

Artigo

Reaproveitamento do Glicerol Residual do Processo de Produção de Biodiesel Utilizando Catalisador à Base de HPA Suportado em Ácido Nióbico para a Obtenção de Aditivos

Lacerda, C. V.;* Souza, R. O. L.; Essayem, N.; Gonzalez, W. A.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1332-1352. Data de publicação na Web: 26 de agosto de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Reutilization of Glycerol Derived from Biodiesel Production Using HPW-Based Catalysts Supported on Niobium for Obtention of Additives

Abstract: This review proposes the use of residual glycerol, generated in biodiesel production, as raw material for production of oxygenate additive to biofuel. Oxygenated additives, such as glycerol ethers, increase the value of fuel mixture and engine performance. This represents a new methodology in line with the green chemistry principles. The etherification reaction, responsible for the additives production (glycerol ethers), can be effected by the heterogeneous acid catalysts application due to their specificities, like the possibility of reusing, greater strength and higher acidity. It was found that the Keggin heteropolyacids (HPW) supported on niobia have a potential that can be exploited for further industrial application.

Keywords: Oxygenate additive; biodiesel; acid catalyst; glycerol.

Resumo

Esta revisão propõe a utilização do glicerol residual, gerado no processo de produção de biodiesel, como matéria prima para a produção de aditivo oxigenado para o próprio biocombustível, que representa uma metodologia inovadora alinhada com o princípio da química verde. Aditivos oxigenados, como os éteres de glicerol, aumentam o valor agregado de misturas combustíveis e o desempenho de motores. A reação de eterificação, responsável pela produção dos aditivos (éteres de glicerol), pode ser efetivada pela aplicação de catalisadores heterogêneos ácidos devido as suas especificidades com relação à possibilidade de reutilização, maior resistência mecânica e maior acidez relativa. Após este levantamento, verificou-se que os heteropoliácidos do tipo Keggin (HPA), suportados em nióbia, apresentam potencialidades que podem ser exploradas para uma futura aplicação industrial deste catalisador.

Palavras-chave: Aditivo oxigenado; biodiesel; catalisador ácido; glicerol.

* Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ cvlacerda.cl@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140087](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140087)

Reaproveitamento do Glicerol Residual do Processo de Produção de Biodiesel Utilizando Catalisador à Base de HPA Suportado em Ácido Nióbio para a Obtenção de Aditivos

Claudia V. Lacerda,^{a,*} Rodrigo Otávio L. de Souza,^b Nadine Essayem,^c
Wilma A. Gonzalez^a

^a Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química, Divisão de Ensino e Pesquisa, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

² Centro Universitário Augusto Motta - UNISUAM, Praça das Nações 34, CEP 21041-010, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

³ Institut des Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon – IRCELYon, Av. Albert Einstein 2, 69626, Villeurbanne, France.

* cvlacerda.cl@gmail.com

Recebido em 9 de abril de 2014. Aceito para publicação em 19 de agosto de 2014

1. Introdução

2. Aditivos

2.1. Aditivos oxigenados

2.2. Aditivos oxigenados sintetizados a partir do glicerol

3. Catalisadores ácidos

3.1. Catalisadores ácidos do tipo HPA (Ácido tungstofosfórico)

3.2. Catalisador HPA suportado em óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

3.3. Utilização do HPA/ Nb_2O_5 para reaproveitamento do glicerol

4. Considerações finais

1. Introdução

O Biodiesel, uma mistura combustível formada por ésteres alquílicos, foi introduzido na matriz energética brasileira em 2005 através da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. A adição destes ésteres ao diesel de petróleo representou uma estratégia econômica, social e ambiental. Inicialmente, o percentual estabelecido na

mistura combustível, em caráter não compulsório, foi de 2% de biodiesel (B2) no diesel oriundo do petróleo. O período de obrigatoriedade de adição do biodiesel teve início em janeiro de 2008, ainda com a mistura em 2%, e com previsão de 5% até 2013. Todavia, devido ao sucesso do programa, o governo elevou a mistura para 3% (B3) já no segundo semestre de 2008, para 4% (B4) no segundo semestre de 2009 e antecipou, o B5 (5%) para janeiro de 2010.¹

Para a Agência Nacional do Petróleo (ANP), essas antecipações mostraram o êxito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e a experiência acumulada pelo Brasil na produção e na utilização de biocombustíveis em larga escala.

Estudos demonstram que, atualmente, o Brasil possui capacidade para viabilizar o aumento da mistura em até 10%.^{2,3} Tal elevação deverá ocorrer gradualmente até atingir o B20, em 2020, trazendo resultados positivos para o país, principalmente na redução da importação de diesel de petróleo. Para a Coordenação da Comissão Técnica de Biodiesel da Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA), a elevação do percentual na mistura deve ser realizada com

cautela, sendo recomendado atualmente um percentual máximo igual a 7%, podendo chegar a 10% nos próximos 10 anos.^{2,3} Para suprir esta demanda, espera-se a expansão das empresas participantes do setor e um aumento de diversificação na produção de culturas oleaginosas em várias regiões do país. Hoje, cerca de 78% do biodiesel produzido no Brasil é feito a partir do óleo de soja e aproximadamente 20% de gordura animal, sendo o restante obtido com matéria prima de baixo custo como óleos de reuso, segundo dados do Relatório ANP 2014.⁴ A Figura 1 apresenta fontes de matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.⁴

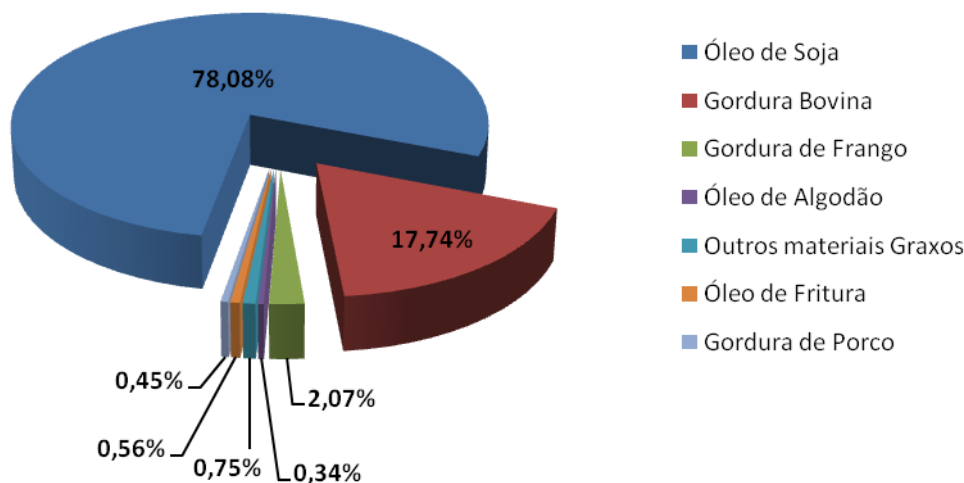


Figura 1. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel⁴

A produção de Biodiesel no Brasil é feita principalmente a partir de óleos vegetais, fato que se deve à biodiversidade encontrada no país e à possibilidade de implantação da agricultura familiar, de inclusão social, de

geração de novos empregos e consequente diminuição da evasão nas regiões mais carentes do norte e nordeste brasileiro. A Figura 2 apresenta as oleaginosas cultivadas em cada estado.

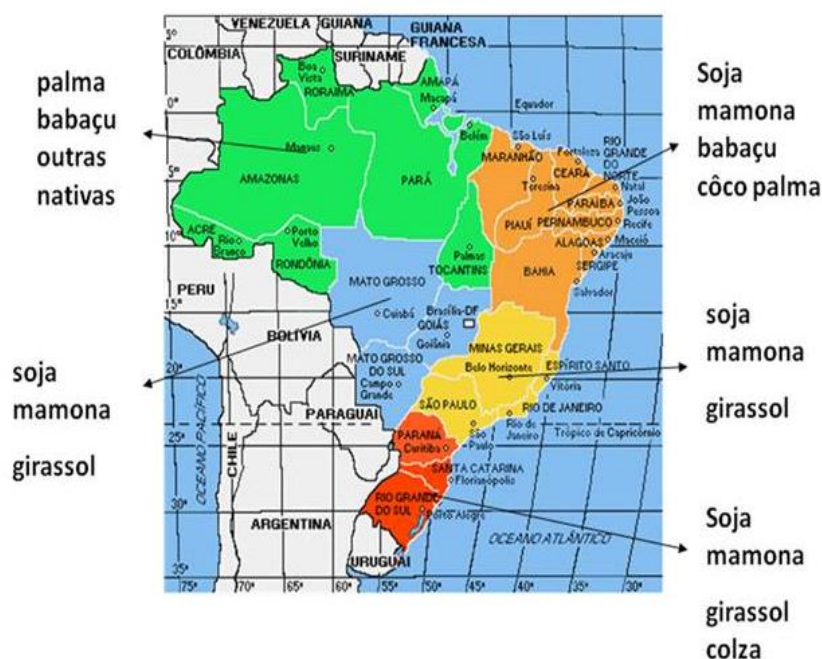


Figura 2. Potencialidade brasileira para produção de oleaginosas⁵

Apesar da variedade de fontes de matérias primas, a soja ainda é a oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel. A sua cadeia produtiva é bem estruturada e provida de alta tecnologia e ainda produz um subproduto, que é o óleo vegetal.⁶

No país cerca 90% do óleo vegetal produzido é de soja e outros 4% provêm do algodão, justamente as duas oleaginosas de baixa produtividade e baixo teor de óleo por unidade de peso. Por que então é usada esta fonte de matéria-prima, com estas características, quando se possui no Brasil uma biodiversidade de oleaginosas nativas ou não? Dentre as razões destacam-se algumas importantes, que justificam o seu uso como fonte de matéria prima, tais como:⁶

- Possuir uma cadeia produtiva bem estruturada;
- Contar com tecnologias de produção bem definidas e modernas;
- Existir no país uma ampla rede de pesquisa que assegura pronta solução de qualquer novo problema, que possa aparecer na cultura;
- Ser um cultivo tradicional e adaptado

para produzir com igual eficiência em todo o território nacional, oferecendo rápido retorno do investimento com ciclo de 4 a 5 meses;

- O biodiesel feito com óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios, embora sua instabilidade oxidativa e seu alto índice de iodo inibam sua comercialização na Europa;

Para que a produção de biodiesel seja economicamente viável, seria necessário um aumento significativo da produção atual, ou a utilização de outras oleaginosas com maior produtividade por hectare, como por exemplo, a palma (dendê), que se constitui a oleaginosa com maior produtividade, cerca de 5000 T.ha⁻¹ contra a produtividade da soja, que é de 500 kg.ha⁻¹.⁷⁻⁹

Diante da perspectiva de novos acréscimos percentuais de biodiesel no diesel, faz-se necessário o aumento na produção de óleos vegetais oriundos de diferentes oleaginosas para produzir o biodiesel. Mediante essa expectativa, o Governo Federal criou em 2010 uma linha de crédito, o Pronaf-Eco, para agricultores

inseridos no Programa Nacional de Agricultura Familiar do Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), que lançou o Programa de Produção Sustentável de Óleo de Palma no Brasil. Foi iniciado em Tomé-Açu (PA), na comunidade de Quatro Bocas, um plano de estímulo ao plantio de palma, de múltiplos usos industriais, cuja demanda mundial triplicou nos últimos dez anos. Portanto, espera-se um aumento da produção de óleos vegetais, principalmente de palma, não apenas com o objetivo de suprir a demanda de matéria prima para produção de biodiesel, mas também, para o seu uso direto em motores, após ser submetido apenas ao processo de refino.¹⁰

Embora o MDA tenha interesse em utilizar, além do biodiesel, o óleo vegetal diretamente nos motores, é possível encontrar na literatura divergências quanto à aplicação direta de óleo vegetal como combustível. Alguns autores relatam que os óleos vegetais *in natura* apresentam alta viscosidade e baixa volatilidade, o que tornaria inviável sua utilização direta como combustível. Eles apresentam ainda algumas desvantagens como, por exemplo, combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol.^{11,12}

Uma das formas de tornar viável o uso de óleos vegetais em motores é através do uso de reações como a de transesterificação. Essa reação promove a quebra das moléculas de triglicerídeos gerando ésteres metílicos ou etílicos (dependendo do álcool utilizado) dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina como subproduto, além de outros resíduos. Os ésteres alquílicos têm a sua estrutura molecular variando segundo as características estruturais dos triglicerídeos dos óleos vegetais.^{13,14}

Quimicamente os óleos e gorduras *in*

natura são constituídos principalmente de triglicerídeos (cerca de 95%), pequenas quantidades de mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres (1-5%), tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas.¹⁵ Os triglicerídeos são ésteres de três ácidos graxos e um glicerol, que contém quantidade significativa de oxigênio em sua estrutura, podendo ser saturados ou insaturados. Quando saturados, levam a excesso de depósito de carbono nos motores.¹⁶ Nos óleos refinados existem uma menor quantidade de ácidos graxos livres e água.¹⁷

O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel (Tabela 1).^{15,18,19} Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de reduzir os valores de calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e de ebulição. Mas, por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível.^{9,16,18-20}

A viscosidade cinemática dos óleos vegetais varia na faixa de 30-40 mm².s⁻¹ a 38 °C. O alto valor da viscosidade é devido à estrutura química e à massa molecular do triglicerídeo entre 600-900 g. A viscosidade influencia no funcionamento do sistema de injeção. A presença de oxigênio na estrutura do óleo vegetal reduz em até 10% o poder calorífico que está entre 39-40 MJ.Kg⁻¹, e é considerada baixa em relação ao diesel (45 MJ.Kg⁻¹). Os números de cetano estão entre 34-42, e essa propriedade está relacionada à melhor ignição ou auto-inflamação e combustão do óleo. Sobre a densidade, quanto maior o valor dessa propriedade, maior será a emissão de particulados, enquanto que densidades mais baixas diminuem o rendimento do motor.¹³

Tabela 1. Propriedades físicas do diesel, dos óleos de soja e palma e do biodiesel de soja e palma¹⁶

Propriedades Físicas	Diesel	Óleos vegetais		Biodiesel	
		Soja	Palma	Soja	Palma
Viscosidade Cinemática a 38°C (mm ² .s ⁻¹)	3,06	32,6	39,6	4,5	5,7
Número de Cetano (°C)	50	37,9	42	45	62
Poder Calorífico (MJ.kg ⁻¹)	43,8	39,6	-	33,5	33,5
Ponto de Névoa (°C)	-	-3,9	31	1	13
Ponto de Fluidez (°C)	-16	-12,2	-	-7	-
Ponto de Fulgor (°C)	76	254	267	178	164
Densidade (kg.L ⁻¹)	0,855	0,9138	0,918	0,885	0,88
Resíduos de Carbono (% peso)	-	0,25	0,23	-	-

O ponto de fluidez representa a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob determinada condição de teste. O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por meio de uma fonte externa de calor, e o ponto de névoa, que corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo, influencia negativamente o sistema de alimentação do motor, bem como o filtro de combustível, sobretudo quando o motor é acionado em baixas temperaturas. Esta é, portanto, uma propriedade que desfavorece o uso de óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos saturados em motores do ciclo diesel, particularmente em regiões de clima temperado.^{16,21,22}

Há casos em que somente a reação de transesterificação não é suficiente para melhorar as características de fluxo que em baixa temperatura levam à cristalização do biodiesel, uma vez que pequenas variações de temperatura são suficientes para gerar cristais, que poderiam causar entupimento nos motores. Tal fato está diretamente ligado à composição do óleo vegetal com alto teor de ácidos graxos saturados e, portanto, ao baixo teor de ácidos graxos insaturados, que possibilita o aparecimento de cristais.^{21,23}

Pode-se citar como exemplo o óleo de palma que possui alto teor de estearina e cristaliza facilmente em pequenas variações de temperatura na região norte do país. De modo que o biodiesel de palma cristaliza mesmo em mistura com diesel (BX), conforme mostrado na Figura 3. Uma das maneiras de solucionar este problema é pela adição de aditivos.

Devido ao grande excesso de glicerol formado como subproduto durante a produção de biodiesel, novas oportunidades para o aproveitamento do glicerol na obtenção de produtos químicos de valor agregado têm surgido nos últimos anos, ajudando a promover a viabilidade comercial do biodiesel. O glicerol pode ser convertido em produtos químicos promissores e em combustíveis por meio de catálise química seletiva, tais como oxidação seletiva, hidrogenólise seletiva, desidratação catalítica, pirólise e gaseificação, transesterificação do glicerol e a esterificação seletiva, eterificação seletiva e carboxilação entre outros processos.^{24,25} A eterificação seletiva de glicerol pode produzir aditivos de combustíveis ou solventes com propriedades adequadas. Estes oferecem uma alternativa para os compostos oxigenados tais como metil éter *terc*-butílico (MTBE) e éter etil-*terc*-butílico (ETBE). A eterificação seletiva

também pode converter o glicerol em poliglicerol e ésteres de poliglicerol, que têm sido recomendados para serem usados como

surfactantes biodegradáveis, lubrificantes, cosméticos, aditivos alimentares.²⁵⁻²⁸



Figura 3. (a) biodiesel de palma; (b) mistura diesel + biodiesel de palma⁵

Neste contexto, esta revisão tem o intuito de apresentar os avanços tecnológicos no que concerne à importância do reaproveitamento do glicerol residual do processo de produção de biodiesel e a utilização do catalisador à base de HPA (heteropoliácido) suportado em ácido nióbio para a obtenção de aditivos para melhoria das propriedades físico-químicas do biodiesel.

2. Aditivos

Combustíveis que apresentam um alto valor para o ponto de névoa (maior temperatura de cristalização do óleo), propriedade que está relacionada à sua fluidez, fazem com que o motor apresente problemas de partida e perda de potência em baixas temperaturas.^{21,22} Várias abordagens têm sido propostas para melhorar as propriedades do biodiesel a baixa temperatura, incluindo a mistura com diesel de petróleo, o uso de aditivos ou a modificação físico-química da matéria-prima ou subproduto do éster alquílico.^{23,29}

Atualmente, diversos aditivos comerciais

são utilizados para melhorar as propriedades de fluxo da mistura biodiesel-diesel e seu uso como combustível veicular em regiões de temperatura mais baixa. Porém, foi verificado que um aditivo pode ser eficiente para a redução do ponto de fluidez e não apresentar bons resultados sobre o ponto de névoa.^{30,31}

Os aditivos disponíveis no mercado são obtidos a partir do petróleo e, embora apresentem bons resultados, são necessárias grandes quantidades para alcançar o objetivo desejado, cerca de 1000 a 2000 ppm, tornando seu uso inviável.²¹ A busca por energias mais limpas, renováveis e economicamente viáveis tem incentivado o uso de compostos oxigenados por melhorarem notavelmente o processo de combustão e, portanto, o desempenho do motor.^{32,33} Os aditivos oxigenados mais comumente utilizados são o etanol, os ésteres de ácidos dicarboxílicos, éter dimetílico, MTBE, ETBE, dimetilcarbonato, dimetoxi metano, dimetoxi etano, dimetoxi propano e *N*-octil nitramina.³³⁻³⁵

2.1. Aditivos oxigenados sintetizados a partir do glicerol

Devido a crescente produção de biodiesel e o consequente aumento da geração de glicerina, uma das aplicações promissoras como solução para o excedente de glicerol no mercado é a sua transformação química para a obtenção de derivados com potencial energético, que possam competir com os tradicionalmente produzidos a partir de

petróleo.^{33,36,37}

O primeiro aditivo à base de glicerol foi o éter mono-terc butílico de glicerol (MTBG) (Figura 4) introduzido por Malinovskii e Vvedenskii em 1953.³⁸ Desde então, as pesquisas tem sido contínuas em busca de aditivos à base de glicerol. De acordo com Klepáčová *et al.*³⁹ os produtos originados (mono-, di e tri- alquil glicerol éteres) são produtos oxigenados mais adequados para uso como aditivo aos combustíveis diesel.

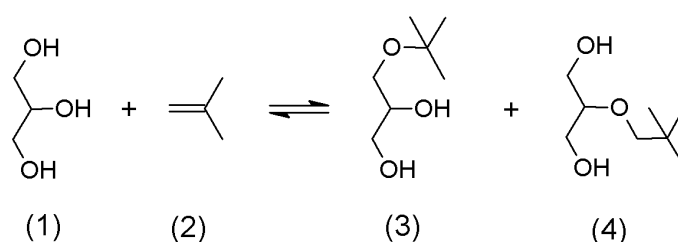


Figura 4. Reação de obtenção do MTBG descrita por Malinovskii e Vvedenskii (1) Glicerol; (2) Isobuteno; (3) MTBG1; (4) MTBG2^{38,40}

De acordo com Hernández *et al.*³³ a rota selecionada depende do catalisador utilizado. Os catalisadores ácidos são os mais utilizados por favorecerem a formação de produtos de alto valor, como a acroleína. Os aditivos à base de glicerol são capazes de melhorar a viscosidade, o índice de cetano e o ponto de névoa, além de reduzir a emissão de poluentes.³³ Este estudo verificou a produção e o desempenho do acetol e do 1,2 propanodiol como aditivos, ambos derivados de glicerol para uso em motores a diesel. Para a síntese desse aditivo, os autores utilizaram um catalisador básico. Foi possível demonstrar que o aditivo reduz significativamente a quantidade de material particulado gerado durante a combustão, e melhora as propriedades de fluxo frio.

Melero *et al.*³⁷ avaliaram os vários compostos oxigenados obtidos pela transformação do glicerol, via eterificação, esterificação e acetilação, como componentes para a formulação do biodiesel. Estes parâmetros foram correlacionados com a quantidade e natureza química dos

derivados oxigenados presentes no biodiesel. O melhor desempenho como componente para a formulação de biodiesel foi obtido pela mistura de éteres produzidos através de eterificação do glicerol com isobutileno. A adição destes compostos não só melhorou a viscosidade e as propriedades do biodiesel a baixas temperaturas, como também não prejudicou outros parâmetros de qualidade importantes do biodiesel analisado. Embora a maioria dos derivados oxigenados estudados não tenha melhorado significativamente qualquer propriedade do biodiesel, eles não exerceram um efeito negativo. Além disso, todos eles permitiram uma melhoria do rendimento global da produção de biodiesel.

Giraldo *et al.*⁴¹ mostram os resultados da síntese de acetais de glicerina para uso como aditivo, a fim de melhorar as propriedades de fluxo a baixa temperatura do biodiesel do azeite de palma. A produção foi avaliada utilizando catalisadores heterogêneos (Amberlyst 15, Dowex 50x2) e homogêneos (ácido sulfúrico e p-toluenossulfônico). Avaliou-se o efeito do acetal nas

propriedades de fluxo a baixa temperatura ao ser misturado em diferentes proporções com o biodiesel. Os autores perceberam que, com o emprego de catalisadores heterogêneos, pode-se obter conversões acima de 90%. A adição do acetal ao biodiesel pode gerar diminuição de até 6 °C nos pontos de névoa e fluidez, além de uma diminuição efetiva na temperatura de cristalização.

Mendonça⁴² estudou a produção de éteres de glicerina usando os alcoóis ciclohexanol, isoamílico, benzílico, terc-butílico, metílico e isopropílico como agentes eterificantes na presença de catalisadores modificados de nióbia e alumina, bem como na presença de catalisadores ácidos (ácido p-tolueno sulfônico e resina de troca iônica Amberlyst 15). De acordo com a autora, as reações que apresentaram maiores rendimentos foram aquelas realizadas na

presença de Amberlyst 15 com os alcoóis benzílico e terc-butílico, obtendo-se 60% e 65% dos éteres de glicerina mono e dissustituídos, respectivamente. A reação realizada com o álcool terc-butílico usando a alumina modificada com cério levou a um rendimento de 59% em éteres de glicerina. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os resultados das análises físico-químicas das amostras de diesel aditivadas com os produtos reacionais dos alcoóis benzílico e terc-butílico, na proporção de 0,5 e 5,0% v/v, com o diesel puro.⁴² Pode-se observar que não houve, portanto, uma influência significativa nas propriedades avaliadas do diesel que permaneceram dentro das especificações da ANP, com exceção do ponto de fulgor na utilização do ETBG 5%, que está 10°C abaixo do mínimo permitido que é de 38°C.⁴²

Tabela 2. Análise físico-química do diesel puro e aditivado⁴²

Parâmetros	Diesel Puro	Diesel Aditivado (v/v)			
		0,5%		5,0%	
		ETBG	EBG	ETBG	EBG
Viscosidade à 40°C (mm ² .S ⁻¹)	4,42	3,65	4,5	4,2	4,2
Índice de Cetano	47	47,4	47,1	46,4	46,6
Enxofre (mg.kg ⁻¹)	0,14	0,138	0,138	0,133	0,135
Ponto de Fulgor (°C)	64	51	64	28	64

ETBG = Éteres terc-butílico de glicerol; EBG = Éter benzílico de glicerol

Nanda *et al.*⁴³ otimizaram a conversão catalítica do glicerol para aditivo de combustível oxigenado em um processo de reação em fluxo contínuo. Para a conversão de glicerol em solcetal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) foram utilizados metanol e resina Amberlyst-36. Neste estudo o método de otimização baseado no Box-Behnken, foi utilizado para obter um rendimento máximo no menor tempo de reação e com menor custo. Os autores relataram que em condições ótimas, o rendimento máximo foi obtido a 94 ± 2%. A presença de impurezas, tais como água e sal, em glicerol reduziu significativamente o rendimento em condições ótimas. Foi possível reutilizar e regenerar o catalisador por 24 h com um

sinal insignificante de desativação. O uso do metanol como solvente em condições ótimas apresentou bom potencial para tornar o sistema mais econômico. A análise econômica para o processo revelou potencial de converter o glicerol em solcetal, uma alternativa para o MTBE como aditivo para combustível.

3. Catalisadores ácidos

De acordo com a literatura, as reações catalisadas por sólidos (catálise heterogênea) têm despertado grande interesse na comunidade científica por apresentarem

vantagens ambientais e econômicas em relação aos catalisadores líquidos (catálise homogênea). As principais vantagens dos catalisadores sólidos são a fácil separação após a reação sem necessidade da etapa lavagem e a possibilidade de reutilização do catalisador, tornando-os uma alternativa interessante tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.^{44,45}

Os catalisadores heterogêneos podem ser classificados como ácidos, básicos ou biológicos (enzimas). A escolha por um desses grupos depende do tipo de matéria-prima, das condições operacionais, da atividade catalítica solicitada, dos custos e da disponibilidade.^{46,47} No grupo dos catalisadores básicos sólidos incluem-se os hidróxidos de metais alcalino-terrosos, alumina e zeólitos, dentre vários outros compostos com elevada basicidade acoplada a sítios básicos, tamanho de poro e outros parâmetros. No grupo dos catalisadores sólidos ácidos, incluem-se as resinas de troca iônica, os catalisadores superácidos (tungstato e zircônia sulfatada), sulfato de polianilina, heteropoliácidos, óxidos metálicos e zeólitas, entre outros.⁴⁵ A ação catalítica destes materiais deve-se especificamente aos sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis.^{48,49}

Embora a literatura apresente resultados com elevadas taxas de conversão e rendimento na reação de obtenção do biodiesel utilizando catalisadores sólidos básicos,^{47,50} nesta revisão serão abordados apenas os catalisadores sólidos ácidos devido a suas melhores atividades catalíticas.

Os catalisadores sólidos ácidos têm sido utilizados em várias aplicações industriais e diferem em acidez, área superficial, resistência mecânica, térmica e estabilidade hidrotérmica, além do custo de produção. Dessa forma, um catalisador pode ser escolhido de acordo com as exigências necessárias para a síntese de determinado composto.⁴⁵ Diversos sólidos ácidos têm sido

propostos como catalisadores, em especial os inorgânicos, pois podem ser sintetizados na morfologia desejada e são mais facilmente regenerados.^{50,51}

Dentre os catalisadores inorgânicos conhecidos, os heteropoliácidos são os que mais se destacam por apresentarem propriedades físico-químicas únicas, forte acidez de Brønsted, boa estabilidade térmica, alta capacidade oxidante, mobilidade estrutural e multifuncionalidade.⁵¹⁻⁵³ Dos HPA existentes, os de Keggin como o ácido tungstosilícico ($H_4SiW_{12}O_{40}$) e o ácido fosfotungstíco ($H_3PW_{12}O_{40}$) são os mais utilizados na catálise por serem os mais estáveis e mais facilmente disponíveis.^{52,54}

3.1. Catalisadores ácidos do tipo HPA (Ácido tungstofosfórico)

Os HPA foram descobertos por Berzelius em 1826 e a partir de então, a busca pela síntese de novos heteropolicompostos tem impulsionado um grande número de pesquisas.⁵⁵ Somente em 1933, através da técnica de raios-X pelo método do Pó, foi que Keggin determinou a estrutura dos heteropolicompostos com maior precisão. Essa estrutura foi batizada com o seu nome.⁵⁶

De acordo com Keggin,⁵⁵ os HPA (também denominados polioximetallatos) são compostos em que um átomo de elementos como P, Si, As, B e Al, está combinado com um determinado número de átomos de um elemento, tais como W ou Mo, em conjunto com elevado número de átomos de oxigênio. Dentre os HPA do tipo Keggin, o $H_3PW_{12}O_{40}$ é o que possui maior força ácida.^{51,57,58} Este HPA consiste em 12 íons de W (chamados de poliátomos) e 40 átomos de O arranjados simetricamente em torno do átomo central (heteroátomo) que é o P. Sua fórmula é $[Xn^+M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$.^{55,56,59-61} A Figura 5 ilustra o íon de Keggin, onde é possível verificar a disposição dos átomos em sua estrutura.⁶⁰

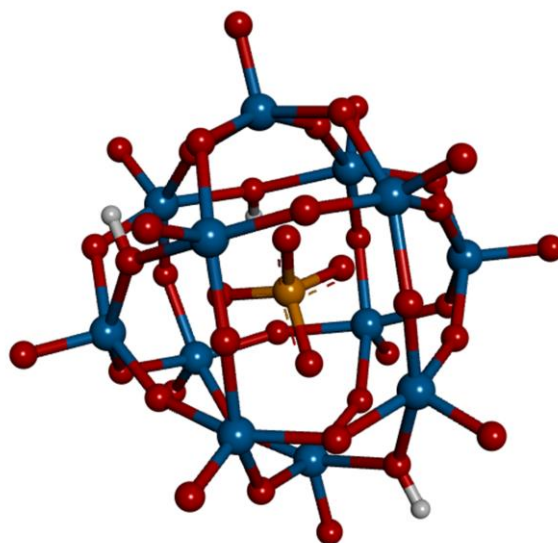


Figura 5. Estrutura de Keggin⁶⁰

Conforme ilustrado na Figura 5 a estrutura de Keggin apresenta um átomo central de P com coordenação tetraédrica (PO_4) que é circundado por 12 sistemas octaédricos WO_6 compartilhados pelos vértices e pelas arestas.^{60,62} Existem ainda quatro tipos de átomos de oxigênio em uma unidade Keggin denominados de O_a , O_b , O_c e O_d ,⁶⁰ onde:

- i. O_a – átomos de oxigênio ligados ao átomo de P (P-O-W);
- ii. O_b – átomos que fazem ponte com átomos de W e que não compartilham o átomo central (W- O_v -W);
- iii. O_c – átomos de oxigênio ligados a 2 átomos de W que compartilham um átomo de O central (W- O_a -W);
- iv. O_d – átomos de oxigênio terminal que estão ligados a 1 átomo de W (W=O).

Os 3 prótons ácidos estão localizados em átomos O_c e O_d .

A forma como estes ânions se organizam é importante para a compreensão dos resultados das diferentes técnicas utilizadas na caracterização do HPA. A estrutura química dos HPAs está subdividida em: primária, secundária e terciária.⁶²⁻⁶⁴ A estrutura primária [Figura 6 (I)] é aquela do próprio heteropoliânion, isto é, do *cluster*

metálico, a qual é baseada em um heteroátomo tetraédrico. A simetria global é tetraédrica, formada pelo tetraedro central XO_4 rodeado por doze octaedros MO_6 . Os doze octaedros são divididos em quatro grupos M_3O_{13} (tríades), as quais apresentam os três octaedros MO_6 ligados através de arestas. Cada tríade M_3O_{13} se liga através do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central.^{60,65,66} Formada pelo arranjo tridimensional e denominada de acordo com o grau de hidratação do composto, a estrutura secundária [Figura 6 (II)] compreende cátions, poliânions e água de cristalização entre os ânions e revela diferentes transformações de fases estruturais em função do teor de água nos cristais.⁶⁶ Os HPAs hidratados do tipo, $H^{(8-x)}X_x + M_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, podem ser vistos como uma rede definida pelas unidades de Keggin, com as moléculas de água e os prótons ocupando posições entre estes ânions. Esses prótons hidratados, as moléculas de água e os heteropoliânions dependendo do valor de n , podem compor hidratos de diferentes naturezas. Considerando-se, por exemplo, a forma ácida do PW_{12} , $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, sabe-se que os ânions definem uma estrutura cúbica, do tipo do diamante, para um $n = 29$, ao passo que quando o $n = 21$, o composto já apresenta uma forma ortorrômbica e que

para $n = 6$, a sua estrutura é a cúbica de corpo centrado.⁶⁷

A estrutura terciária dos HPAs [Figura 6 (III)] é definida de acordo com o tamanho da partícula, tamanho de poro e da área

superficial. Esta estrutura hierárquica de Keggin é termicamente instável após a completa desidratação, dependendo dos seus constituintes.⁶⁴

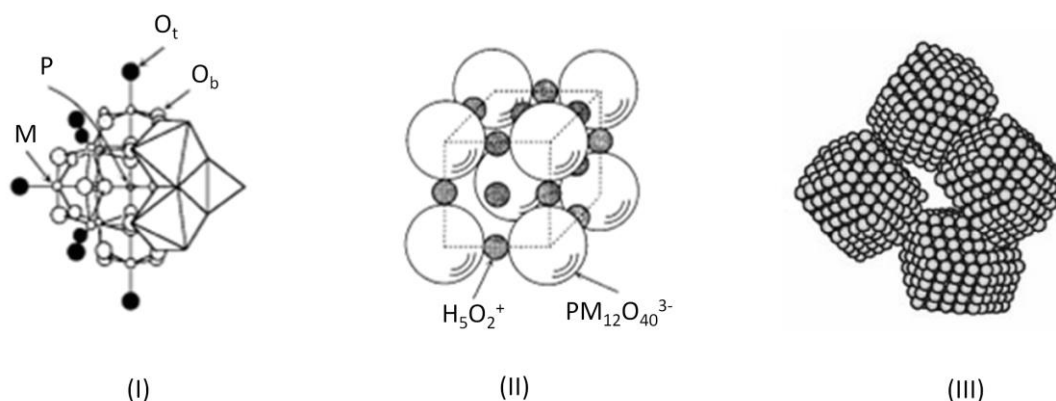


Figura 6. Estruturas primária (I), secundária (II) e terciária (III) dos HPAs⁶⁵

Além da subdivisão estrutural os HPAs apresentam também o isomerismo estrutural comum dos polioximetallatos (POM's). A estrutura de Keggin, por exemplo, possui 5 isômeros (incluindo a estrutura original) que são designados pelos prefixos α , β , γ , δ e ϵ . A estrutura original é chamada α . Os isômeros são obtidos a partir do movimento rotacional até 60° de uma ou mais das 4 unidades M_3O_{13} .⁶⁸

A Figura 7 apresenta três modos de visualização da estrutura α -Keggin. O íon apresenta uma simetria Td ideal, em que todos os átomos M são equivalentes. Em (I), observa-se a estrutura α -Keggin como uma montagem de octaedros $[MO_6]$ que circunda um tetraedro $[XO_4]$. As unidades $[MO_6]$ compartilham arestas, formando quatro grupos $[M_3O_{13}]$, um dos quais é visível em (II), que se ligam entre si pelos vértices. Estes grupos, de simetria $C3v$ ligam-se aos vértices do tetraedro central $[XO_4]$, de forma a dar a

simetria molecular. As Figuras 6 (II) e (III) mostram como as ligações individuais metaloxigênio (M-O) e heteroátomo-oxigênio (X-O) se relacionam com a representação poliédrica. Verifica-se que cada grupo $[MO_6]$ partilha três átomos de oxigênio dentro do mesmo grupo $[M_3O_{13}]$ e outros dois com octaedros de grupos $[M_3O_{13}]$ vizinhos. O sexto oxigênio, encontra-se ligado ao elemento metálico por uma ligação de caráter múltiplo (oxigênio terminal). Dos três átomos de oxigênio compartilhados dentro do mesmo grupo $[M_3O_{13}]$, dois deles estabelecem as pontes de ligação entre átomos M de diferentes octaedros $[MO_6]$, fazendo o terceiro, a ponte de ligação entre os átomos M do grupo $[M_3O_{13}]$ e o heteroátomo primário (átomos de oxigênio localizados nos vértices do tetraedro $[XO_4]$). O átomo metálico M está deslocado da posição central do octaedro $[MO_6]$ em direção ao átomo de oxigênio terminal.^{67,69-71}

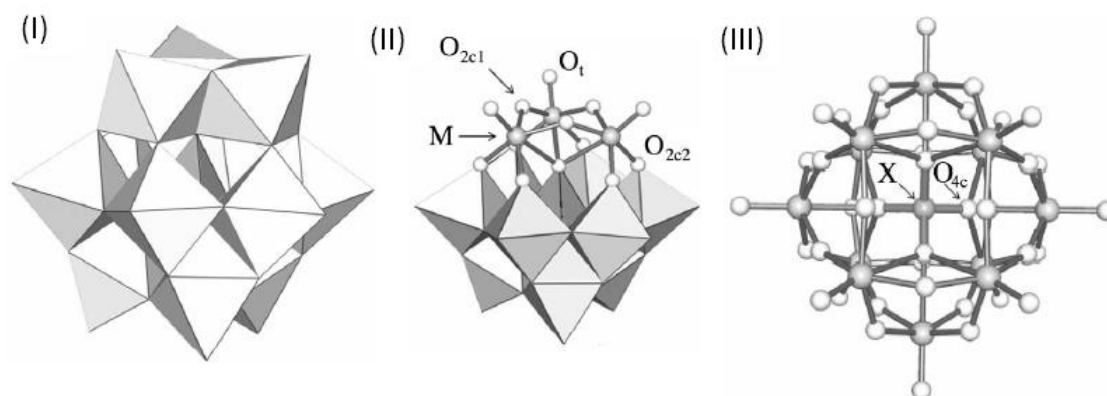


Figura 7. A estrutura α -Keggin é apresentada como (I) um conjunto de 12 octaedros $[MO_6]$ e um tetraedro $[XO_4]$; (II) como uma combinação de grupos $[M_3O_{13}]$ e (III) como as ligações individuais, mostrando a geometria octaédrica distorcida em torno de cada metal⁷²

3.2. Catalisador HPA suportado em óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$)

Por possuir baixa estabilidade térmica, baixa área específica ($1-10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e elevada solubilidade em meio polar, o HPA necessita de suportes que possuem alta estabilidade térmica e alta área superficial que possam torná-lo insolúvel em solventes polares e aumentar ainda mais sua atividade catalítica que é atribuída a forte adsorção dos prótons nos suportes.⁷³⁻⁷⁶ A escolha do suporte deve ser feita de maneira criteriosa, pois é possível a ocorrência de substituição parcial dos prótons no HPA por diferentes cátions em catalisadores suportados, resultando em seus sais correspondentes os quais tendem a formar suspensões coloidais em meio polar, aumentando ainda mais as dificuldades na separação do catalisador.^{53,76}

Os catalisadores suportados em metais estão entre os materiais mais importantes na catálise heterogênea. Estão presentes em grandes aplicações como, por exemplo, na melhoria da octanagem da gasolina. O desempenho desses catalisadores depende essencialmente das propriedades físico-químicas dos materiais utilizados que podem ser melhoradas com a presença de um suporte. O suporte promove a dispersão do componente ativo aumentando o número de átomos metálicos superficiais, como também estabiliza os cristalitos metálicos formados.⁷⁷

Vários suportes como a alumina,⁷⁸⁻⁸⁰ óxido de titânio,^{78,81-83} carvão ativado,^{73-74,84} MCM-41,⁸⁵⁻⁸⁶ resinas ácidas de troca iônica⁸⁷, argilas,^{78,88} sílica^{59,75,89} e zircônia^{81,90,91} tem sido usados. Além dos suportes citados, as aplicações da nióbia como suporte em diferentes reações catalíticas têm aumentado consideravelmente, evidenciando a importância deste material.^{92,93}

O óxido de nióbio ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) também chamado de ácido nióbico, tem sido utilizado como suporte para metais como Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge, Mo, Sb, Pb, Bi e Fe. A adição destes elementos melhora as propriedades do Nb_2O_5 além de manter sua seletividade elevada. O óxido de nióbio possui uma forte interação metal-suporte, que é uma característica importante para um catalisador de boa qualidade.⁹⁴ Essa forte interação afeta geometricamente as atividades catalíticas devido ao arranjo da superfície.⁹²

Caliman *et al.*⁹⁵ prepararam diferentes quantidades (20-40% em peso) de HPA suportado em nióbia, utilizando diferentes condições, com o objetivo de avaliar o potencial do pentóxido de nióbio como matriz para a preparação de HPA suportados e a influência das condições de síntese sobre a estabilidade do HPA. Utilizando diversas técnicas como FTIR, FT-Raman, RMN ³¹P, BET, adsorção de piridina em fase gasosa e medida de acidez pelo método de Cal-Ad. De

modo geral, os autores obtiveram um catalisador com HPA fortemente disperso sobre a superfície da nióbia, facilitando o contato catalítico do substrato com os prótons do heteropoliácido suportado.

3.2.1. Utilização do HPA/ Nb_2O_5 para reaproveitamento do glicerol

De modo geral, compostos usando nióbio na sua formulação, quer como fase ativa ou como suporte, tem se destacado pelo seu desempenho catalítico em diferentes reações catalíticas como reações de esterificação,⁹⁴ hidratação,^{95,96} desidratação,⁹⁹⁻¹⁰¹ condensação,^{102,103} alquilação,^{104,105} acetilação,^{76,106} e eterificação.^{107,38} Devido a essas aplicações e a sua abundância no território brasileiro, o óxido de nióbio é uma interessante opção como suporte para o HPA. Todavia ainda há poucos relatos na literatura sobre o uso do HPA/ Nb_2O_5 para o reaproveitamento do glicerol.^{76,107,108}

Souza *et al.*¹⁰⁷ realizaram estudos de transformação do glicerol por eterificação utilizando catalisadores ácidos do tipo HPA, impregnados em suportes como SiO_2 , Nb_2O_5 , Carbono, além de HPA modificado por céσιο. Foram avaliados também a resina iônica comercial Amberlyst 35, zircônia sulfatada, o tungstato de zircônio e óxido de nióbio calcinado a 400°C. A influência de diferentes parâmetros como a temperatura, o tempo e a razão molar álcool/glicerol foi avaliada nas reações de eterificação envolvendo os álcoois *terc*-butílico e etílico. Os autores observaram que o catalisador HPA/C apresentou melhores resultados na conversão do glicerol, porém verificaram que o mesmo sofreu lixiviação, tornando inviável sua reutilização. Embora o catalisador HPA/ Nb_2O_5 tenha apresentado baixa conversão do glicerol, este atende aos requisitos de acidez e ao mesmo tempo de insolubilidade em meio líquido polar.

Souza *et al.*¹⁰⁷ estudaram também a viabilidade da produção destes aditivos a

partir do álcool etílico por catálise heterogênea (HPA modificado por céσιο) em uma única etapa, para produzir biodiesel aditivado sem a necessidade de separação da glicerina. Este processo elimina as etapas de neutralização e de lavagem, que são normalmente usadas na produção de biodiesel, via reação de transesterificação por catálise homogênea. A Figura 8 ilustra o fluxograma do processo convencional (a) em comparação com o processo desenvolvido por Souza *et al.*¹⁰⁷ (b) onde pode ser visto uma metodologia mais limpa e econômica, dentro dos princípios da química verde.

Na tabela 3 são apresentados os resultados dos pontos de congelamento das misturas aditivadas à base de éteres de glicerol onde é possível notar uma redução no ponto de fluidez do biodiesel e do B20 aditivados.

Balaraju *et al.*⁷⁶ avaliaram o desempenho do HPA suportado em nióbia (variando-se as concentrações de HPA) na reação de acetilação do glicerol com ácido acético. Segundo os autores, os resultados indicam que a conversão e a seletividade do glicerol dependem da acidez do catalisador, a qual está relacionada à concentração de HPA disperso sobre o ácido nióbio. Verificaram também que a alteração na conversão e seletividade durante a acetilação é também atribuída ao tempo de reação, concentração do catalisador e à razão molar entre o ácido acético e o glicerol.

Liu *et al.*¹⁰⁸ investigaram a produção de acroleína em fase gasosa do glicerol a 300°C, catalisada por um tipo de keggin fosfotungstato substituído por Cs^+ , $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW), e suportado em Nb_2O_5 . Os autores verificaram que o catalisador CsPW-Nb obteve uma melhor seletividade e estabilidade em comparação com Nb_2O_5 e o CsPW puros. O CsPW suportado em Nb_2O_5 converteu os sítios ácidos fortes em sítios ácidos médios, que foram eficazes para a desidratação seletiva do glicerol em acroleína. O catalisador 20CsPW-Nb500 apresentou elevada seletividade (80%) para acroleína e 96% de

conversão do glicerol. O suporte auxiliou na retenção da estrutura de keggin em elevadas temperaturas. Os catalisadores CsPW/Nb₂O₅

podem, portanto, ser regenerados pela simples queima de coque com ar a 500°C.

Tabela 3. Ponto de Fluidez de combustíveis e misturas aditivadas¹⁰⁷

Amostra	Aditivção (ppm)	Média das análises (°C)
Diesel comercial	-	-4
Biodiesel de palma	-	15,7
BD+5% aditivo	48,45	14
BD+10% aditivo	49,19	13,3
BD+15% aditivo	48,13	12
B20	-	-4
B20+5% aditivo	55,56	-6,3
B20+10% aditivo	53,78	-8
B20+15% aditivo	51,33	-8,3

BD = Biodiesel de palma; aditivo= mistura aditivada.

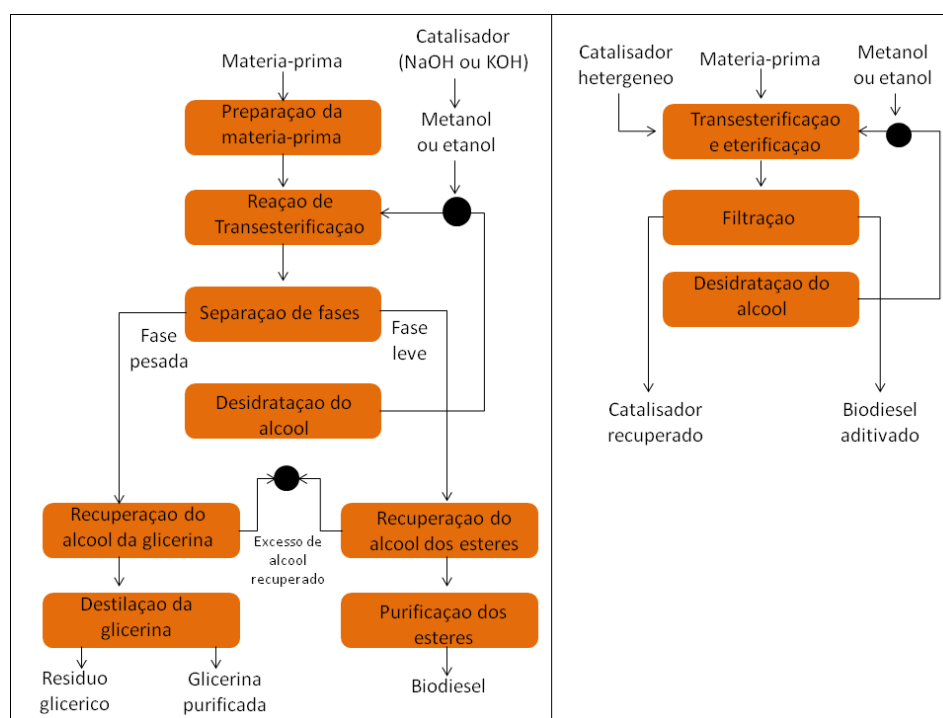


Figura 8. Comparação dos processos convencional (esquerda) e inovador (direita)¹⁰⁷

4. Considerações finais

Observa-se uma promissora possibilidade de aplicação de catalisadores a base de HPA suportados em nióbia para o

reaproveitamento do glicerol na síntese de aditivos. Apesar deste tipo de catalisador ainda não ser muito explorado industrialmente, o baixo custo associado a forte interação metal/suporte e a alta área superficial permite prever que concentrações

otimizadas de HPA do tipo Keggin nesse suporte podem resultar em uma forte acidez e ainda aumentar significativamente a heterogeneidade desses sólidos em sistemas polares devido à insolubilidade desse suporte. Esta acidez elevada favorece as reações de produção de aditivos para biodiesel, principalmente os éteres de glicerol. O glicerol, que é um composto oriundo do processo de transesterificação de óleos vegetais e gorduras à biodiesel, representa um subproduto indesejável que pode ser aproveitado na melhora das propriedades físico-químicas da mistura combustível, agregando valor ao produto final e melhorando o desempenho das máquinas térmicas movidas por estes combustíveis aditivados.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e ao Instituto Militar de Engenharia e ao IRCE Lyon/CNRS pela infraestrutura física.

Referências Bibliográficas

- ¹ Relatório Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras 2009. Relatório Mensal ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=58259&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1321450069250>> Acesso em 02 outubro 2011.
- ² Sítio da BiodieselBR: Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf> Acesso em: 01 outubro 2011.
- ³ Sítio da Ubrabio: Disponível em: <<http://www.ubrablo.com.br/sites/1700/1729/00000201.pdf>> Acesso em: 10 agosto 2011.
- ⁴ Sítio da Empresa Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 03 agosto 2014.
- ⁵ Gonzalez, W. A.; Machado, C. R.; Barreto, E. J. F.; Dall'Oglio, E. L.; Correia, J. C.; Borges, L. E. P.; Almeida, M. D.; Pastura, N. M. R.; Mendonça, N. B.; Sousa Jr., P. T.; Nunes, P. P.; Silva, R. M.; Souza, R. O. L.; Rodrigues, V. R.; *Biodiesel e Óleo Vegetal in Natura: Soluções Energéticas para a Amazônia*, 1a ed., Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2008.
- ⁶ BiodieselBr (2007). Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/convocado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>> Acesso em: 01 outubro 2011.
- ⁷ Goes, T.; Araújo, M.; Marra, R., Biodiesel e sua sustentabilidade. Disponível em: <http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf>. Acesso em: 25 outubro 2011.
- ⁸ Lopes, O. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1983.
- ⁹ Silva, R. M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto Militar de Engenharia, Brasil, 2005.
- ¹⁰ Sítio da Agroenergia em Revista Ano II nº 2. Disponível em: <http://www.procitropicos.org.br/portal/newbb/dl_attachment.php?attachid=1305285890&post_id=59>. Acesso em: 01 outubro 2011.
- ¹¹ Tashtoush, G.; Al-Widyan, M. I.; Al-Shyoukh, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering* **2003**, *23*, 285. [CrossRef]
- ¹² Schwab, A. W.; Dykstra, G. J., Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1988**, *65*, 1781. [CrossRef]
- ¹³ Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, *9*, 199. [Link]
- ¹⁴ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas

aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova* **2007**, *30*, 667. [CrossRef]

¹⁵ Gioielli, L. A. Óleos e gorduras vegetais: Composição e tecnologia. *Sociedade Brasileira de Farmacognosia* **1996**, *5*, 212. [CrossRef]

¹⁶ Singh, S. P.; Singh, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 200. [CrossRef]

¹⁷ Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1. [CrossRef]

¹⁸ Harrington, K. J. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass* **1986**, *9*, 1. [CrossRef]

¹⁹ Ali, Y.; Hanna, M.; Cuppett, S. J. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1995**, *72*, 1557. [CrossRef]

²⁰ Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova* **2009**, *32*, 1596. [CrossRef]

²¹ Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J. V. The biodiesel handbook, 1a. ed., AOCS Press, Illinois, 2004.

²² Smith, P. C.; Ngothai, Y.; Nguyen, Q. D.; O'Neill, B. K. Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy* **2010**, *35*, 1145. [CrossRef]

²³ Soriano Jr., N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. *Fuel* **2006**, *85*, 25. [CrossRef]

²⁴ Fan, X.; Burton, R.; Zhou, Y. Glycerol (By product of Biodiesel production) as source for fuels and chemicals-mini review. *The Open Fuels & Energy Science Journal* **2010**, *3*, 17. [CrossRef]

²⁵ Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *27*, 475. [CrossRef]

²⁶ Clacens, J. M.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2002**, *227*, 181. [CrossRef]

²⁷ Kunieda, Hi.; Akahane, A.; Feng, J.; Ishitobi, M. Phase Behavior of Polyglycerol Didodecanoates in Water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *245*, 365. [CrossRef] [PubMed]

²⁸ Oudhoff, K. A.; VanDamme, F. A.; Mes, E. P. C.; Schoenmakers, P. J.; Kok, W. T. Characterization of glycerin-based polyols by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1046*, 263. [CrossRef] [PubMed]

²⁹ Tang, H.; Salley, S. O, and Simon, K. Y. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* **2008**, *87*, 3006. [CrossRef]

³⁰ El-Gamal, I. M.; Khidr, T. T.; Ghuiba, F. M. Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils. *Fuel* **1998**, *77*, 375. [CrossRef]

³¹ Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, **2009**, *32*, 1596. [CrossRef]

³² Chen, H.; Wang, J.; Shuai, S.; Chen, W. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine. *Fuel* **2008**, *87*, 3462. [CrossRef]

³³ Hernández, D.; Fernández, J. J.; Mondragón, F.; López, D. Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines. *Fuel* **2012**, *92*, 130. [CrossRef]

³⁴ Pozniczek, J., Lubanska, A., Mucha, D., Bielanski, A. Cesium partly substituted salts $CsxH_{6-x}P_2W_{18}O_{62}$ of Wells–Dawson heteropolyacid as catalysts for ethyl-tert-butyl ether synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *257*, 99. [CrossRef]

³⁵ Ribeiro, N. M.; Pinto, A. C.; Quintella, C. M.; Rocha, G. O.; Teixeira, L. S. G.; Guarieiro, L. L. N.; Rangel, M. C.; Veloso, M. C. C.; Rezende, M. J. C.; Cruz, R. S.; Oliveira, A. M.; Torres, E. A.; Andrade, J. B. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or

- Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy Fuel* **2007**, *21*, 2433. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Zhou, C.; Beltramini, J. N.; Fan, Y.; Lu, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Review* **2008**, *37*, 527. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Melero, J. A.; Vicente, G.; Morales, G.; Paniagua, M.; Bustamante, J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters. *Fuel* **2010**, *89*, 2011. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Malinovskii, M. S.; Vvedenskii, V. M. Alkyl Ethers of Glycerol. *Journal of General Chemistry of USSR* **1953**, *23*, 219.
- ³⁹ Klepáčová, K.; Mravec, D.; Hájeková, E.; Bajus, M. Etherification of Glycerol. *Petroleum and Coal* **2003**, *45*, 54.
- ⁴⁰ Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14*, 987. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Giraldo, S. Y.; Ríos, L. A.; Franco, A.; Cardeño, F. Síntesis de Aditivos para Biodiesel a partir de Modificaciones Químicas de la Glicerina. *Información Tecnológica* **2006**, *20*, 6. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Mendonça, S.J.R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Maranhão, Brasil, 2010.
- ⁴³ Nanda, M. R.; Yuana, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Poirier, M. A.; Xu, C. (C.). Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization *Fuel* **2014**, *128*, 113. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Moreno, E. L.; Rajagopal, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova* **2009**, *32*, 538. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J. Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* **2011**, *5*, 69. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Helwani, Z.; Othmanb, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Endalew, A. K.; Kiros, Y.; Zanzi, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3787. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel) Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Química Nova* **2011**, *34*, 477. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual Química*, **2011**, *3*, 385. [[Link](#)]
- ⁵⁰ Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. *Biotechnology Advances* **2010**, *28*, 500. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁵¹ Okuhara, T.; Mizuno, N.; Misono, M. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds. *Advances in Catalysis* **1996**, *41*, 113. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Kozhevnikov, I.V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 171. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁵³ Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 199. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁵⁴ Micek-Illicka, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *308*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Keggin, J.F. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proceedings the Royal Society London A* **1934**, *144*, 75. [[Link](#)]
- ⁵⁶ Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M. R.; Busing, W. R.; Levy, H. A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_3\text{O}^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal x-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallography*. **1977**, *33*, 1038. [[Link](#)]
- ⁵⁷ Kozhevnikov, I. V. Advances in Catalysis by Heteropolyacids. *Russian Chemical Reviews* **1987**, *56*, 811. [[CrossRef](#)]

- ⁵⁸ Izumi, Y. Hydration/hydrolysis by solid acids. *Catalysis Today* **1997**, *33*, 371. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Schwegler, M., A.; Vinke, P.; Van der Eijk, M.; Van Bekkum, H. Activated carbon as a support for heteropolyanion catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1992**, *80*, 41. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Yang, J.; Janik, M. J.; Ma, D.; Zheng, A.; Zhang, M.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Ye, C.; Deng, F. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin $12\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: A combined solid-state NMR Spectroscopy and DFT Quantum Chemical Calculation Study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 18274. [[CrossRef](#)][[PubMed](#)]
- ⁶¹ Fernandes, S. A.; Cardoso, A. L.; Silva, M. J. A novel kinetic study of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - catalyzed oleic acid esterification with methanol via ^1H NMR spectroscopy. *Fuel Processing Technology* **2012**, *96*, 98. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Pope, M. T.; Muler, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 34-48. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Pope, M.T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Verlag, Berlin, 1983. [[Link](#)]
- ⁶⁴ Mestl, G.; Ilkenhans, T.; Spielbauer, D.; Dieterle, M.; Timpe, O.; Kröhnert, J.; Jentoft, F.; Knözinger, H.; Schlögl, R. Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *210*, 13. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁵ Misono, M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chemical Communications* **2001**, 114. [[Link](#)]
- ⁶⁶ Herzog, B.; Bensch, W.; Ilkenhans, T.; Schlögl, R.; Deusch, N. Single crystal and powder diffraction studies of the structure of heteropolymolybdophosphoric acid catalysts. *Catalysis Letters* **1993**, *20*, 203. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Santos, F. M. A. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.
- ⁶⁸ Baker, L. C. W.; Figgis, J. S. New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 3794. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁹ Betzler, K.; Hesse, H.; Loose, P. Optical second harmonic generation in organic crystals: urea and ammonium-malate. *Journal of Molecular Structure* **1978**, *47*, 393. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁰ Kato, K. J. High-Efficiency High-Power UV Generation at 2128 Å in Urea. *Quantum Electronics* **1980**, *16*, 810. [[CrossRef](#)]
- ⁷¹ Zyss, J.; Berthier, G. Nonlinear optical properties of organic crystals with hydrogen-bonded molecular units: The case of urea. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 3635. [[CrossRef](#)]
- ⁷² Bridgemann, A.J. Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions. *Chemical Physics* **2003**, *287*, 55. [[CrossRef](#)]
- ⁷³ Izumi, Y.; Hasebe, R.; Urabe, K. Catalysis by heterogeneous supported heteropoly acid. *Journal of Catalysis* **1983**, *84*, 402. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁴ Kozhevnikov, I. V.; Matveev, K. I. Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (Review). *Applied Catalysis* **1983**, *5*, 135. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁵ Yori, J., C.; Grau, J., M.; Benítez, V., M., Sepúlveda, J. Hydroisomerization-cracking of *n*-octane on heteropolyacid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supported on ZrO_2 , SiO_2 and carbon: Effect of Pt incorporation on catalyst performance. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *286*, 71. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁶ 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 Processing Technology* **2010**, *91*, 249. [[CrossRef](#)]
- ⁷⁷ Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Baker, R.T. K.; Horsley, J. A. Strong interactions in supported-metal catalysts. *Science* **1981**, *211*, 4487. [[PubMed](#)]

- ⁷⁸ Wu, Y.; Ye, X.; Yang, X.; Wang, X.; Chu, W.; Hu, Y. Heterogenization of Heteropolyacids: A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 2546. [CrossRef]
- ⁷⁹ Vazquez, P. G.; Blanco, M. N.; Caceres, C.V. Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid *Catalysis Letters* **1999**, *60*, 205. [CrossRef]
- ⁸⁰ Pizzio, L. R.; Vazquez, P. G.; Caceres, C. V.; Blanco, M. N. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 125. [CrossRef]
- ⁸¹ Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. *Applied Catalysis A: General* **1998**, *167*, 283. [CrossRef]
- ⁸² Bielanski, A.; Lubanska, A.; Pozniczek, J.; Ilinicka, A. M. Oxide supports for 12-tungstosilicic acid catalysts in gas phase synthesis of MTBE. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *238*, 239. [CrossRef]
- ⁸³ Bielanski, A.; Lubanska, A.; Pozniczek, J.; Ilinicka, A.M. The formation of MTBE on supported and unsupported $H_4SiW_{12}O_{40}$. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 153. [CrossRef]
- ⁸⁴ Dupont, P.; Vedrine, J. C.; Paumard, E.; Hecquet, G.; Lefebvre, F. Heteropolyacids supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *129*, 217. [CrossRef]
- ⁸⁵ Blasco, T.; Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-Escolano, P. Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters. *Journal of Catalysis* **1998**, *177*, 306. [CrossRef]
- ⁸⁶ Nowinska, K.; Formaniak, R.; Kateta, W.; Waclaw, A. Heteropoly compounds incorporated into mesoporous material structure. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *A256*, 115. [CrossRef]
- ⁸⁷ Ivanov, A. V.; Zausa, E.; Taarit, Y. B.; Essayem, N. Mechanism of propene hydration over heteropolyacid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256*, 225. [CrossRef]
- ⁸⁸ Yadav, G. D.; Doshi, N. S. Alkylation of hydroquinone with methyl-*tert*-butyl-ether and *tert*-butanol. *Catalysis Today* **2000**, *60*, 263. [CrossRef]
- ⁸⁹ Kozhevnikov, I. V.; Holmes, S.; Siddiqui, M. H. Coking and regeneration of $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *214*, 47. [CrossRef]
- ⁹⁰ Sharma, P.; Patel, A. Tungstophosphoric acid supported onto hydrous zirconia: Physicochemical characterization and esterification of 1° and 2° alcohol. *Bulletin of Materials Science* **2006**, *29*, 439. [CrossRef]
- ⁹¹ Alsalmeh, A. M.; Wiper, P. V.; Khimyak, Y. Z.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. Solid acid catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas-solid interface. *Journal of Catalysis* **2010**, *276*, 181. [CrossRef]
- ⁹² Nowak, I.; Ziolk, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3603. [CrossRef][PubMed]
- ⁹³ Sun, Q.; Auroux, A.; Shen, J. Surface acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over $CuZnO/Al_2O_3-NbP$ complex catalysts. *Journal of Catalysis* **2006**, *244*, 1. [CrossRef]
- ⁹⁴ Ziolk, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catalysis Today* **2003**, *78*, 47. [CrossRef]
- ⁹⁵ Caliman, E.; Dias, J.A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F.A.C.; Macedo, J. L.; Almeida, L. S. Preparation and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *132*, 103. [CrossRef]
- ⁹⁶ Chen, Z.-H.; Iizuka, T.; Tanabe, K. Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid. *Chemistry Letters* **1984**, *13*, 1085. [CrossRef]
- ⁹⁷ Ogasawara, K.; Iizuka, T.; Tanabe, K. Ethylene hydration over niobic acid catalysts. *Chemistry Letters* **1984**, *13*, 645. [CrossRef]
- ⁹⁸ Okazaki, S.; Harada, H. Vapor-phase Hydration of Dicyclopentadiene Catalyzed by

- Niobic Acid. *Chemistry Letters* **1988**, *17*, 1313. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹⁹ Okazaki, S.; Wada, N. Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H_3PO_4^- treated niobium oxide. *Catalysis Today* **1993**, *16*, 349. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰⁰ Spivey, J. J.; Gogate, M. R.; Zoeller, J. R.; Colberg, R. D. Novel Catalysts for the Environmentally Friendly Synthesis of Methyl Methacrylate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 4600. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰¹ Carlini, C.; Giuttari, M.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G.; Armaroli, T.; Busca, G. Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 295. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰² Yamaguchi, T.; Nishimichi, C. Olefin-aldehyde condensation reaction on solid acids. *Catalysis Today* **1993**, *16*, 555. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰³ Paulis, M.; Martín, M.; Soria, D. B.; Díaz, A.; Odriozola, J. A.; Montes, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General* **1999**, *180*, 411. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰⁴ Tanabe, K.; Okazaki, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. *Applied Catalysis A: General* **1995**, *133*, 191. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰⁵ Moraes, M.; Pinto, W. S. F.; Gonzalez, W. A.; Carmo, L. M. P. M.; Pastura, N. M. R.; Lachter, E. R. Benzylolation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalyzed by niobic acid: Influence of pretreatment temperature in the catalytic activity of niobic acid. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, L7. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰⁶ Gonçalves, V. L. C.; Pinto, B. P.; Silva, J. C.; Mota, C. J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today* **2008**, *133–135*, 673. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰⁷ Souza, R. O. L.; Essayem, N.; Hamad, B.; Sapaly, G.; Gonzalez, W. A.; Pries, P. O. United States Patent and Trademark Office US2011/0146137A1, **2009**.
- ¹⁰⁸ Liu, R.; Wang, T.; Liu, C.; Jin, Y. Highly selective and stable CsPW/Nb₂O₅ catalysts for dehydration for glycerol to acrolein. *Chinese Journal of Catalysis* **2013**, *34*, 2174. [\[CrossRef\]](#)