1	110	1:10	0,50

Para que o modelo experimental fosse validado, os 8 experimentos foram realizados em duplicata (16 ensaios) e foram feitos mais 3 experimentos no ponto central, totalizando 19 ensaios. A Tabela 2 apresenta as condições de temperatura, razão molar glicerol/ácido acético e porcentagem mássica de catalisador utilizada em cada um dos experimentos. Cabe ressaltar que os ensaios foram realizados em ordem aleatória, ou seja, não seguiram necessariamente a ordem de execução apresentada na Tabela 2. Por fim, os resultados obtidos foram utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático capaz de correlacionar as variáveis estudadas com a resposta obtida (rendimento de triacetina). O modelo se baseou na equação polinomial representada pela Eq. 1, na qual Y é a resposta predita; b_0 é o coeficiente constante; b_i são os coeficientes lineares; b_{ij} são os coeficientes das interações e x_i e x_j são as variáveis em termos codificados.

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

Tabela 2 – Detalhamento do planejamento fatorial.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão molar glicerol/ácido acético	Porcentagem mássica de catalisador (%)
1	70	1:6	0
2	70	1:6	0
3	70	1:6	0,50
4	70	1:6	0,50
5	70	1:10	0
6	70	1:10	0
7	70	1:10	0,50
8	70	1:10	0,50
9	110	1:6	0
10	110	1:6	0
11	110	1:6	0,50
12	110	1:6	0,50
13	110	1:10	0
14	110	1:10	0
15	110	1:10	0,50
16	110	1:10	0,50
17	90	1:8	0,25
18	90	1:8	0,25
19	90	1:8	0,25

4. Procedimento Reacional

Foi utilizado um balão de fundo redondo em um banho de glicerina e o conjunto foi aquecido em chapa de aquecimento com agitação até a temperatura desejada (de acordo com a Tabela 2). Então, colocaram-se os volumes adequados, para cada ensaio, de glicerol (Química Moderna, pureza de 99,5 %) e ácido acético (Sigma Aldrich, pureza de 99,5 %). A temperatura do meio reacional era mensurada através da inserção de um termopar na mistura reacional. Uma amostra da mistura reacional (“branco”) era retirada para análise com intuito de determinar a quantidade inicial de glicerol. Em seguida foi adicionado o catalisador no meio reacional, em quantidades definidas, com posterior selagem do reator. As proporções mássicas de catalisador empregadas foram calculadas tendo como base a massa de catalisador empregada com os volumes de cada solução e suas respectivas densidades. Alíquotas reacionais foram retiradas em intervalos regulares de 60 min. Após cada amostragem (~ 3 mL) o catalisador era removido da solução com auxílio de um papel de filtro e a solução resultante era depositada em um novo vial, refrigerado logo em seguida.

A análise das amostras foi realizada em um cromatógrafo a gás CG-2010 plus da Shimadzu, equipado com uma coluna capilar Carbowax 20 M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), com detector de ionização em chama (FID). As condições de análise foram: rampa de temperatura começando em 80 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, até 210 °C (2 min); injetor (250 °C); detector (250 °C); e gás de arraste H₂. Os produtos foram identificados a partir de injeção utilizando padrões dos componentes reacionais e por espectrometria de massas (Shimadzu MS-QP 2014 ultra), operando a 70 eV, acoplado ao cromatógrafo a gás previamente citado. As variáveis analisadas foram a conversão do glicerol; as seletividades de mono, di e triacetina; e o rendimento de triacetina. Os cálculos foram baseados na área dos picos gerados pelo cromatógrafo, de acordo com as equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$\text{conversão do glicerol (\%)} = \frac{\text{glicerol}(\text{inicial}) - \text{glicerol}(\text{sai})}{\text{glicerol}(\text{inicial})} * 100 \quad (2)$$

$$\text{seletividade (\%)} = \frac{\text{Área do produto de interesse}}{\sum \text{Áreas dos produtos}} * 100 \quad (3)$$

$$\text{rendimento em triacetina} = \text{Conversão do glicerol} * \text{seletividade em triacetina} \quad (4)$$

Na análise estatística foi avaliada a significância dos parâmetros com 95% de confiança ($\alpha = 5\%$). A função objetivo analisada foi o rendimento da triacetina (produto da conversão do glicerol pela seletividade da triacetina), que indica o bom processamento do sistema reacional estudado, visto que a formação desse composto representa a substituição de todos os grupo hidroxilas da molécula parental por grupamentos acetatos.

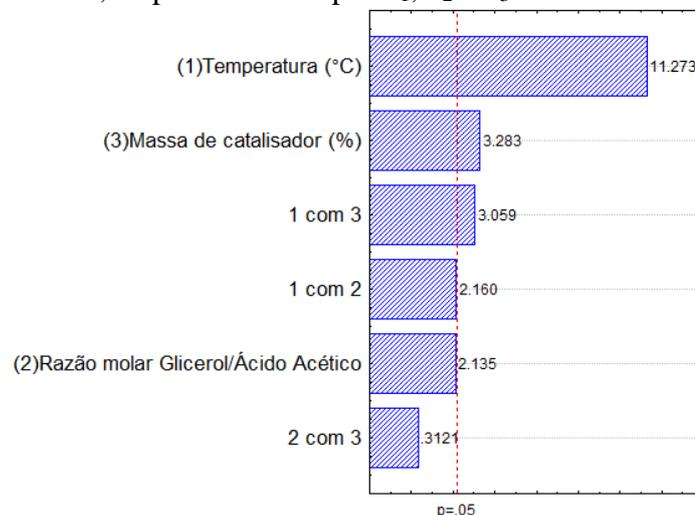
4. Resultados e Discussões

A Tabela 3 mostra o rendimento em triacetina nos ensaios utilizados de acordo com o planejamento experimental apresentado anteriormente. Cabe ressaltar que os resultados apresentados seguem fielmente o delineamento experimental detalhado na Tabela 2, com todos os níveis respeitados.

Tabela 3. Rendimento em triacetina nos diferentes ensaios realizados após 5 h de reação.

Ensaio	Conversão de glicerol (%)	Rendimento em triacetina (%)
1	20,0	0,1
2	22,0	0,0
3	58,0	0,2
5	66,0	0,3
5	21,0	0,0
6	33,0	0,0
7	61,0	0,2
8	57,0	0,3
9	92,0	6,6
10	87,0	6,2
11	98,0	13,0
12	97,0	11,3
13	95,0	9,6
14	96,0	10,6
15	100,0	16,2
16	99,0	17,9
17	78,0	1,5
18	87,0	1,9
19	82,0	1,4

A Figura 2 mostra o gráfico de Pareto, que indica a significância dos parâmetros analisados a 95 % de confiança. No gráfico de Pareto, a linha pontilhada vermelha indica o valor-p de 0,05 (nível de confiança de 95 %). As barras que ultrapassam a linha pontilhada vermelha indicam que a variável referente é significativa para a variável-resposta, nesse caso, o rendimento da triacetina. Portanto, de acordo com a Figura 2, a temperatura, a massa de catalisador e a interação entre essas duas variáveis são consideradas significativas no intervalo de estudo. A razão molar, e suas interações com a temperatura e com a massa de catalisador não se mostraram significativas. Ou seja, aumentar ou diminuir o excesso de ácido acético não causa influência significativa para o processo no intervalo de variação estudado. A Equação (5) apresenta, em termos codificados, o modelo matemático obtido através da análise dos resultados. Termos com sinais positivos representam sinergia para com a resposta, enquanto termos negativos demonstram efeitos antagonistas (HAMEED; LAI; CHIN, 2009). Temperatura, razão molar e porcentagem mássica de catalisador são representadas, respectivamente por x_1 , x_2 e x_3 .

**Figura 2 – Gráfico de Pareto.**

$$Y = 5,12 + 5,64x_1 + 1,07x_2 + 1,64x_3 + 1,08x_1x_2 + 1,53x_1x_3 + 0,16x_2x_3 \quad (5)$$

A adequação do modelo aos dados foi avaliada mediante a análise do cálculo do coeficiente de determinação (R^2), aplicação da ANOVA, e também da interpretação do gráfico de Resíduos e do gráfico de Preditos *versus* Observados. A ANOVA, representada pela tabela 4, apresenta para o modelo em questão um valor F de 26,09, resultando assim em um valor p inferior à 0,05, o que indica um modelo significativo. Por outro lado, vale destacar que ao se fazer a análise para a ANOVA baseada em erro puro obtém-se um valor p para a falta de ajuste inferior à 0,05 o que talvez possa sugerir que um modelo de segunda ordem, com a presença de termos quadráticos, pudesse gerar resultados ainda mais robustos. A tabela 4 também reforça a análise proveniente do diagrama de Pareto ao mostrar valores p inferiores à 0,05, e portanto significativos, para os termos: temperatura, massa de catalisador e interação temperatura x massa de catalisador.

Tabela 4. Tabela de ANOVA

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados (SQ)	Média Quadrática	F	Valor p
Modelo	6	627,75	104,63	26,09	0,000
Temperatura	1	509,63	509,63	127,08	0,000
Razão Molar	1	18,28	18,28	4,56	0,054
Massa de catalisador	1	43,23	43,23	10,78	0,007
1^a com 2^a	1	18,71	18,71	4,66	0,051
1 com 3^a	1	37,52	37,52	9,36	0,010
2 com 3	1	0,39	0,39	0,010	0,760
Erro	12	48,12	4,01		
Falta de ajuste	2	44,50	22,25	61,38	0,000
Erro puro	10	3,63	0,363		
Total	18	675,87			

^a1, 2 e 3 indicam, respectivamente, temperatura, razão molar e massa de catalisador.

O gráfico de Preditos *versus* Observados, representado pela Figura 3, demonstra boa adequação dos resultados experimentais ao modelo, tendo em vista que os pontos experimentais, em sua maioria, estão sobre a reta, ou então muito próximos a ela. Isso também entra em concordância com o valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2), no caso de 0,93, indicando que 93% da variação relacionada com o rendimento de triacetina é devido as variáveis analisadas.

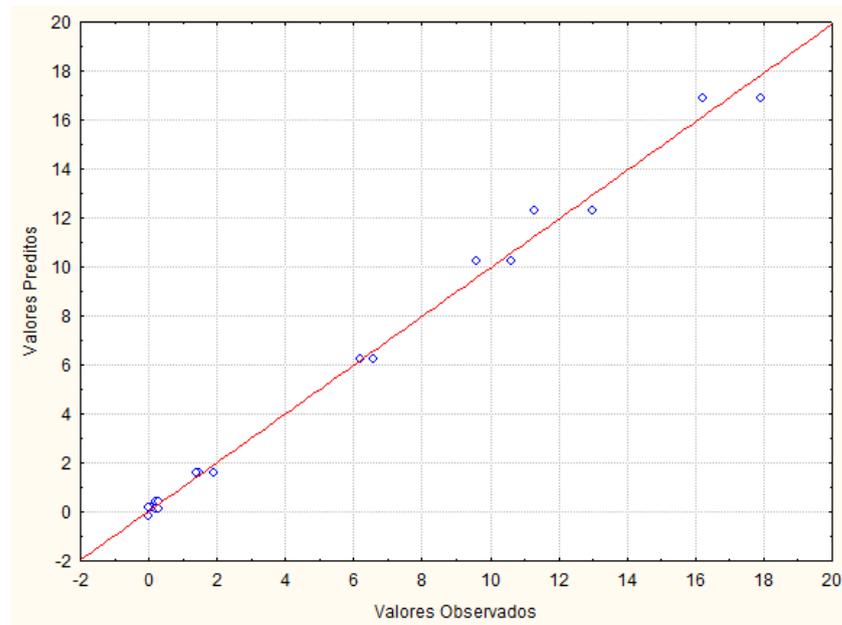


Figura 3 – Gráfico de Valores Preditos *versus* Valores Observados.

A análise do gráfico de Resíduos *versus* Valores Preditos, conforme Figura 4, reafirma a boa adequação dos dados ao modelo, uma vez que pode-se observar a ausência de um padrão ou tendência na distribuição dos resíduos, no caso, eles se distribuem de maneira aleatória e encontram-se bem dispersos.

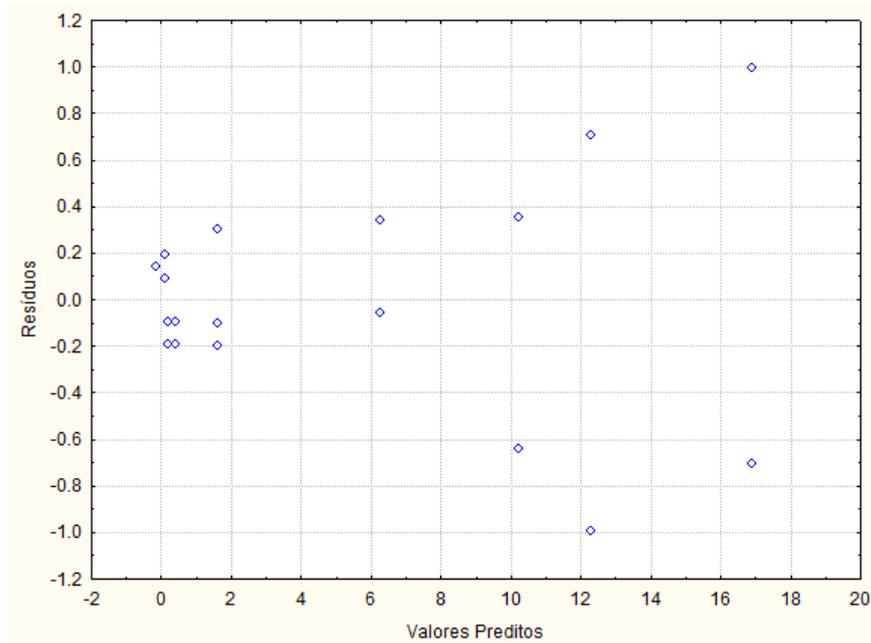


Figura 4 – Gráfico de Resíduos *versus* Valores Preditos.

Como estão sendo avaliadas três variáveis (temperatura, razão molar e porcentagem de catalisador), é preciso deixar o valor de uma fixa para se avaliar as outras duas, devido à limitação do modelo tridimensional. Assim, as Figura 5, 6 e 7 mostram a influência conjunta da massa de catalisador e da temperatura (as duas variáveis significativas) no rendimento de triacetina.

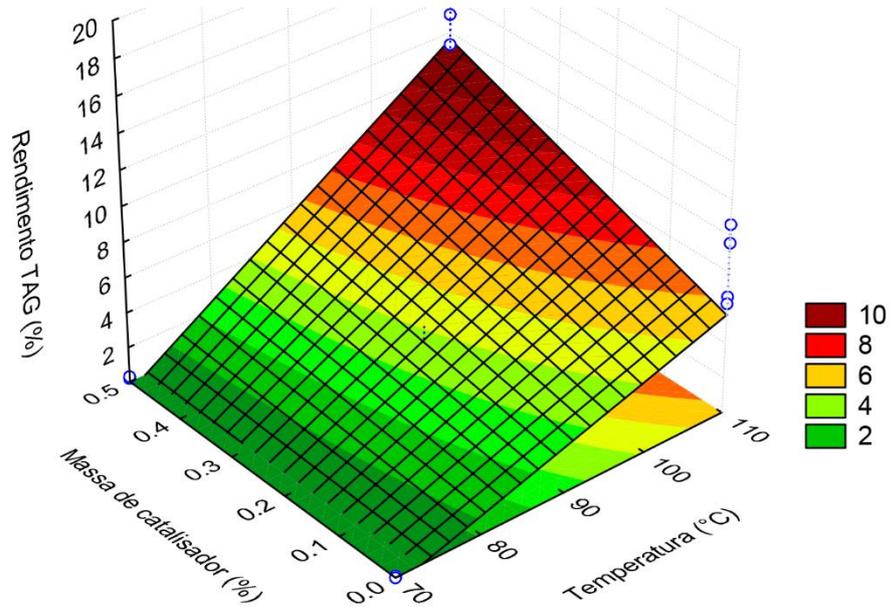


Figura 5 – Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando temperatura e massa de catalisador, com razão molar glicerol/ácido acético fixa em 1:6.

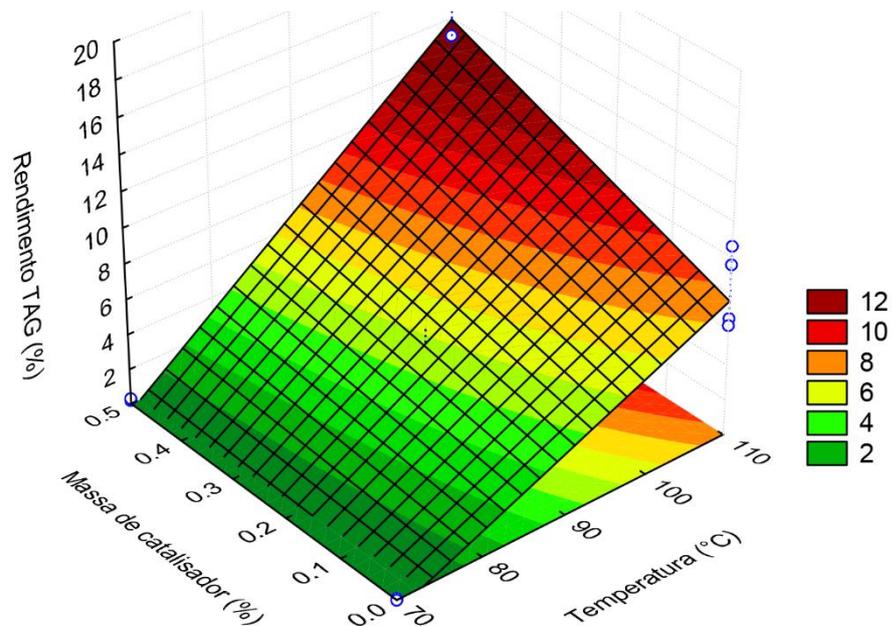


Figura 6 – Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando temperatura e massa de catalisador, com razão molar glicerol/ácido acético fixa em 1:8.

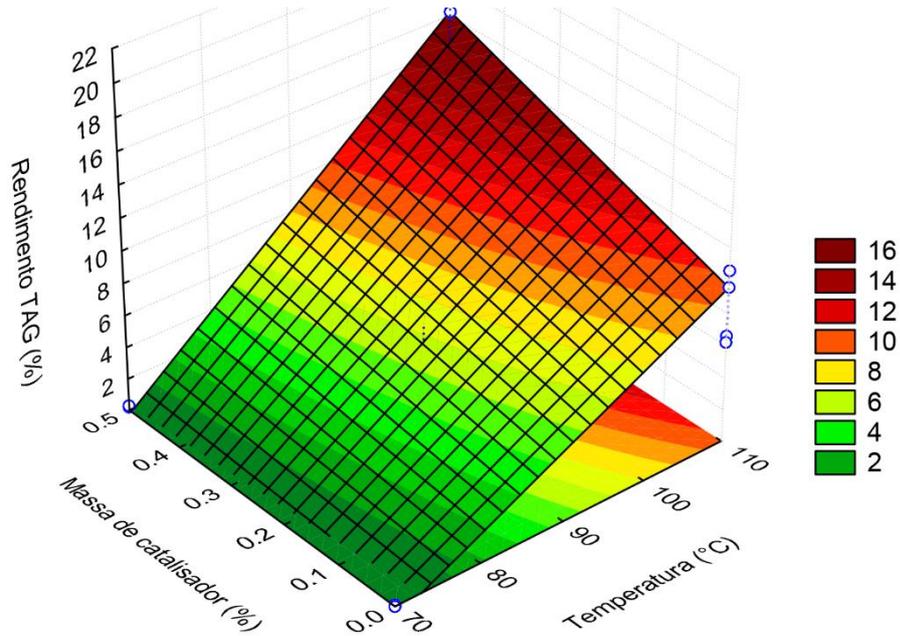


Figura 7 – Superfície de resposta para rendimento de triacetina variando temperatura e massa de catalisador, com razão molar glicerol/ácido acético fixa em 1:10.

Analisando as Figuras 5, 6 e 7, pode-se perceber que se mantendo um ponto fixo de temperatura, o rendimento aumenta à medida que aumenta a massa de catalisador. Similarmente, quando se mantém um ponto fixo de massa de catalisador, o aumento da temperatura ocasiona um aumento do rendimento. O rendimento máximo acontece sempre no nível 1 de temperatura (110 °C) e no nível 1 de massa de catalisador (0,5 % de catalisador). Isso evidencia a importância do catalisador e da temperatura elevada para a melhor eficiência da reação estudada, conforme evidenciado no gráfico de Pareto. As três superfícies de resposta apresentam comportamento semelhante, sendo diferente o rendimento máximo. As superfícies com razões molares maiores apresentam maiores rendimentos, sendo 16, 14 e 12% para as condições 1:10, 1:8 e 1:6, respectivamente. No entanto, essa relação não pode ser confirmada estatisticamente, já que o Gráfico de Pareto (Figura 2) mostra que a razão molar não é uma variável significativa para o processo. Portanto, essa variação se deve provavelmente a erros aleatórios.

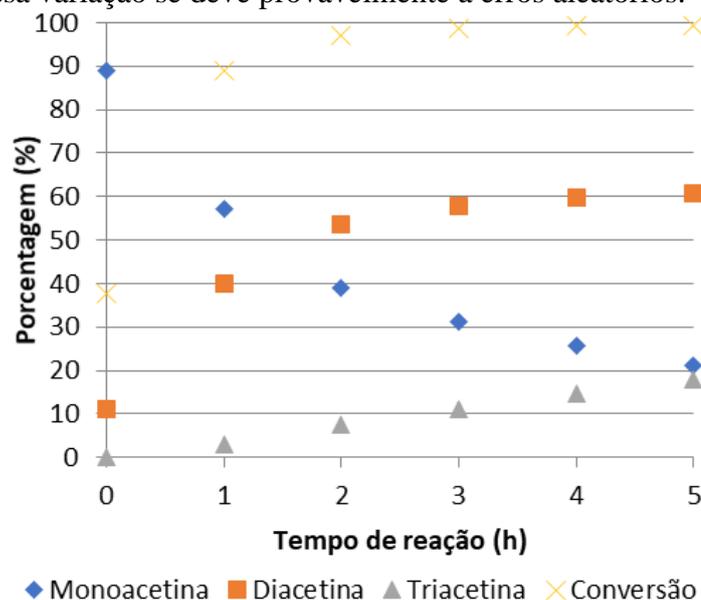


Figura 8 – Conversão de glicerol e seletividade dos produtos reacionais em função do tempo de reação no ensaio 15.

A Figura 8 mostra a influência do tempo de reação na seletividade das acetinas e conversão do glicerol nas condições do ensaio 15, visto que a triacetina foi formada primordialmente na temperatura de 110°C e utilizando 0,50% de porcentagem mássica de catalisador. Sendo assim, essa é a condição experimental utilizada que apresentou maior rendimento em triacetina.

Analisando-se a Figura 8, é possível constatar que no tempo inicial (momento em que o meio reacional atinge a temperatura requerida) já pode ser vista uma conversão considerável de glicerol (~40 %). Com apenas 2 horas de reação, a conversão já atinge um valor próximo do valor final. Pode-se perceber também que no início da reação, a monoacetina é formada majoritariamente, por ser o produto de maior simplicidade, já que necessita de apenas uma substituição de grupo funcional. À medida que a reação se processa, a monoacetina vai se transformando nos produtos mais complexos, diacetina e triacetina, que possuem duas e três substituições, respectivamente. Esse comportamento foi similar ao encontrado por Zhu et al. (2013) usando HSiW/ZrO₂ como catalisador, temperatura de 120 °C, razão molar de 1:10 e após 4 h de reação.

A Figura 9 apresenta a variação de conversão do glicerol e seletividade dos produtos com o tempo para as condições do ensaio 14. A diferença em relação ao ensaio 15 é que, nessa condição, o sistema reacional é carregado na ausência de catalisador.

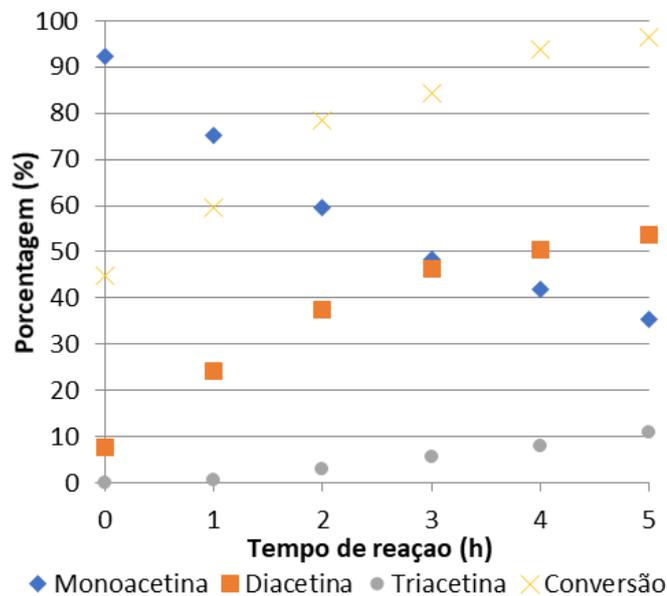


Figura 9 – Conversão de glicerol e seletividade dos produtos reacionais em função do tempo de reação no ensaio 14.

A Figura 9 mostra, assim como a Figura 8, um decréscimo da porcentagem de monoacetina e um crescimento da porcentagem de diacetina e triacetina conforme o tempo reacional. A conversão também atingiu valores altos (~45 %) no instante inicial. Porém, ainda em comparação com a Figura 8, a seletividade final de triacetina foi menor (~10 % contra ~20 %) e foi necessário maior tempo reacional para que a conversão atingisse seu valor final. O comportamento de decréscimo da porcentagem de monoacetina e um crescimento da porcentagem de diacetina e triacetina de acordo com o tempo reacional também é observado nesse caso, conforme os grupos funcionais são substituídos na molécula parental. Dessa maneira é evidenciada a necessidade da utilização de um catalisador que seja ativo e seletivo para a reação proposta, vide a diferença de rendimento entre os ensaios 15 e 14 (Figuras 8 e 9, respectivamente).

Das três variáveis analisadas, a temperatura foi a que se mostrou mais influente para o rendimento da reação, conforme evidenciado anteriormente pelo gráfico de Pareto (Figura 2). Mesmo em condições ausentes de catalisador (ensaio 5, 6, 13 e 14), o aumento de temperatura influencia fortemente na quantidade de triacetina formada. Os ensaios supracitados foram

realizadas com razão molar de 1:10 e com 0 % de catalisador, porém os ensaios 5/6 foram feitos a 70 °C e os ensaios 13/14 a 110 °C. Nos ensaios 5/6 não foram detectadas, em condições mensuráveis, quantidades significativas de triacetina mesmo após 5 h de reação. Ao passo que os ensaios 13/14 apresentaram rendimentos próximos a 10%. Além disso, para temperaturas próximas de 70 °C, nem mesmo a reação catalisada apresentou quantidades satisfatórias de triacetina para nenhum dos ensaios. Importante ressaltar que temperaturas acima de 110 °C tornam a reação de difícil operação, já que a mistura atinge o equilíbrio líquido-vapor próximo a 120 °C em grande parte das condições estudadas. Mesmo em um recipiente bem selado, coexistiriam as fases líquida e vapor, sendo necessária uma análise termodinâmica mais complexa e alterações no tempo de contato entre a mistura reacional e o catalisador. Sendo então, por esse motivo, escolhida a faixa de temperatura compreendida entre 70 e 110 °C para análise do presente estudo.

Outro fator importante na eficiência da acetilação do glicerol é a sulfatação do catalisador. Adicionalmente, um catalisador sem sulfatação (contendo apenas Nb_2O_5) também foi testado, preparado conforme descrição experimental anterior. Utilizando os mesmos parâmetros reacionais dos ensaios 15 e 16, esse sistema apresentou, após 5 h de reação, conversão em glicerol e rendimento em triacetina iguais a 96 e 11,3%. Sendo assim, o processo de sulfatação do catalisador aumentou a eficiência da reação, visto que converteu mais glicerol e produziu mais triacetina. Segundo Rocha et al. (2017), esse processo aumenta a acidez (em seus estudos foi encontrado aproximadamente o dobro de acidez após a sulfatação) e a área superficial, causando um aumento na atividade catalítica do material. Pode-se inferir também, pelos valores apresentados, que o catalisador não sulfatado (ácido nióbio) possui rendimento comparável ao sistema não catalítico, evidenciando a importância de prévia sulfatação do material.

5. Conclusão

No presente trabalho foi avaliada a performance catalítica de catalisador de nióbio sulfatado para a reação de esterificação do glicerol visando a obtenção de acetinas, em especial a triacetina. Através de uma análise por planejamento fatorial 2^3 em duplicata e com repetição no ponto central, a seletividade em triacetina se mostrou altamente dependente da temperatura e massa de catalisador, assim como da interação entre ambas essas variáveis. A razão molar, e suas interações com a temperatura e com a massa de catalisador não se mostraram significativas para a faixa estudada. Para temperatura de operação de 110°C e proporção mássica de catalisador de 0,5%, após 5 horas de operação, o glicerol foi totalmente convertido e o rendimento em triacetina apresentou valores próximos a 20%. Para as mesmas condições e sem utilização de catalisador, o rendimento em triacetina se aproximava de 10%, com conversão de glicerol próxima à totalidade. O catalisador de nióbio preparado sem a etapa prévia de sulfatação apresentou comportamento similar ao sistema não catalítico, evidenciando a necessidade da prévia sulfatação no material.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Referências

- ANP: Anuário Estatístico 2021. Disponível em https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021-metadados-pdf-e-dados-abertos-csv/secao-4-2013-biocombustiveis/dados-abertos-csv/anuario-2021-dados_abertos-tabela4-12.csv, acessado em 07/12/2021.
- Atkins, P. W. (2008). *Físico-Química*. LTC

- Bepari, S., Kuila, D. (2019). Steam reforming of methanol, ethanol and glycerol over nickel-based catalysts-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (36), 18090-18113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.003>
- Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., Navarrete, B. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1400-1413. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- Greish, A. A., Finashina, E. D., Tkachenko, O. P., Nikulshin, P. A., Ershov, M.A., Kustov, M. L. (2020). Hydrodeoxygenation of glycerol into propanols over a Ni/WO₃-TiO₂ catalyst. *Mendeleev Communications*, 30 (1), 119-120. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.040>
- Hameed, B. H.; Lai, L. F.; Chin, L. H. (2009). Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. *Fuel Processing Technology*, 90 (4), 606–610. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.12.014>
- Khayoon, M. S., Hameed, B. H. (2011). Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst. *Bioresource Technology*, 102 (19), 9229-9235. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.035>
- Lelo, R. V., Maron, G. K., Thesin, A., Alano, J. H., Rodrigues, L. S., Noremberg, B. S., Escote, M. T., Valentim, A., Probst, L. F. D., Carreño, N. L. V. (2021). Vanadium effect over γ -Al₂O₃-supported Ni catalysts for valorization of glycerol. *Fuel Processing Technology*, 216, 106773. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106773>
- Mota, C. J. A., Silva, C. X. A., Gonçalves, V. L. C. (2009). Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, 32 (3), 639-648.
- Pan, H., Wang, J., Chen, L., Su, G., Cui, J., Meng, D., Wu, X. Preparation of sulfated alumina supported on mesoporous MCM-41 silica and its application in esterification. (2013). *Catalysis Communications*, 35, 27-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.007>
- Parodi, A. R., Merlo, C., Córdoba, A., Palopodi, C., Ferreyra, J., Signorella, S., Ferreira, M. L., Magario, I. (2020). Application of metal complexes as biomimetic catalysts on glycerol oxidation. *Molecular Catalysis*, 481, 110236. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.11.007>
- Pietre, M. K., Almeida, L. C. P., Landers, R., Vinhas, R. C. G., Luna, F. J. (2010). H₃PO₄ and H₂SO₄-treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99 (2), 269-280. doi: <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0143-9>
- Pradima, J., Kulkarni, M. R., Archana. (2017). Review on enzymatic synthesis of value added products of glycerol, a by-product derived from biodiesel production. *Resource Efficient Technologies*, 3 (4), 394-405. doi: <https://doi.org/10.1016/j.refit.2017.02.009>
- Rane, S. A.; Pudi, S. M.; Biswas, P. (2016). Esterification of Glycerol with Acetic Acid over Highly Active and Stable Alumina-based Catalysts: A Reaction Kinetics Study. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 30 (1), 33-45. doi: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2093>
- Rocha, A. S., Costa, G. C., Tamiasso-Martinhon, P., Sousa, C., Rocha, a. B. (2017). Acidity enhancement of niobia by sulfation: An experimental and DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, 186, 138-145. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.039>
- Rodrigues, M. I., Lemma, A. F. (2009). Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor.
- Silva, P. A. S., Dupim, M. S., Chazin, E. L. (2015). Ácido acético. *Revista Virtual de Química*, 7 (6), 2647-2662. doi: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150159>
- Tanabe, K., Okazaki, S. (1995). Various reaction catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General*, 133, 191-218. doi: [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00205-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00205-7)
- Tanaka, K. (2003). Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, 78, 65-77. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00343-7)

- Temoteo, R. L., Silva, M. J., Rodrigues, F. A., Faria, W. L. S., Silva, D. J., oliveira, C. M. (2018). A Kinetic Investigation of Triacetin Methanolysis and Assessment of the Stability of a Sulfated Zirconium Oxide Catalyst. *Journal Of The American Oil Chemists Society*, 95 (7), 865-874. doi: <https://doi.org/10.1002/aocs.12085>
- Zhou, L., Al-Zaini, E., Adesina, A. A. (2013). Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts. *Fuel*, 103, 617-625. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.042>
- Zhu, S., Zhu, Y., Gao, X., Mo, T., Zhu, Y. Li, Y. (2013). Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. *Biosource Technology*, 130, 45-51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.011>