



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE - CAMPUS DE MARACANAÚ
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

EDSON PAULO SOARES RADNAI

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ADITIVO QUÍMICO REGULADOR
DA VISCOSIDADE DE EMULSÕES ASFÁLTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO A
PARTIR DA GLICERINA PROVENIENTE DE BODIESEL**

MARACANAÚ

2021

EDSON PAULO SOARES RADNAI

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE UM ADITIVO QUÍMICO
REGULADOR DA VISCOSIDADE DE EMULSÕES ASFÁLTICAS PARA
PAVIMENTAÇÃO A PARTIR DA GLICERINA PROVENIENTE DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE como requisito parcial para obtenção de título de mestre. Linha de Pesquisa: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção.

MARACANAÚ

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

RADNAI, EDSON PAULO SOARES RADNAI.

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ADITIVO QUÍMICO REGULADOR DA VISCOSIDADE DE EMULSÕES ASFÁLTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO A PARTIR DA GLICERINA PROVENIENTE DE BIODIESEL / EDSON PAULO SOARES RADNAI RADNAI. - 2021.

82 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2021.

Orientação: Prof. Dr. JOÃO CARLOS DA COSTA ASSUNÇÃO.

1. ASFALTO. 2. EMULSÃO. 3. GLICEROL. 4. BIODIESEL. 5. PAVIMENTAÇÃO. I. Título.

CDD 620.91

EDSON PAULO SOARES RADNAI

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM ADITIVO QUÍMICO REGULADOR DA
VISCOSIDADE DE EMULSÕES ASFÁLTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO A PARTIR DA
GLICERINA PROVENIENTE DE BIODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE como requisito parcial para obtenção de título de mestre. Linha de Pesquisa: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção.

Aprovado (a) em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus Maracanaú*

Prof. Dr. Francisco Edson Mesquita Farias (Membro)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus Maracanaú*

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente (Membro)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) – *Campus Maracanaú*

À Deus.

Aos meus pais.

Aos mestres.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, que iluminou meu caminho durante esses dois anos de estudo.

À minha esposa Rubenita Radnai e ao meu filho Eliabe Radnai pelo apoio e compreensão das horas em que estive ausente.

À minha mãe Maria pelo apoio e incentivo aos estudos.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção, pela paciência e conhecimento compartilhado durante esses anos de orientação.

Ao IFCE pelo acolhimento, aos professores e amigos que fiz durante o mestrado.

Ao PPGER e ao LAQAMB e à empresa Asfaltos Nordeste pelo apoio e oportunidade.

“Compre a verdade, e não a vendas; e também a sabedoria, a instrução e o entendimento” Provérbio 23:23

RESUMO

Com a crescente demanda por biocombustíveis o uso de oleaginosas tem aumentado e os subprodutos desses processos tem-se tornado cada vez mais disponíveis. Como exemplo, glicerol é gerado em elevadas quantidades durante a produção de biodiesel tendo este grande potencial químico. A indústria petroquímica utiliza emulsificantes e aditivos na produção de emulsões asfálticas para pavimentação (EAP), sendo esta, em geral, aplicada a frio na indústria da construção civil de pavimentos asfálticos devido sua baixa viscosidade, diferente do asfalto puro. Este trabalho propõe uma investigação da utilização da glicerina, oriunda da cadeia produtiva do biodiesel, e do seu derivado acetilado como aditivo em emulsões asfálticas para controlar sua viscosidade. Para tanto, um planejamento experimental foi elaborado para otimizar as condições reacionais para acetilação da glicerina. Ambos, glicerina e acetilado, foram testados como aditivos controladores da viscosidade durante a produção, em escala piloto, de emulsões asfálticas com o intuito de substituir aditivos de origem petroquímica por outros originários de matérias-primas renováveis. O tratamento estatístico dos dados obtidos com o planejamento experimental mostrou que em escala de bancada as condições que conduziram ao melhor rendimento da reação de acetilação da glicerina foram: proporção de anidrido acético como doador acila 6:1, tempo de 150 minutos(2h30min), temperatura 50°C e 0,7 g de diatomita como catalisador. Porém, em escala piloto as condições experimentais consideradas ótimas foram: proporção de anidrido acético como doador acila 5:1, tempo de 240 minutos(4h), temperatura 70°C, sem uso do catalisador diatomita, e com 0,2% m/m de ácido polifosfórico concentrado. Os resultados mostraram que glicerina e seu acetilado conseguiram aumentar sensivelmente a viscosidade das emulsões. A medição dos resultados foi feita por meio da eficiência do controle da viscosidade, por meio de comparações de emulsões fabricadas com e sem aditivo. Os resultados demonstram que tanto é possível utilizar glicerina como acetilado de glicerina e que o acetilado tem poder de aumentar a viscosidade bem maior que a glicerina.

Palavras-chave: asfalto, emulsão, glicerol, biodiesel, pavimentação.

ABSTRACT

With the growing demand for biofuels, the use of oilseeds has increased and the by-products of these processes have become increasingly available. As an example, glycerol is generated in high quantities during the production of biodiesel having this great chemical potential. The petrochemical industry uses emulsifiers and additives in the production of asphalt emulsions for paving (WBS), which is, in general, applied cold in the construction industry of asphalt pavements due to its low viscosity, different from pure asphalt. This work proposes an investigation of the use of glycerin, derived from the biodiesel production chain, and its acetylated derivative as an additive in asphalt emulsions in order to control its viscosity. For that, an experimental planning was elaborated in order to optimize the reaction conditions for glycerin acetylation. Both glycerin and acetylate were tested as viscosity-controlling additives during the production, on a pilot scale, of asphalt emulsions in order to replace additives of petrochemical origin with others from renewable raw materials. The statistical treatment of the data obtained with the experimental planning showed that on a bench scale the conditions that led to the best performance of the glycerin acetylation reaction were: proportion of acetic anhydride as acyl donor 6: 1, time of 150 minutes, temperature 50 ° C and 0.7 g of diatomite as a catalyst. However, on a pilot scale, the experimental conditions considered optimal were: proportion of acetic anhydride as acyl donor 5: 1, time of 240 minutes, temperature 70 ° C, without using the diatomite catalyst, and with 0.2% w / w acid concentrated polyphosphoric. The results showed that glycerin and its acetylate managed to significantly increase the viscosity of the emulsions. The measurement of the results was made through the efficiency of the viscosity control, through comparisons of emulsions manufactured with and without additive. The results show that it is possible to use both glycerin and glycerin acetylate and that acetylate has the power to increase viscosity much higher than glycerin.

Keywords: asphalt, emulsion, glycerol, biodiesel, paving.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Derivações possíveis do glicerol por rotas químicas.	17
Figura 2 -	Asfalto, emulsificante e água.	20
Figura 3 -	Estrutura de uma molécula de tensoativo.	20
Figura 4 -	Esquema de produção da emulsão asfáltica.	21
Figura 5 -	Mecanismo de ruptura da emulsão e agregado.	23
Figura 6 -	Ilustração das fases das emulsões asfálticas,	25
Figura 7 -	CAP Convencional.	26
Figura 8 -	Representação esquemática dos componentes dos asfaltos.	26
Figura 9 -	Ilustração do sistema de camadas de um pavimento e tensões solicitantes.	28
Figura 10 -	Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.	28
Figura 11 -	Emulsificante não iônico Água/Óleo	31
Figura 12 -	Distribuição típica do tamanho de partículas em emulsões asfálticas.	33
Figura 13 -	Reação de transesterificação	35
Figura 14 -	Acetilação do glicerol com ácido acético	37
Figura 15 -	Acetilação do glicerol com anidrido acético	38
Figura 16 -	Moinho piloto para fabricação de emulsão asfáltica.	44
Figura 17 -	Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (ThermoScientific, Modelo Focus Series) utilizado nas análises.	47
Figura 18 -	Sistema de agitação e refluxo.	48
Figura 19 -	Banho ultratermostático.	48
Figura 20 -	Rota evaporador.	49
Figura 21 -	Curva de calibração da triacetina.	52
Figura 22 -	Cromatograma do ensaio realizado para acetilação do glicerol	53
Figura 23 -	Gráfico de Pareto	55
Figura 24 -	Gráfico de resultados esperados versus obtidos.	56
Figura 25 -	Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação Proporção de Doador Acila e Peso de Catalisador	57

Figura 26 - Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação proporção de doador acila e temperatura (°C).	57
Figura 27 - Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação proporção de doador acila e tempo (min).	58
Figura 28 - Parâmetros de otimização e desejabilidade.	59
Figura 29 - Adesividade da brita com emulsão sem glicerina (a) e com 1% <i>m/m</i> glicerina (b).	61
Figura 30 - Adesividade do agregado pétreo com emulsão fabricada com glicerina. (a) sem glicerina, (b) glicerina 0,03%, (c) glicerina 0,06%, (d) glicerina 0,09%	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação das emulsões catiônicas	24
Tabela 2 -	Classificação geral das principais emulsões asfálticas RT ANP Nº 6/2012.	24
Tabela 3 -	Reserva e produção mundial de diatomita	39
Tabela 4 -	Fatores de otimização	49
Tabela 5 -	Matriz experimental criada pelo programa	50
Tabela 6 -	Bateladas de triacetina em escala piloto	51
Tabela 7 -	Matriz Experimental e os resultados em Teor de Triacetina para cada condição gerada através do planejamento experimental fatorial de 26 corridas	54
Tabela 8 -	Teste de fabricação de emulsão com glicerina industrial	63
Tabela 9 -	Teste de fabricação de emulsão asfáltica adicionando acetilado de glicerina no asfalto.	66
Tabela 10	Ensaio de Penetração e Ponto de Amolecimento em resíduo de emulsão asfáltica	66
Tabela 11	Asfalto modificado por polímero fabricado sem acetilado e com acetilado para comparação das características físico-químicas	67
Tabela 12	Testes em outras emulsões asfálticas	68
Tabela 13	Comparação de Caracterização de Qualidade de três emulsões asfálticas RR2C.	69

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Principais setores industriais de utilização do glicerol

34

LISTA DE SIGLAS

ABEDA – Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto

CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo

CG – Cromatógrafo Gasoso

CIMM - Centro de Informação Metal Mecânica

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DOE - Designer of Experiments

EAP – Emulsão Asfáltica para Pavimentação

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

IFCE – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

RL – Ruptura Lenta

RM – Ruptura Média

RPM – Rotação Por Minuto

RR – Ruptura Rápida

LISTA DE SÍMBOLOS

® - Marca registrada

μ - Micro

M - Molar

% - Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Emulsões Asfálticas	19
2.1.1 Constituintes da Emulsão Asfáltica para pavimentação	25
2.1.1.1 Asfalto	25
2.1.1.2 Água	29
2.1.1.3 Emulsificantes	29
2.1.1.4 Solvente	32
2.1.1.5 Aditivo	32
2.2 Glicerina como coproduto	33
2.2.1 Acetilação da Glicerina, formação do triacetato de glicerol ou triacetina.	36
2.2.2 Terra Diatomácea	38
3 METODOLOGIA	40
3.0 Planejamento experimental fatorial	41
3.1 Compatibilidade química da glicerina industrial na EAP	42
3.2 Estudo da adição de glicerina industrial em EAP	43
3.2.1 Teste de fabricação de EAP com glicerina industrial.	43
3.2.2 Análise do uso e aplicação da EAP aditivada com glicerina industrial	44
3.3 Planejamento da acetilação do glicerol em laboratório.	45
3.4 Processo de laboratório de acetilação do glicerol bidestilado em triacetina	46
3.4.1 Síntese do Padrão Triacetina	46
3.4.2 Preparação da solução padrão de triacetina	46
3.4.3 Análise cromatográfica dos padrões de triacetina	46
3.4.4 Procedimento em laboratório da acetilação (medida do rendimento)	47
3.4.5 Planejamento experimental para reações de acetilação em laboratório	49
3.5 Fabricação da triacetina (acetilado de glicerina) em escala piloto	51
3.6 Fabricação de EAP em moinho piloto usando acetilado de glicerina como aditivo de viscosidade.	52

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 Obtenção da triacetina e calibração em laboratório	52
4.2 Otimização reacional pelo planejamento experimental e pelo método empírico.	53
4.2.1 Planejamento experimental da reação de acetilação em laboratório	53
4.2.2 Método empírico (piloto) de fabricação de acetilado de glicerina	59
4.3 Utilização da glicerina industrial como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida	61
4.3.1 Teste qualitativo de fabricação de emulsão utilizando glicerina industrial	61
4.3.2 Teste quantitativo de fabricação de emulsão utilizando glicerina industrial	62
4.4 Utilização do acetilado de glicerina como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida	65
5 CONCLUSÃO	69
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um dos materiais de construção mais antigo utilizado pelo homem. Trata-se de um material petroquímico, por ser proveniente do petróleo, possuindo aplicações que vão desde a agricultura até a indústria. Sua aplicabilidade mais importante, também a mais antiga, é na pavimentação, que é a principal forma de revestimento de ruas e estradas.

No Brasil cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas. Utiliza-se a denominação CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) para designar esse produto semi-sólido à temperaturas baixas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido à altas temperaturas (BERNUCCI e MOTA et al., 2008).

Os Cimentos Asfálticos de Petróleo são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes. Os cimentos asfálticos de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio, enquanto os procedentes de petróleos árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre (LEITE, 1999). A composição varia de acordo com a origem.

Para que o CAP possa recobrir convenientemente os agregados pétreos é necessário que apresente uma viscosidade dinâmica em torno de 0,2 Pa.s ou cerca de 97 SSF, o que só será atingido por aquecimento do ligante e do agregado à temperaturas convenientemente escolhidas para cada tipo de ligante. Para evitar o aquecimento do CAP a fim de obter viscosidades de trabalho nos serviços de pavimentação, é possível promover mudanças no ligante utilizando-se dois processos de preparação (LIEDI BARIANI BERNUCCI... et al. 2006):

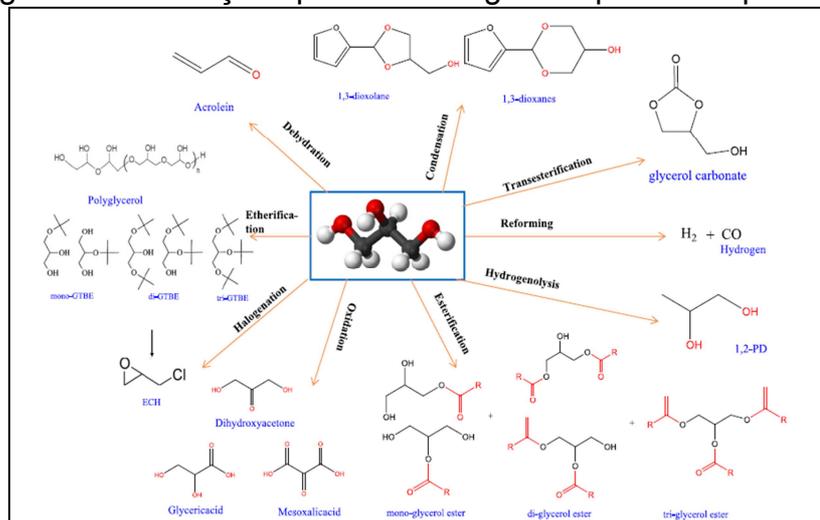
1. Adição de um diluente volátil, ao asfalto produzindo o que se convencionou chamar no Brasil de asfalto diluído de petróleo - ADP (*cutback* em inglês);
2. Emulsão do asfalto com água, produzindo Emulsão Asfáltica para Pavimentação – EAP.

O processo de produção da emulsão asfáltica requer também a utilização de aditivos químicos ou petroquímicos para controlar suas propriedades físico-químicas, sendo que grande parte das indústrias de emulsificação brasileiras adquirem esses produtos, na maioria petroquímicos, através da importação, tornando um processo de alto custo.

Atualmente, uma das grandes questões ambientais no que diz respeito à fonte de energias tem sido a substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. O país possui grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido sua alta diversidade em dezenas de espécies vegetais e gordura animal que podem ser usadas na sua produção (ANP, 2016). Sua produção passou de 69 milhões de litros em 2006 (ANP, 2013a) para 2,9 bilhões de litros em 2013 (REN21, 2014). Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) está previsto, pelo programa RenovaBio, que até 2028, a matriz de combustíveis do país terá que ter uma intensidade de carbono 10,1% menor do que em 2018, ou seja, a demanda de adição desse combustível no diesel mineral irá aumentar. Atualmente a adição desse biocombustível foi fixado pela a ANP de até 13%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel mineral, conforme Resolução CNPE nº 16, de 2018 (BRASIL, 2017).

O glicerol, também chamado glicerina no âmbito industrial, é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel (DASARI *et al.*, 2005). Esse produto possui várias aplicações industriais (Figura 1), como em fármacos, produtos de higiene bucal e cosméticos (MILLI, GRIPA e SIMONELLI, 2011).

Figura 1 – Derivações possíveis do glicerol por rotas químicas.



Fonte: Kong et al.2016 (adaptada)

Acroleína é usada como um material de ácido acrílico, medicamentos, tratamento de fibras, metionina, fragrâncias e tintas. Este material é mais amplamente aplicado como um químico intermediário da produção do ácido acrílico. Polímeros produzidos por ácido acrílico têm propriedades absorventes e são amplamente utilizados em produtos higiênicos como almofadas e fraldas (Tsukuda, 2007).

A dihidroxiacetona (DHA) é um ingrediente ativo de produtos de bronzeamento. O composto tem valor econômico por causa de seu uso amplo na indústria de cosméticos. Além disso, o DHA tem sido amplamente utilizado na fabricação de vinho e indústrias de suplementos nutricionais (HU W et al). Epicloridrina (ECH) é um produto químico intermediário usado principalmente para fabricar resina epóxi, elastômeros, poliamida-ECHresinas, glicerol sintético, polióis e vários derivados de glicidil. Elastômeros produzidos a partir de ECH exibem excelente resistência a oxigênio, clima, combustíveis e óleos (Solvay, 2002).

O crescimento da produção de biodiesel tem gerado grande excedente de glicerina. Em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta (MENDES e SERRA, 2012).

Da glicerina produzida no Brasil, apenas uma pequena parte é utilizada para uso interno e com o crescente aumento em sua produção, faz-se necessária a exportação para outros países (BRASIL, 2018) ou encontrar novas aplicações. Dessa forma, tornam-se necessários estudos para novos métodos de utilização desse subproduto, de maneira a aumentar sua aplicabilidade nacional.

Existem processos petroquímicos que utilizam a glicerina como aditivo, proveniente da produção de biodiesel, dessa forma observou-se a possibilidade desse subproduto ser reaproveitado como aditivo para emulsão asfáltica para controlar suas propriedades. Esse desenvolvimento poderá proporcionar a substituição de aditivos importados, na produção de emulsão asfáltica para pavimentação, por aditivo nacional e renovável, além de melhorar o custo/benefício do processo de fabricação.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo geral desenvolvimento e aplicação de um aditivo químico regulador de viscosidade de emulsões asfálticas

para pavimentação a partir da glicerina proveniente de biodiesel e como objetivos específicos:

- a. Aplicar glicerina industrial como aditivo químico diretamente no processo de fabricação de emulsões asfálticas de pavimentação para promover o controle da viscosidade;
- b. Desenvolver um processo reacional de modificação da molécula de glicerol por meio da acetilação da glicerina utilizando anidrido acético com doador acila e diatomita como catalisador, em meio ácido, produzindo o composto triacetina.
 - Efetuar um planejamento experimental pra otimizar a reação
 - Avaliar a influência do doador de acila
 - Avaliar a influencia do tempo reacional
 - Avaliar a influência da temperatura reacional
 - Avaliar a influência da quantidade de catalisador diatomita
- c. Aplicar a triacetina como aditivo químico dentro do processo de fabricação de emulsões asfálticas para pavimentação para controle de viscosidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

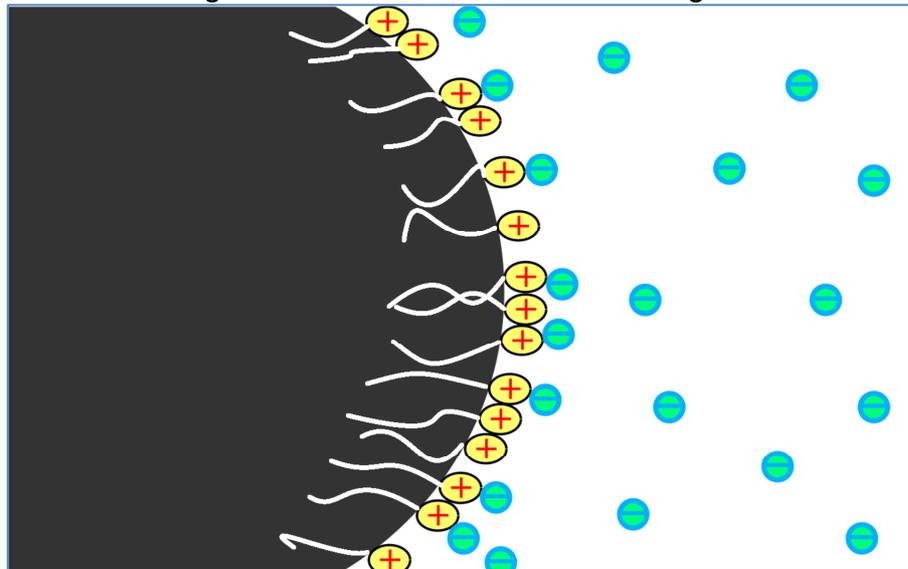
2.1 Emulsões Asfálticas

De acordo com Bernucci et al. (2008), uma emulsão é definida como uma dispersão estável de dois ou mais líquidos imiscíveis. No caso da emulsão asfáltica para pavimentação (EAP), os dois líquidos são asfalto e água.

Embora esse sistema de líquidos seja cineticamente estável por longos períodos de tempo, eles apresentam instabilidade termodinâmica, o que reflete na separação de fases (TORRES, 2013), ou ruptura, pois a emulsão asfáltica representa uma classe particular de óleo-água (emulsão O/A) na qual a fase óleo tem uma viscosidade elevada e os dois materiais não formam uma emulsão por simples mistura de dois componentes, sendo necessária a utilização de um produto auxiliar chamado emulsificante para manter a emulsão estável (BERNUCCI *et al.*, 2008).

Esse produto auxiliar se trata de um tensoativo, que são agentes emulsificantes (BERNUCCI, 2008; TORRES, 2013). Eles irão reduzir a tensão superficial, permitindo que os glóbulos de asfalto permaneçam em suspensão na água por algum tempo, reduzindo a tendência de coalescência, aumentando o tempo de estabilidade da emulsão (TORRES, 2013) conforme Figura 2.

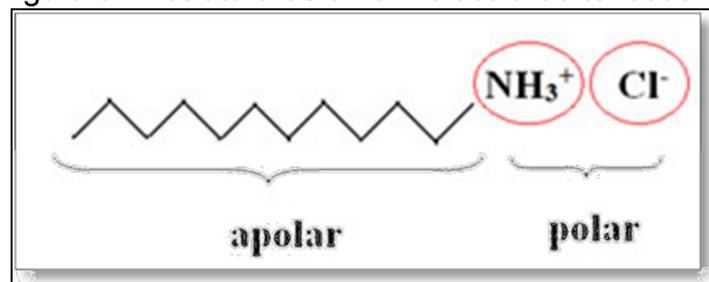
Figura 2 – Asfalto, emulsificante e água.



Fonte: Manual AKZO NOBEL, 2010.

Os tensoativos também são conhecidos como surfactantes, são substâncias anfífilas, ou seja, possuem um grupo polar (hidrofílico) e um grupo apolar (hidrofóbico) que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido reduzindo a tensão interfacial (TORRES, 2013). Na Figura 3, observa-se a representação de uma molécula de tensoativo, com uma extremidade com afinidade por grupos de caráter orgânico (apolar) e a outra extremidade com afinidade pela água (polar).

Figura 3 - Estrutura de uma molécula de tensoativo.



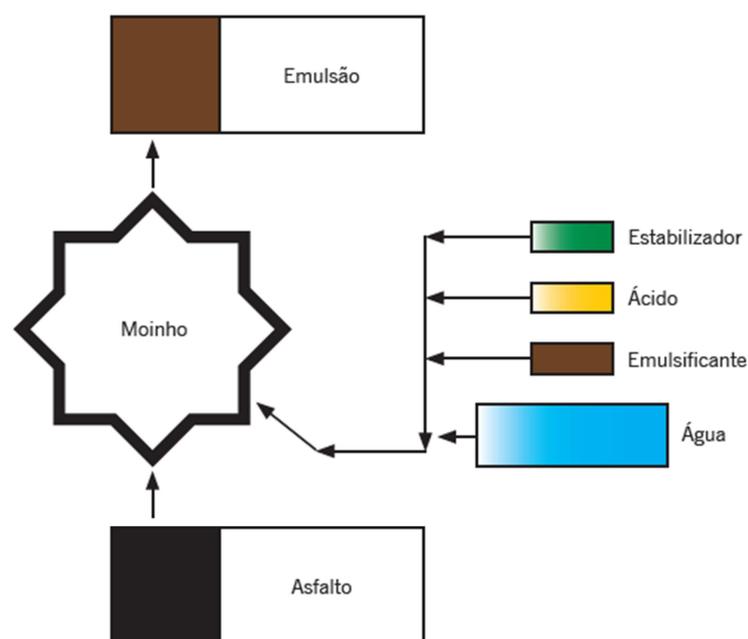
Fonte: TORRES, 2013.

As emulsões asfálticas são constituídas por pequenos glóbulos de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), dispersos numa fase contínua representada pela água, estabilizadas por tensoativos (Figura 2). Segundo Santana (1993), a emulsificação do CAP ocorre quando se consegue dividi-la em partículas muito pequenas, que são envolvidas com um agente emulsificante, de modo a impedir a união dessas partículas dispersas na fase aquosa, ou seja, a ruptura prematura da emulsão asfáltica.

A ação mecânica de obtenção dos glóbulos é feita em um moinho coloidal especialmente preparado para a quebra do asfalto aquecido em porções minúsculas que devem ter um tamanho especificado, que é micrométrico. O tamanho desses glóbulos irá depender do moinho empregado, da velocidade do rotor, da concentração do surfactante e da viscosidade do asfalto original, normalmente variando entre 1 e 20 μm (ABEDA, 2001; HUNTER, 2000).

A EAP é obtida através da combinação da água com o asfalto aquecido, em meio intensamente agitado, na presença de agentes emulsificantes e aditivos (TORRES, 2013). A Figura 4 traz a representação do esquema de produção da emulsão asfáltica.

Figura 4 - Esquema de produção da emulsão asfáltica.



Fonte: ABEDA (2010)

A EAP é produzida por dispersão dos glóbulos de asfalto que saem do moinho e caem em uma solução de água já misturada com agente emulsificante e com outros aditivos e adições particulares para obter efeitos diferenciados, tanto em relação ao tempo de separação das fases quanto ao uso final que se pretende para aquela emulsão específica (BERNUCCI *et al.*, 2008). As emulsões podem apresentar carga de partícula negativa ou positiva, sendo conhecidas, respectivamente, como aniônica e catiônica.

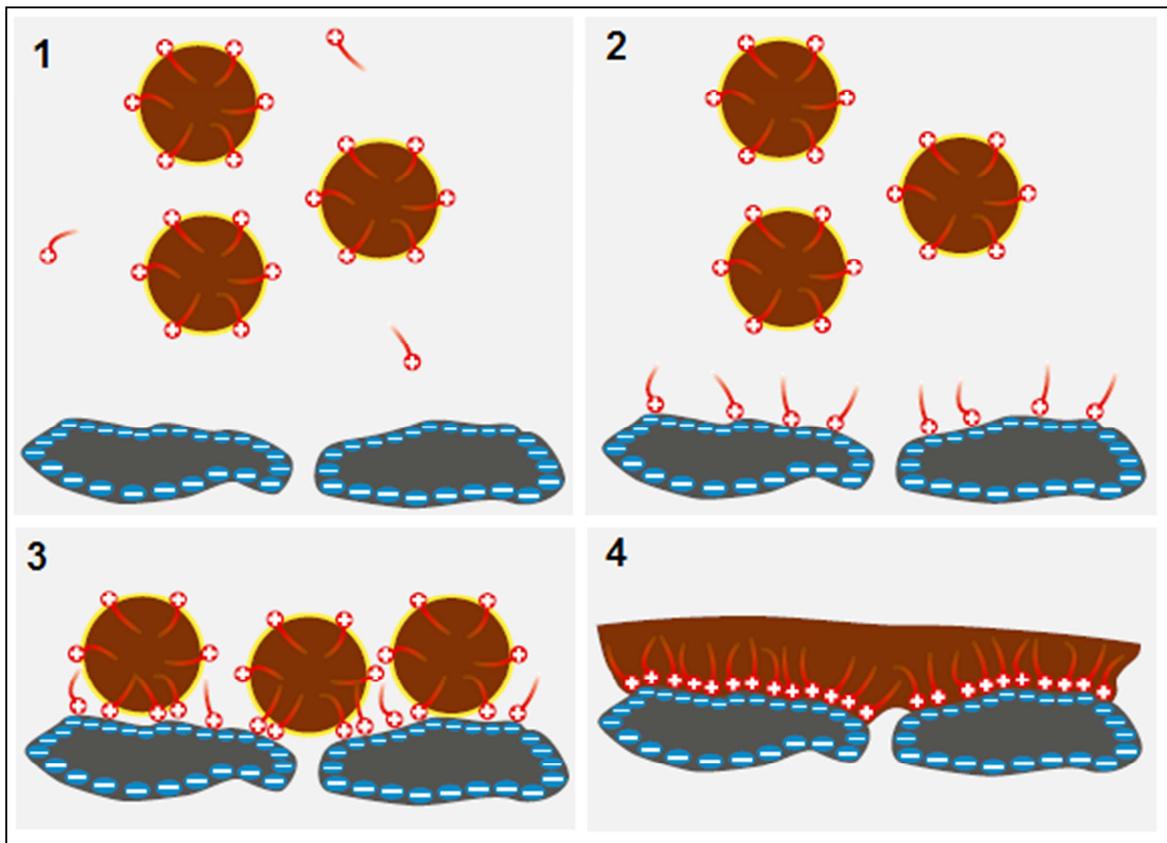
As emulsões asfálticas catiônicas são, geralmente, obtidas através da dispersão de asfalto em água na presença de sais de aminas, que fornecem cargas positivas aos glóbulos de betume. Estas emulsões apresentam maior facilidade de aplicação, flexibilidade e resistência. Possuem excelente adesividade para qualquer tipo de agregado pétreo, ácido ou alcalino, positivo ou negativo (ABEDA, 2001).

A coalescência de uma emulsão ocorre com a união de duas ou mais parcelas de uma fase em prol da formação de uma única. É comum encontrar o termo 'única' ao se referir à formação de uma gotícula de água líquida única, por reunião de duas ou mais gotículas que entram em colisão. Também é largamente utilizado quando ocorre a junção de duas ou mais bolhas de ar dispersas em um líquido, de modo que elas se fundem em menos bolhas, mas de maiores dimensões (DALVIN, 2012).

Esse processo pode ser acelerado submetendo amostras a temperaturas mais elevadas (40°C, por exemplo). A elevação da temperatura aumenta a quantidade de choques moleculares e acelera a separação (o aumento da energia cinética impacta no equilíbrio termodinâmico). Para reduzir a probabilidade de coalescência, a cinética pode ser desacelerada com o aumento da viscosidade, tamanho uniforme das gotículas e solubilidade (DUBERNET, C. 2004)

A forma de uso da emulsão consiste em provocar a ruptura ou quebra do equilíbrio frágil da mistura óleo-água, deixando os glóbulos livres para se reunirem, resultando na reconstituição do asfalto residual, que tanto quanto possível deve ser igual ao original antes da emulsificação (Figura 5).

Figura 5 – Mecanismo de ruptura da emulsão e agregado.



1. Contato da emulsão com agregado, 2. Adsorção de emulsificante "livre", 3. Eletroforese de gotículas para a superfície, 4. Coagulação / espalhamento sobre a superfície

Fonte: Boletim técnico, AKZO NOBEL, 2015 (Adaptado).

As emulsões são classificadas conforme ANP, ver Tabela 2. Especificamente existem três categorias para as emulsões asfálticas catiônicas, são elas: emulsões de ruptura rápida (RR), ruptura média (RM) e ruptura lenta (RL). Na Tabela 1 observa-se os dados relativos à classificação das emulsões asfálticas catiônicas. As emulsões asfálticas aniônicas são aquelas estabilizadas por emulsificantes aniônicos, que conferem aos glóbulos de betume uma carga elétrica negativa. De acordo com Torres (2013), as emulsões aniônicas podem, contudo, ter boa adesividade aos agregados do tipo eletropositivo. Ou seja, os de natureza calcária, já na presença de agregados do tipo eletronegativo necessitam do emprego de melhoradores de adesividade.

Tabela 1 - Classificação das emulsões asfálticas catiônicas

Tipo	Solvente v/v	Resíduo destilação	Viscosidade Saybolt Furol
	(%)	(%)	50°C (s)
RR-1C	0-3	62	30-80
RR-2C	0-3	67	100-400
RM-1C	0-12	62	20-200
RM-2C	3-12	65	100-400
RL-1C	-	60	20-100 (25°C)

Fonte: ODA (2003)

Tabela 2 – Classificação das principais emulsões asfálticas RT ANP N° 6/2012.

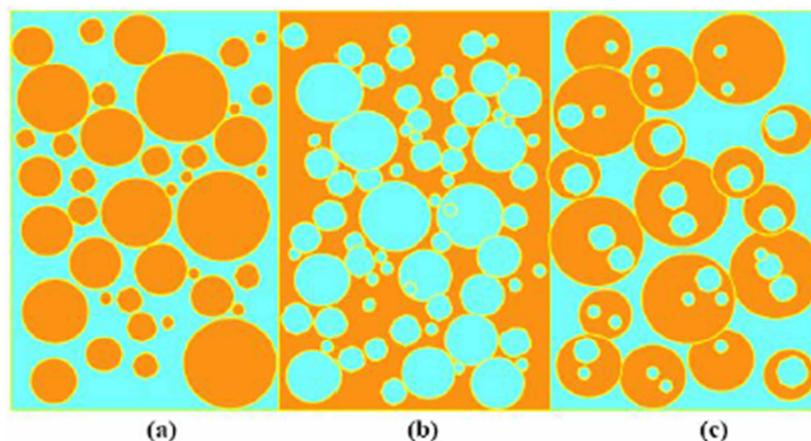
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO DE ENSAIO (1)	
		Ruptura Rápida		ABNT NBR	ASTM
		RR-1C	RR-2C		
Ensaio para a emulsão					
Viscosidade Saybolt Furol a 25°C, máx	s	90	-	14491	D244
Viscosidade Saybolt Furol a 50°C	s	-	100 a 400	14491	D244
Sedimentação, máx.	% m/m	5	5	6570	D6930
Peneiração (0,84 mm), máx.	% m/m	0,1	0,1	14393	D6933
Resistência à água (cobertura), mín. (2)	%	80	80	14249	D244
Adesividade em agregação miúdo, mín.	%	-	-	14757(3)	-
Carga da partícula	-	positiva	positiva	6567	D244
pH, máx.	-	-	-	6299	-
Destilação					
Solvente destilado	% v/v	-	-	6568	D244
Resíduo seco, mín.	% m/m	62	67	14376	D6934
Desemulsibilidade					
Mín.	% m/m	50	50	6569	D6936
Máx.	% m/m	-	50		
Mistura com filer silício	%	-	-	6302	D244
Mistura com cimento	%	-	-	6297	D244
Ensaio para o resíduo da emulsão obtido pela NBR 14896					
Penetração a 25°C (100g e 5s)	mm	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	6576	D5
Teor de betume, mín.	%	97	97	14855	D2042
Ductilidade a 25°C, mín.	cm	40	40	6293	D113

Fonte: Resolução ANP N° 36, de 13/11/2012 – RT ANP N° 6/2012, adaptada pelo autor.

2.1.1 Constituintes da Emulsão Asfáltica para pavimentação

Para a produção de uma emulsão asfáltica, são necessários constituintes que, quando combinados, modificam as propriedades do asfalto. São necessários, basicamente, cinco constituintes: asfalto, água, solvente, emulsificante e aditivos (ácidos, umectantes e estabilizantes) para a obtenção das EAP, que serão abordados a seguir. Abaixo a Figura 6 mostra uma ilustração de 3 tipos de emulsão.

Figura 6 - Ilustração das fases das emulsões asfálticas: a) fase contínua, óleo/água; b) fase invertida água/óleo e c) múltipla água/óleo/água



Fonte: (JAMES, 2006).

2.1.1.1 Asfalto

O cimento asfático de petróleo é o principal constituinte das emulsões asfálticas, podendo representar de 50 a 75% do volume da emulsão (AEMA, 2004). No Brasil atualmente varia entre 30% a 67% m/m segundo especificações da ANP.

O asfalto é um material de consistência variável, cor pardo-escura, ou negra, e no qual o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza em jazidas ou ser obtido pela refinação do petróleo (ARAÚJO, 2016).

Leite (2003) afirma que o CAP é, por definição, um material adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo. Na Figura 7, visualiza-se a ilustração do CAP convencional aquecido.

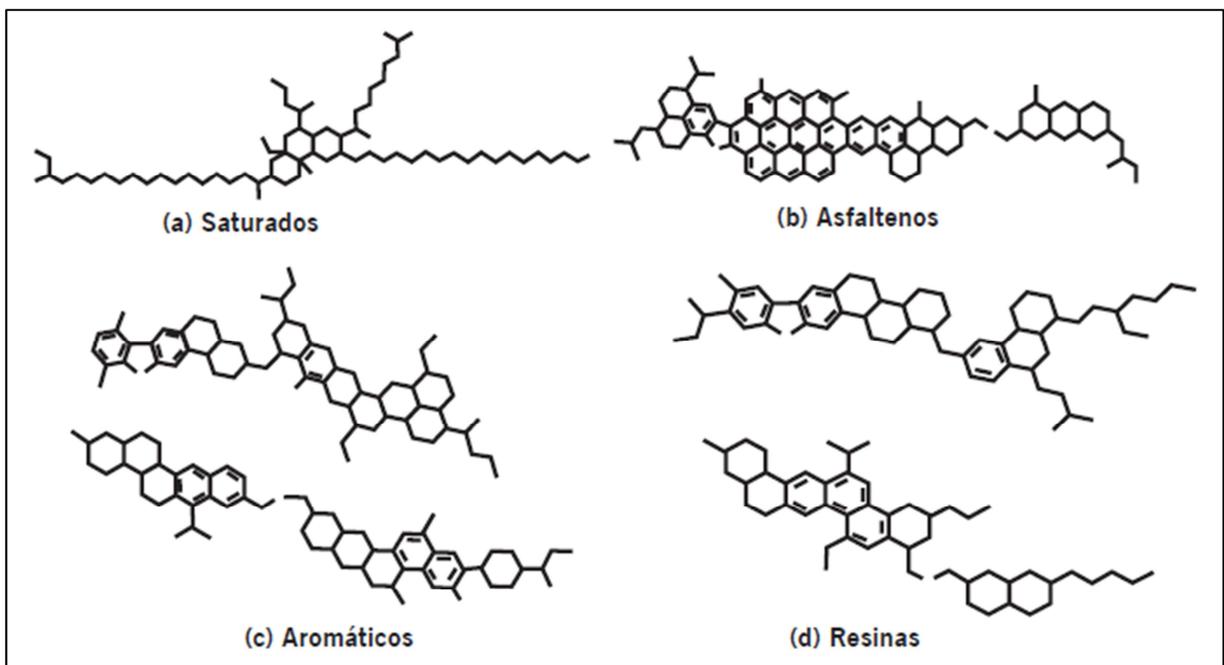
Figura 7 - CAP Convencional.



Fonte: Bernucci e Mota *et al.* (2008)

Em relação a sua estrutura molecular o CAP tem um número de átomos de carbono que varia de 24 a 150, com peso molecular de 300 a 2000, contendo teores significantes de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro) que exercem papel importante (LEITE, 2003). É constituído de compostos polares e polarizáveis (capazes de associação) e de compostos não polares (hidrocarbonetos aromáticos e saturados). A Figura 8 representa os componentes dos asfaltos.

Figura 8 – Representação esquemática dos componentes dos asfaltos.



Fonte: (apud Shell, 2003)

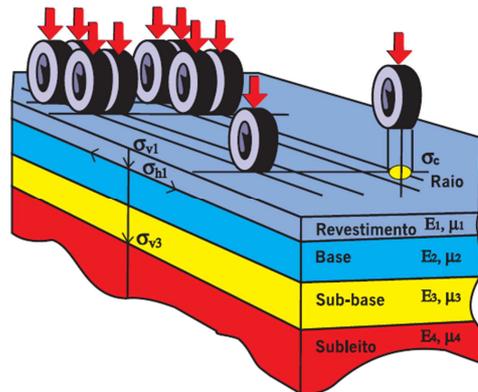
No fracionamento do CAP é possível encontrar quatro categorias principais, que são Hidrocarbonetos Saturados (S), Hidrocarbonetos Aromáticos (A), Resinas (R) e os Asfaltenos (A) (LEITE, 2003), onde os três primeiros são denominados de maltenos. Os Hidrocarbonetos Saturados e Aromáticos são compostos não polares e as Resinas e Asfaltenos compostos polares e polarizáveis. Os asfaltenos têm maior peso molecular e maior teor de heteroátomos e são formados por meio das associações intermoleculares, sendo responsáveis pelo comportamento reológico do CAP. Sua estrutura é constituída de poliaromáticos, com encadeamento de hidrocarbonetos naftênicos (cicloalcanos/cicloparafinas) condensados e cadeias curtas de saturados.

Segundo Balbo (2007) as primeiras aplicações de asfalto para fins de pavimentação foram feitas na França (1802), Estados Unidos (1838) e Inglaterra (1869). O emprego de asfalto derivado do petróleo teve início a partir de 1909. Em suas aplicações, o CAP deve ser homogêneo e estar livre de água.

O Brasil é um país que possui extensão de aproximadamente 1.600.000 quilômetros de malha rodoviária, sendo 212.000 quilômetros (13,5%) de vias pavimentadas, com alta predominância da pavimentação asfáltica. A pavimentação asfáltica compreende 97% de participação da malha pavimentada (ARAÚJO, 2016).

O pavimento asfáltico é constituído pelas camadas subleito, reforço do subleito, sub-base, base e revestimento. A primeira camada, subleito, trata-se do terreno por sobre o qual a estrada será construída, é a camada que irá sustentar todas as demais, precisando ter firmeza suficiente para tanto. O reforço do subleito existe quando é preciso compensar problemas ou fragilidades apontadas no próprio solo. A sub-base é a camada que aparece quando, por qualquer razão, não é recomendável a construção direta do pavimento por cima do leito obtido na terraplanagem. A base é uma das camadas que representam a pista de tráfego propriamente dita, trata-se da camada que irá dar sustentabilidade, em termos de pressão e tensões bem distribuídas, para as camadas inferiores, garantindo maior durabilidade da pista. Por fim, temos a camada de revestimento, ela é impermeável e recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos, também é considerada a camada “nobre” em função da aplicabilidade do CAP (Figura 9).

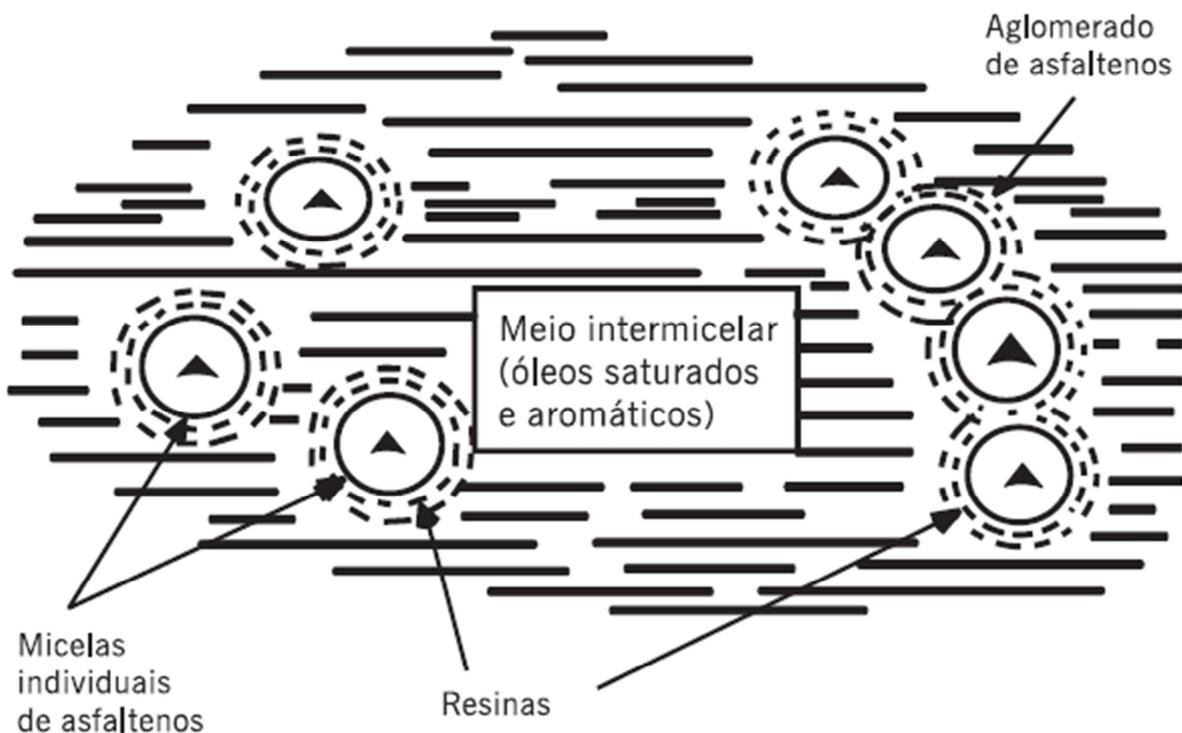
Figura 9 - Ilustração do sistema de camadas de um pavimento e tensões solicitantes



Fonte: (ALBERNAZ, 1997).

O CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento (BERNUCCI e MOTA *et al.*, 2008). De acordo com Amaral (2000), o cimento asfáltico de petróleo, pode ser definido como um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos dispersadas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados, chamados maltenos. A Figura 10 mostra a representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.

Figura 10 - Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.



Fonte: Leite (2003).

Todo desempenho e características das emulsões asfálticas dependerão da natureza química e da porcentagem das frações de asfaltos, e como estas se correlacionam. A complexa interação entre essas diferentes frações faz com que seja quase impossível prever o comportamento do asfalto emulsificado. Por esta razão, um alto controle da produção deve ser mantido durante a produção de emulsões (CLERMAN, 2004).

2.1.1.2 Água

É o segundo constituinte mais importante na emulsão asfáltica, variando de 23% a 55% em peso. Por conter minerais e outras substâncias, a adição da água para obtenção da emulsão asfáltica pode apresentar resultado inverso ao desejado (TORRES, 2013).

Para emulsões catiônicas, é necessário preocupar-se com os íons de carbonato e bicarbonato, que poderão vir a causar um desequilíbrio nos componentes da emulsão, prejudicando o desempenho e a emulsificação, em alguns casos chegando a romper a emulsão. Já para emulsões aniônicas, a presença dos íons de cálcio e magnésio poderá vir a causar a instabilidade da emulsão (AEMA, 2004).

A proporção de água e asfalto na emulsão definirá também a viscosidade, pois quanto mais água, mais fluida a mistura.

2.1.1.3 Emulsificantes

Os emulsificantes são compostos com peso molecular relativamente elevado, entre 100 e 300 g.mol⁻¹. São caracterizados por possuírem uma parte hidrofílica, com afinidade pela água, e outra hidrofóbica, com afinidade por moléculas orgânicas (TORRES, 2013).

Os emulsificantes geralmente têm dois componentes com afinidades diferentes com a água e com o óleo, que serão responsáveis pela carga elétrica final que a EAP vai apresentar. Um dos ensaios de qualificação da emulsão é a medida dessa carga elétrica que terá importância fundamental no desempenho do produto

nos usos em pavimentação. Por exemplo, agentes emulsificantes do tipo sulfato de sódio produzem emulsões aniônicas (carga negativa) e emulsificantes tipo amina produzem emulsões catiônicas (positivas). As emulsões catiônicas são as de maior uso atualmente pelo seu melhor desempenho nos serviços de pavimentação (ABEDA, 2001; HUNTER, 2000). É possível também produzir emulsões sem carga elétrica que são designadas de não-iônicas.

Tendo em vista que os emulsificantes são insolúveis em água, é necessário convertê-los em sais, de modo a dissolvê-los na fase de dispersão. Isto é geralmente feito pela reação com o ácido clorídrico em solução, na maioria das vezes a 20°C a 22°C. A dosagem ácida é o fator que regula o pH final das emulsões asfálticas. (BAUMGARDNER, 2006).

De acordo com as propriedades químicas e a estrutura molecular dos emulsificantes, estes podem gerar emulsões de características físico-químicas particulares, pois melhoram a adesividade da emulsão, produzem redução da tensão interfacial entre as duas fases (asfalto e água), estabilizam a emulsão fixando-se na periferia dos glóbulos dispersos de asfalto, impedindo, assim, sua coalescência que provocaria a ruptura da emulsão (ABEDA, 2001; SHELL, 2003).

Os emulsionantes se dividem em três classes, quando o objetivo é aplicação em emulsões O/A: emulsionantes aniônicos, catiônicos e não-iônicos (FRANZOL, A.; REZENDE, M. C, 2015).

A concentração pode variar com base no tipo de agentes emulsificantes usados e outros componentes da emulsão, mas geralmente é superior a 0,01%, podendo chegar até 3,0% em peso da emulsão.

A natureza da porção hidrofílica governa o mecanismo de estabilização. Emulsificantes com grandes porções hidrofílicas podem impedir uma aproximação das gotículas simplesmente por suas propriedades de preenchimento de espaço (repulsão estérica). Grupos hidrofílicos também podem adicionar uma carga na água levando a uma repulsão eletrostática entre gotículas. O sinal dessa carga depende do pH da emulsão e em grande parte determina a carga nas gotículas de betume, embora o próprio betume contenha substâncias químicas ionizáveis e grupos que contribuem para a carga das gotículas. O tamanho e o sinal da carga nas gotículas pode ser medido e é expresso como o "potencial zeta" da gota. Os potenciais zeta

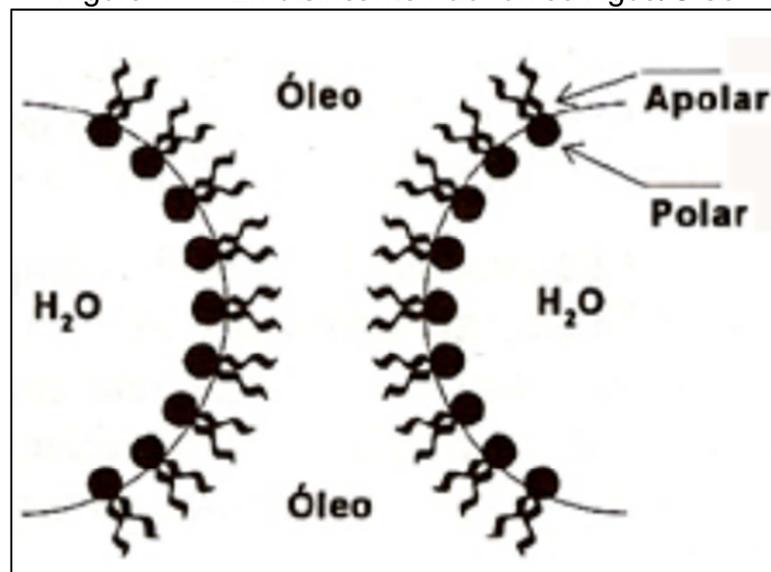
dependem do pH e há uma tendência para emulsões contendo gotículas com baixo potencial zeta (positivo ou negativo) para ser menos reativas.

Agentes emulsionantes não iônicos, a exemplo, incluem compostos etoxilados e seus ésteres. Por exemplo, etoxilado de álcoois graxos, ácidos graxos etoxilados, ésteres de sorbitano, ésteres etoxilados de sorbitano, alquilfenóis etoxilados, amidas graxas etoxiladas, glicerina de ésteres de ácidos graxo, álcoois, alquil fenóis e suas misturas.

Os emulsionantes não-iônicos não possuem carga específica (carga ionizável), apresentando um balanço (equilíbrio) entre as porções hidrofóbicas e hidrofílicas das moléculas. As substâncias lipossolúveis geralmente emulsionam (estabilizam) sistemas Água/Óleo e as hidrossolúveis os sistemas O/A. São representados pelos ésteres de glicol e de glicerol, ésteres de sorbitano, polissorbatos, ésteres de álcoois graxos, ésteres de ácidos graxos e poliglicóis (CONSIGLIERI, 2006).

Os emulsificantes não iônicos são orientados na superfície das gotículas do óleo com a proporção polar projetada para a fase aquosa (Figura 11).

Figura 11 – Emulsificante não-iônico Água/Óleo



Fonte: Leite (2003).

A forma de uso da emulsão consiste em provocar a ruptura ou quebra do equilíbrio frágil da mistura óleo-água, deixando os glóbulos livres para se reunirem,

resultando na reconstituição do asfalto residual.

A ruptura da emulsão é usualmente iniciada por adsorção entre a emulsão e os agregados pétreos. Em função do tipo de emulsão e do tipo do agregado pétreo, a ruptura passa a ser muito dependente das condições climáticas para acelerar a evaporação da água.

2.1.1.4 Solvente

O solvente é um constituinte fundamental para a obtenção da emulsão asfáltica para pavimentação. Deve possuir boa compatibilidade com o asfalto, para que possa diminuir sua viscosidade e facilitar o processo de emulsificação, produzindo, conseqüentemente, uma mistura homogênea. Além disso, o solvente deve ser volátil para não deixar resíduo no asfalto (JAMES, 2006; LIMA, 2012). Porém nem todas as emulsões utilizam obrigatoriamente solvente em sua composição. Exemplo de solventes usados são querosene, óleo diesel, biodiesel e ésteres de ácidos graxos.

2.1.1.5 Aditivo

O balanço entre a estabilidade da emulsão e a velocidade da ruptura é crítico no seu desempenho e no sucesso dos serviços, devendo a emulsão apresentar a estabilidade adequada para o transporte e estocagem, mas ao ser aplicada deve apresentar ruptura em tempo adequado ao tipo de serviço.

Aditivos são utilizados com o objetivo de estabilizar as emulsões asfálticas e alterar suas propriedades físico-químicas. A utilização do aditivo irá depender do tipo de emulsão a ser processada, podem-se citar como principais representantes desta categoria ácidos e os estabilizantes aniônicos e catiônicos (TORRES, 2013).

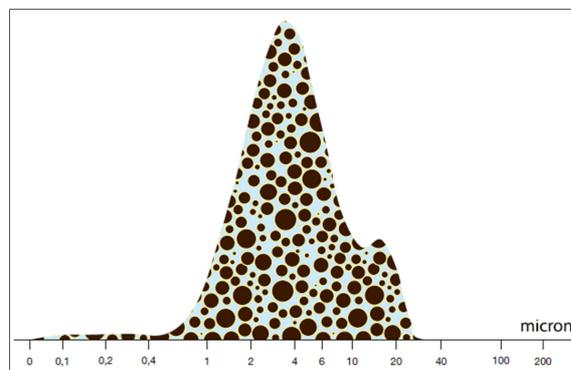
A emulsão pode conter outros aditivos para ajustar suas propriedades em relação ao uso planejado, método de aplicação e condições de armazenamento. Estes incluem, por exemplo, sais minerais, agentes espessantes, agentes estabilizadores, agentes anti-congelantes, promotores de adesão, biocidas,

pigmentos e similares.

Uma das propriedades físicas da emulsão asfáltica mais importantes para a boa execução e um controle da qualidade eficiente dos serviços de fabricação de pavimentos é a viscosidade.

A viscosidade determina a trabalhabilidade da emulsão e é influenciada pela quantidade e composição química de asfalto presente, pela carga e quantidade do emulsificante e pelo tamanho dos glóbulos (Figura 12). De acordo com a especificação brasileira a viscosidade da emulsão asfáltica para pavimentação é medida por meio do viscosímetro Saybolt- Furol (ABNT NBR 14491).

Figura 12 – Distribuição típica do tamanho de partículas em emulsões asfálticas.



Fonte: Boletim técnico, AKZO NOBEL, 2015.

Outro exemplo de aditivo para o controle de viscosidade em emulsão asfáltica é o cloreto de sódio, usualmente adicionado à fase aquosa no momento da fabricação da emulsão. O betume pode conter sal resultante do processo de purificação do petróleo na etapa de dessalga, já que o petróleo bruto tem sal em sua composição. Esse sal pode levar a um inchaço das gotículas de asfalto por osmose, o resultado é um aumento da viscosidade da emulsão, seguida de um decréscimo à medida que o sal escapa do betume (AKZO NOBEL, 2015).

2.2 Glicerina como coproduto

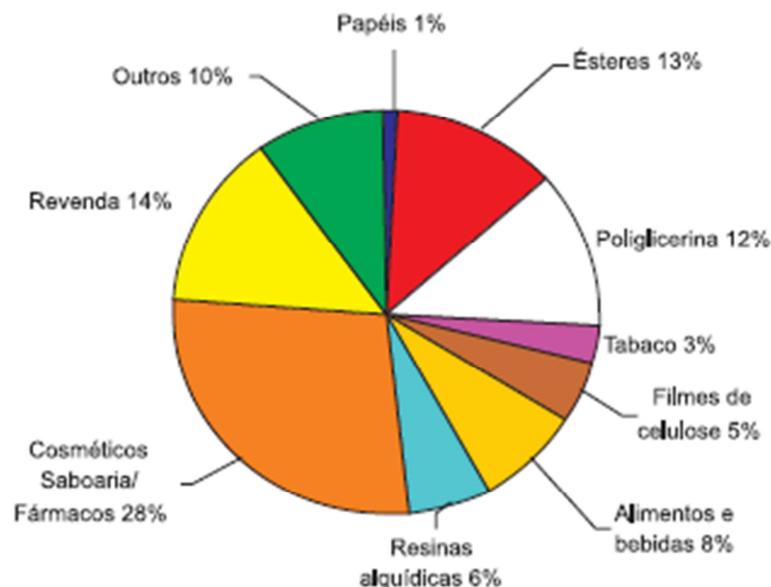
Carl Wilhelm Scheele descobriu o glicerol em 1779, depois de aquecer uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva. Ele o chamou de “o doce princípio dos óleos” e ficou conhecido como o doce princípio de Scheele (FERREIRA *et al.*, 2014).

Mesmo quando presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos, é difícil encontrar glicerol em sua forma "livre" nesses organismos, uma vez que é geralmente encontrado como um triglicerídeo combinado com diferentes ácidos graxos, como oleico, palmítico e esteárico (BRISSON *et al.*, 2001).

O glicerol é um composto orgânico pertencente à função álcool, que contém três hidroxilas com a fórmula molecular $C_3H_8O_3$ (FERREIRA *et al.*, 2014). A nomenclatura científica adotada pela IUPAC é propano-1,2,3-triol e, de acordo com Rahmat e colaboradores (2010), os termos glicerina, 1,2,3-propanotriol, tri-hidroxiopropano, gliceritol ou álcool glicídico referem-se ao produto em sua forma comercial, que é, normalmente, constituído por pelo menos 95% de glicerol (FELIZARDO *et al.*, 2003). Tem origem em gordura animal ou óleo vegetal, podendo ser derivado de sabão, através da saponificação ou da produção de biodiesel, via transesterificação (CHOI, 2008).

Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo provinha da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos deriva de glicerídeos presentes em óleos e gorduras naturais. O restante é sintético, obtido a partir da fabricação de polietileno e como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais (KIRK-OTHMER, 2007). O gráfico setorial (Gráfico 1) reproduz quais os principais setores industriais de utilização do glicerol.

Gráfico 1 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.

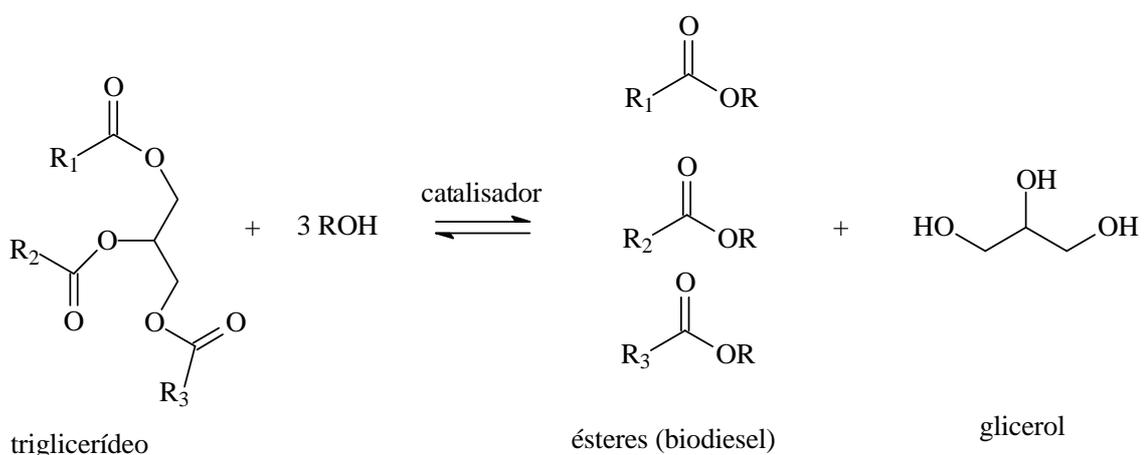


Fonte: Mota e colaboradores (2009).

O glicerol é um líquido oleoso, viscoso, incolor e tem um sabor adocicado (PERRY *et al.*, 1997; BRADY, 1990). É completamente miscível em muitas substâncias, dentre elas estão: álcool (metil, etil, isopropil, n-butil e isobutil); etileno glicol, propileno glicol, éter monometílico de trimetilenoglicol e fenol (LÓPES, 1999; CHUNG, 2007). É pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e completamente insolúvel em hidrocarbonetos (LOPES *et al.*, 1999). É higroscópico e inodoro (KIRK-OTHMER, 2007).

Uma das formas de obtenção do glicerol é através da síntese do biodiesel. De todos os métodos utilizados para a produção de biodiesel, o mais utilizado e que possui mais eficiência é a transesterificação, por produzir um biocombustível com as características físico-químicas semelhantes às do diesel, principalmente no que se relaciona à viscosidade (FREEDMAN; KWOLEK e PRYDE, 1985). Um fator adicional é o baixo custo do processo. Nesse método os triglicerídeos são convertidos em moléculas menores, mistura de monoalquil ésteres/ésteres metílicos, em uma reação com um álcool primário na presença de um catalisador. Podendo este último ter caráter ácido, básico ou enzimático. Na Figura 13, é possível visualizar a reação de transesterificação produzindo como co-produto o glicerol.

Figura 13 - Reação de transesterificação



Fonte: Autor (2020).

De acordo com a reação proposta na imagem acima, pode-se observar a estequiometria da reação, em que para cada mol de triglicerídeo são necessários 3

mols de álcool. Costuma-se utilizar metanol (CH_3OH) pelo baixo custo, que reage com o triglicerídeo mais efetivamente ativado pela presença de um catalisador (podendo ser ácido, básico ou enzimático) formando 3 mols de ésteres metílicos e 1 mol de glicerol. Normalmente se utiliza um excesso de metanol para aumentar a conversão dos óleos/gorduras em biodiesel (GARCIA, 2006).

Para Baird e Cann (2011), um problema relacionado a este processo é a própria produção da glicerina, que possui baixo valor comercial e que nos últimos tempos tem se acumulado. Os pesquisadores afirmam que a cada 9 L de biodiesel é produzido como sub-produto aproximadamente 1 L de glicerina. Um grande receio é que o excesso de glicerina produzida possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente (COSTA, 2008). Dessa forma o papel dos especialistas têm sido averiguar métodos que transformem este produto em outro de maior valor comercial.

2.2.1 Acetilação da Glicerina, formação do triacetato de glicerol ou triacetina.

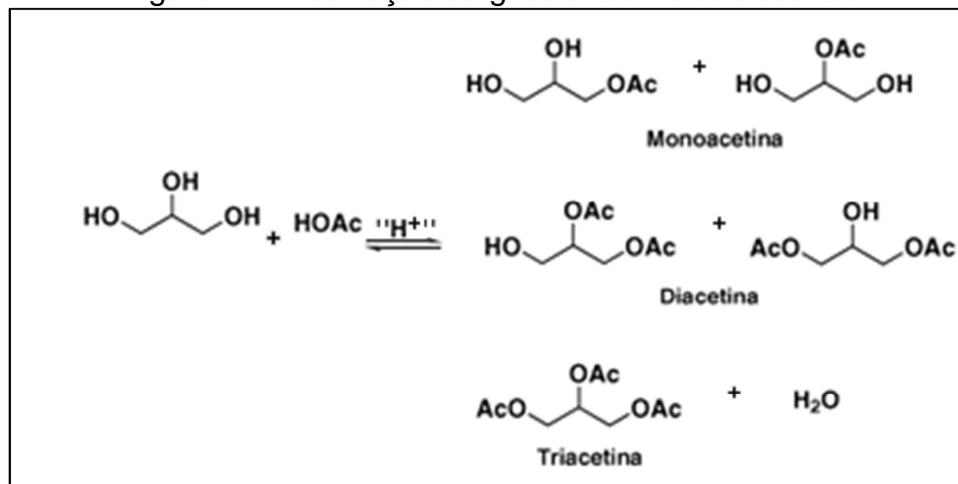
Para evitar futuros problemas relacionados ao acúmulo de glicerol, devido ao aumento de sua produção, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado. Uma das alternativas para esse subproduto é a acetilação (VALTER *et al.*, 2008). Acetilação (ou etanoilação) refere-se a uma reação que introduz um grupo funcional acetila (etanoíla ou acila, $-\text{COCH}_3$) em um composto orgânico. Esse processo se dá através da substituição de um átomo ativo de hidrogênio, presente na estrutura molecular do composto, por um grupo acetila. Uma reação envolvendo a substituição de um átomo de hidrogênio de um grupo hidroxila por um grupo acetila ocasiona a formação de um éster.

Os produtos formados na reação de acetilação são: mono-acetil-glicerol, di-acetil-glicerol e tri-acetil-glicerol (MELERO *et al.*, 2007). Mota e colaboradores (2009) investigaram a acetilação da glicerina com ácido acético, catalisada por diferentes ácidos sólidos. As reações foram feitas em condições de refluxo ($120\text{-}140^\circ\text{C}$) em regime descontínuo, analisando a conversão do glicerol e a seletividade aos diversos produtos, notadamente mono, di e triacetina, como mostra a Figura 14. De acordo com Valter *et al.*, (2008), os ésteres mono, di e triacetil têm grandes

aplicações industriais e o derivado triacetilado, conhecido como triacetina, tem aplicações que vão de cosméticos a aditivos de combustível.

Segundo Ribeiro (2009), devido aos dois grupos hidroxila remanescentes, os mono-ésteres ainda são solúveis em solventes polares, enquanto os chamados “ésteres maiores”, a mistura di e tri-ésteres, são solúveis em meio apolar. Essa propriedade possibilita a aplicação destes como aditivos para combustível para remoção das emissões de material particulado (RIBEIRO, 2009).

Figura 14 - Acetilação do glicerol com ácido acético

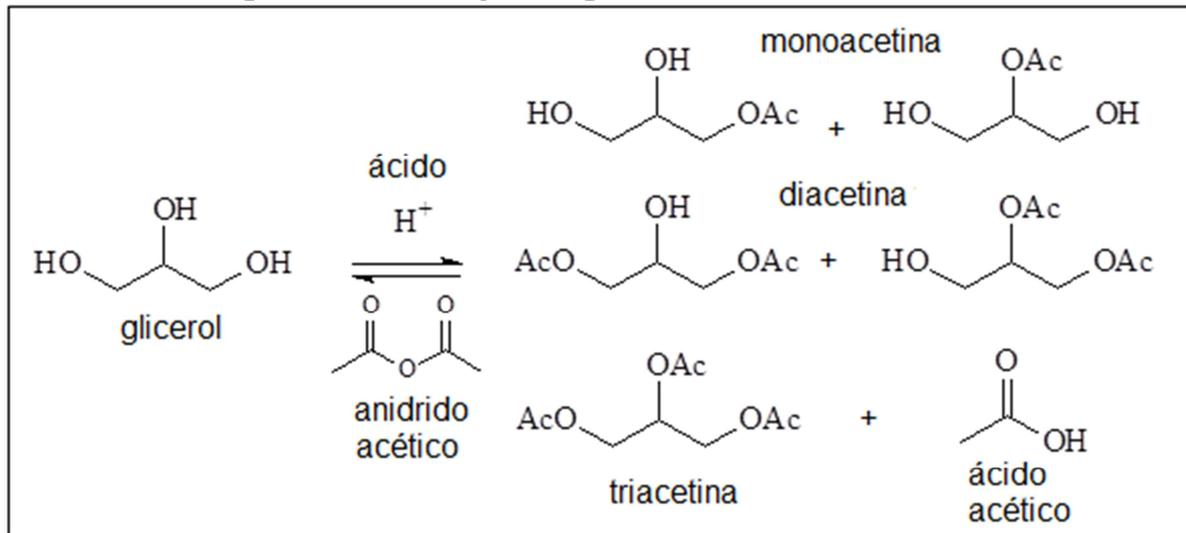


Fonte: Alvarenga (2011).

Melero *et al.* (2007), afirmam que a formação de di e triacetinas, decorrentes da acetilação do glicerol, são mais interessantes do ponto de vista da aplicação de combustível, uma vez que podem ser formulados com combustíveis derivados de petróleo para melhorar as propriedades de frio e viscosidade. Acrescenta, que dessa forma as condições de reação devem ser estabelecidas com o objetivo de maximizar a produção dos di e tri derivados.

Outra maneira de se produzir triacetina é através da utilização de anidrido acético (MOTA e PINTO, 2017). Silva e colaboradores (2010) executaram esse processo utilizando zeólita H-Beta ou argila Montmorillonita K-10, como catalisadores, para a acetilação de glicerol com anidrido acético, obtendo-se um rendimento de 100% em triacetina após 20 minutos de reação a 60°C. A Figura 15 representa a acetilação do glicerol utilizando anidrido acético.

Figura 15 - Acetilação do glicerol com anidrido acético



Fonte: Autor (2020).

Monoglicerídeos são surfactantes não iônicos, amplamente usados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. São basicamente monoésteres formados por ácidos graxos e glicerol. Normalmente são sintetizados via glicerólise de triglicerídeos com catalisadores inorgânicos (Ca(OH)₂, NaOH) a 220-250 °C. Monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos bem como pela sua esterificação ou transesterificação com seus ésteres metílicos. Eles podem ser usados como emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e também farmacêutica (FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F., 2008)

2.2.2 Terra Diatomácea

A diatomita é um material natural e de baixo custo, que pode ser encontrado em várias partes do mundo (WANG, 2013). Os ambientes favoráveis para encontrar grandes reservas da diatomita são os ambientes marinhos, regiões salobras e lacustres, como bacias costeiras submersas, lagos de água doce e pântanos. A formação destes depósitos requer condições ambientalmente estáveis, um suprimento de sílica e um ambiente onde os depósitos acumulados são preservados. Estas reservas podem ser encontradas nos litorais da maioria dos continentes (FLOWER, 2013; SASAKI *et al.*, 2016).

Também conhecida como terra diatomácea, a diatomita é formada a partir de esqueletos de algas marinhas e lacustres chamadas diatomáceas (CHEN e LIU, 2016; AL-SABAGH *et al.*, 2016). É um material de origem sedimentar originado de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares ou algas aquáticas marinhas e lacustres. Devido ao depósito de sílica, ocorre o processo de fossilização desses organismos e algas, desde o período pré-cambriano, com isso, as frústulas podem se desenvolverem indefinidamente nas camadas geológicas (BRAGA, 2008; FRANÇA, *et al.*, 2008).

A terra diatomácea é um mineral não metálico e sua composição química é constituída principalmente de sílica amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), onde o teor de água livre pode variar de 10 a 60% do seu peso e a sílica pode chegar a valores superiores a 90% de sua estrutura (CHEN e LIU, 2016; AL-SABAGH *et al.*, 2016) e de impurezas como quartzo, óxidos de ferro, alumínio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, titânio, matéria orgânica, entre outros (BRAGA, 2008). Atualmente, a diatomita vem sendo estudada como suporte empregado na catálise (CHEN *et al.*, 2012; JABBOUR *et al.*, 2015).

Algumas características agregam grande relevância industrial a diatomita, como baixa densidade, alta porosidade, baixa condutividade térmica, alta abrasividade e inércia em contato com líquidos e gases químicos (SOUZA, 2003). Atualmente, os principais produtores e consumidores da diatomita são os Estados Unidos da América (EUA), Dinamarca e China (USGS, 2019). De acordo com o sumário mineral, publicado pelo DNPM (2016), as reservas existentes de diatomita são suficientes para suprir o mercado mundial. A discriminação da reserva e produção mundial do mineral, com ano base 2018, pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Reserva e produção mundial de diatomita.

País	Produção (10^3t)		Reserva(10^3t)
	2017	2018	
Estados Unidos	768	790	250.000
Argentina	57	60	NA
China	420	420	110.000
Dinamarca	440	440	NA

França	75	75	NA
Germânia	52	50	NA
Japão	100	100	NA
México	97	100	NA
Peru	110	110	NA
África do Sul	NA	270	NA
Espanha	50	50	NA
Turquia	62	60	44.000
Outros países	224	220	NA
Total	2.460	2.700	Ampla

Fonte: USGS (2019).

No Brasil, a produção de diatomita teve início em 1937, no estado de Pernambuco (LIRA JÚNIOR, 2016). Atualmente, estima-se que as reservas lavráveis sejam superiores a 36 milhões de toneladas contabilizadas nos Títulos Minerários Ativos. As reservas conhecidas brasileiras estavam assim distribuídas historicamente: Bahia (45%), nos municípios de Ibicoara, Medeiros Neto, Mucugê e Vitória da Conquista; Rio Grande do Norte (35%), nos municípios de Ceará-Mirim, Extremoz, Macaíba, Maxaranguape, Rio do Fogo, Nísia Floresta e Touros; Ceará (15%), nos municípios de Aquiraz, Aracati, Camocim, Horizonte, Itapipoca e Maranguape; Rio de Janeiro (1,5%), no município de Campos dos Goitacazes; São Paulo (1%), no município de Porto Ferreira, sendo que os percentuais apresentados podem apresentar pequenas distorções passíveis de revisão (DNPM, 2016).

Foi realizada uma pesquisa de preços para o produto P.A. e, em média, seu valor comercial, atualmente, encontra-se de R\$ 75,50 por quilograma.

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi do tipo experimental. Seus dados foram analisados quanto ao aspecto qualitativo e quantitativo e de eficiência.

O desenvolvimento do processo químico de acetilação da glicerina foi executado no laboratório do IFCE e no laboratório de na indústria de emulsão asfáltica ASFALTOS NORDESTE no estado do Ceará.

As emulsões asfálticas foram fabricadas em um MOINHO PILOTO da marca HBA BOMBAS, em bateladas de dez litros em volume, no laboratório de uma indústria de emulsões asfálticas no Ceará.

Foram fabricadas emulsões asfálticas RR-2C sem qualquer aditivo, usando uma formulação padrão com asfalto CAP 50/70 e água na proporção de 2:1, emulsificante tipo DIAMINA 0,22% m/m e água bruta completando para 100% do volume. Cada batelada resulta em cerca de dez litros de emulsão.

Foi utilizado emulsificante tipo diamina ou amina secundária, fórmula geral $RNH(CH_2)_2NH_2$, na concentração mássica de 0,22% para estabilizar a emulsão óleo em água. O emulsificante foi adicionado e diluído na água. Foi usado também ácido clorídrico 32% m/m para diminuir o pH da fase aquosa até 2 e dissolver o emulsificante, ionizando-o.

Após a preparação das fases asfálticas e aquosas a temperatura do asfalto ficou em 140°C e a temperatura da água em 50°C. Fez-se a moagem num moinho coloidal, numa batelada de 10 litros.

O moinho coloidal possui rotor de alta velocidade que gira em 3.500 rpm. O espaçamento entre o rotor e o estator é tipicamente de 1,5mm +/- 0,5.

As emulsões foram produzidas para atender os parâmetros físico-químicos da Resolução ANP N° 36, de 13/11/2012 – Regulamento Técnico ANP N° 6/2012 da Agência Nacional de Petróleo que especifica as Emulsões Asfálticas e foi classificada como ruptura rápida tipo RR-2C.

3.0 Planejamento experimental fatorial

Em decorrência das necessidades da sociedade moderna, atualmente, a pesquisa científica tem promovido grandes avanços nas diversas áreas da ciência, acarretando uma gama crescente de dados e informações, sendo que para a devida

exploração e o correto entendimento, a aplicação de ferramentas estatísticas torna-se indispensável (PEREIRA-FILHO *et al.*, 2002).

Para isso, com o intuito de se obter dados cada vez mais precisos, as pesquisas científicas estão se valendo de planejamentos experimentais, que otimizam condições se valendo de um número menor de experimentos. De acordo com uma publicação feita por Tahara (2008), e atualizada por Rozenfeld (2014), no Portal de Conhecimentos, Planejamento de Experimentos, do inglês Designer of Experiments (DOE), é uma técnica utilizada para planejar experimentos, definindo quais dados, em que quantidade estarão esses dados e em que condições deverão ser coletados durante um determinado experimento, buscando, assim, obter-se uma maior precisão estatística possível na resposta com menor custo benefício.

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir determinados objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (CUNICO *et al.*, 2008).

Os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005). Permitem também obter parâmetros estatísticos representativos das amostras analisadas, como erro e coeficiente de ajustamento, e, por fim, encontrar as curvas de ajustes da interação entre as variáveis nas respostas desejadas. Atualmente há diversos aplicativos no mercado que atuam como ferramenta para os planejamentos experimentais: Minitab, Statistica, Modde, entre outros.

3.1 Compatibilidade química da glicerina industrial na EAP

Primeiramente foi testada a compatibilidade química da glicerina industrial proveniente do biodiesel com a emulsão asfáltica tipo RR-2C, de ruptura rápida,

parâmetros descritos no ítem 3, adicionando-a diretamente numa emulsão fabricada no moinho piloto sem nenhum aditivo controlador de viscosidade.

O objetivo foi avaliar de forma qualitativa a compatibilidade química entre a glicerina e a emulsão e a influência na viscosidade.

Foram fabricadas quatro bateladas de emulsões asfálticas RR2C sem qualquer aditivo, usando uma formulação padrão com asfalto, emulsificantes e água.

A primeira emulsão asfáltica fabricada foi adicionado 0,1% m/m de glicerina e a segunda 1,0% m/m de glicerina. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

Duas propriedades físico-químicas das emulsões fabricadas foram analisadas, foram elas viscosidade e resíduo seco.

3.2 Estudo da adição de glicerina industrial em EAP

3.2.1 Teste de fabricação de EAP com glicerina industrial.

Depois de verificada e comprovada a compatibilidade da glicerina foi testada sua interação química ou reatividade com a emulsão asfáltica tipo RR-2C, adicionando a glicerina industrial no asfalto na fabricação da emulsão como um substituto a um aditivo melhorador de viscosidade convencional.

Glicerina industrial foi gradualmente adicionada, aumentando as concentrações, durante a produção das emulsões tipo RR2C, na planta piloto (Figura 16) do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da indústria de emulsões asfálticas Asfaltos Nordeste, na cidade de Maracanaú/CE.

O processo de fabricação se deu em um moinho coloidal piloto, onde foi promovida a quebra do cimento asfáltico (CAP 50/70) em partículas micrométricas para que o mesmo ficasse disperso no meio aquoso (óleo em água). Assim o cimento asfáltico foi aquecido a uma temperatura média de 140°C +/-5 e a água 50°C +/-5, onde na qual já se encontravam previamente dissolvidos os agentes emulsificantes.

O controle de qualidade foi feito analisando as características físico-químicas das emulsões, tais como: viscosidade, resíduo seco e penetração em função do

percentual mássico de glicerina. Esta foi oriunda da produção de biodiesel sendo adicionada diretamente no asfalto durante o processo de fabricação. Todos os ensaios seguiram as normatizações vigentes da ANP e ABNT.

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração foram realizadas. A média dos três valores foi anotada e aceita se a diferença entre as três medidas não exceder um limite especificado em norma, nesse caso de 4mm. A consistência do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração da agulha. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/07.

Figura 16 - Moinho piloto para fabricação de emulsão asfáltica.



Fonte: Autor (2019).

3.2.2 Análise do uso e aplicação da EAP aditivada com glicerina industrial

Foi analisado o desempenho da aplicação da emulsão aditivada com glicerina por meio de um ensaio de adesividade. Este ensaio é realizado quando se elabora um projeto de mistura asfáltica para técnica de pavimentação chamada tratamento superficial. O ensaio mediu a adesividade entre a emulsão asfáltica e os agregados pétreos, exemplo brita tamanho $\frac{3}{4}$ ". Foi utilizada uma brita de origem

(pedreira) conhecida e originalmente estudada em projeto de mistura asfáltica e aplicada em algumas obras de pavimentação acompanhadas pela equipe de assistência técnica da empresa.

O objetivo foi comparar o desempenho da emulsão aditivada com glicerina com outra emulsão asfáltica do mesmo tipo, aditivada com melhorador de viscosidade convencional de origem petroquímica.

O ensaio de adesividade foi fundamental pra observamos se a adição de glicerina na emulsão não interferiu na interação emulsão/agregado pétreo, especificamente na técnica de pavimentação asfáltica conhecida como Tratamento Superficial, normatizada pelo DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte.

3.3 Planejamento da acetilação do glicerol em laboratório.

Uma etapa sequente da pesquisa foi desenvolver um processo reacional de derivatização do glicerol através da acetilação em meio ácido (ácido fosfórico), utilizando terra diatomácea como catalisador e anidrido acético como doador de grupo acila. Os produtos formados foram mono, di e tri-acetinas, ésteres de glicerina. Entretanto, somente o éster triacetilado foi monitorado. Essa etapa, por sua vez, foi dividida em quatro estágios:

1. Síntese do padrão triacetina;
2. Construção de curva de calibração a partir do padrão triacetina;
3. Elaboração de planejamento experimental para otimização da reação de acetilação do glicerol com anidrido acético;
4. Determinação das condições ótimas da reação.

A última etapa será a avaliação da aplicação do éster (acetilado de glicerina) produzido oriundo da glicerina industrial de biodiesel na emulsão asfáltica do tipo ruptura rápida para, como um controlador de viscosidade na emulsão. Nessa técnica de pavimentação normatizada pelo DNIT a emulsão é utilizada como ligante, e para isso tem a função de agregar o material pétreo. Serão feitos ensaios de qualidade da emulsão, uso e aplicação na técnica de pavimentação.

3.4 Processo de laboratório de acetilação do glicerol bidestilado em triacetina

3.4.1 Síntese do Padrão Triacetina

O padrão de triacetina foi preparado utilizando o método adaptado de WU *et al.* (2011). Em um frasco tipo penicilina, adicionou-se 100 µL de solução glicerol 1mol/L em água destilada, 100 µL de metilimidazol e 750 µL de anidrido acético. Em seguida, deixou-se a mistura em repouso durante 10 minutos. Após o tempo de repouso, adicionou-se 1mL de água destilada e 1mL de diclorometano. Levou-se a mistura para o vórtex durante 20 segundos. Observou-se a presença de duas fases, na qual o sobrenadante era a água e a fase inferior solução orgânica. Realizou-se a separação, desprezando o sobrenadante. Para remover totalmente a água, adicionou-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio. Transferiu-se a solução orgânica para um frasco tipo penicilina, para fins de armazenamento. A solução final foi volatilizada restando no frasco 20,9mg de triacetina, que teve sua pureza testada por cromatografia gasosa.

3.4.2 Preparação da solução padrão de triacetina

Em um balão de 25mL transferiu-se a quantidade total de triacetina obtida, diluindo-a em metanol P.A, até aferição, gerando uma solução estoque de 836 ppm. A solução padrão de triacetina foi produzida a fim de identificar o seu tempo de retenção através de análise cromatográfica gasosa (CG) e, também, construir uma curva de calibração para quantificar sua concentração no produto final da reação de acetilação. Utilizou-se o padrão nos seguintes intervalos de concentrações: 100, 200, 250, 300 e 500ppm.

3.4.3 Análise cromatográfica dos padrões de triacetina

As análises das soluções de triacetina foram realizadas por cromatografia gasosa. Utilizou-se um cromatógrafo gasoso (CG) modelo Focus da ThermoScientific, acoplado a detector FID (Figura 17), equipado com coluna capilar NTS 05 (30 m x 0,032 mm x 0,25µm), Modelo: CG1000911.

As condições experimentais do equipamento foram: rampa de aquecimento de 80-180°C(10°C/min), 180-280°C(10°C/min), 280°C(10min). Essas condições foram levadas a tempo de espera de 10 minutos ao final da rampa. Injetor operou em modo Split com temperatura inicial de 250°C, fluxo Split: 50mL/min, razão do

Split 1:10. O fluxo na coluna foi 1mL/min e o total 25mL/min de N₂ como *make-up*. O detector utilizou temperatura de 280°C, com limiar de ignição 1,0pA.

As soluções das amostras foram preparadas em balão de 10mL pela adição de 10µL, diluindo-a em acetato de etila PA até aferição. Em um frasco tipo penicilina, transferiu-se 100µL desta solução e adicionou-se mais 100µL de acetato de etila PA para uma diluição 1:1. Em seguida, 1µL desta última foi injetado no CG.

Figura 17 - Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama (ThermoScientific, Modelo Focus Series) utilizado nas análises.



Fonte: Autor (2019).

3.4.4 Procedimento em laboratório da acetilação (medida do rendimento)

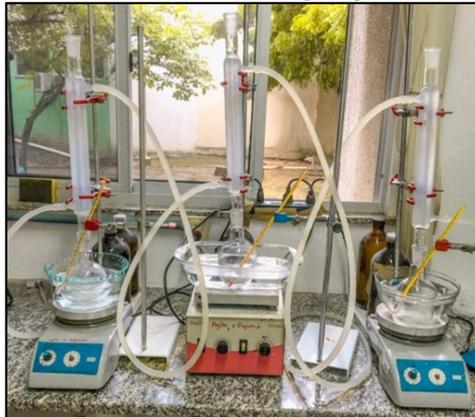
A metodologia utilizada foi adaptada de Melero *et al.* (2007), onde ácido acético foi substituído por anidrido acético como doador acila. Diatomita mineral de origem sedimentar por possuir propriedades catalíticas, foi selecionada como catalisador, em acordo com Chen *et al.* (2012) e Jabbour *et al.* (2015). Ácido fosfórico concentrado também foi utilizado como um catalisador auxiliar.

O procedimento consistiu em utilizar um balão de fundo redondo de 250mL como reator, pesando neste 1,0g de glicerol bidestilado, em seguida, adicionou-se anidrido acético e diatomita seguindo as proporções estabelecidas no planejamento

experimental (Tabela 5). Uma gota (0,05mL) de ácido fosfórico concentrado foi adicionada ao final da mistura. Este sistema foi submetido a agitação e refluxo, utilizando aquecimento (Figura 18) e banho ultratermostático com circulação à 5,0°C (Figura 19). A temperatura e o tempo de reação foram controlados de acordo com Tabela 4.

Finalizado o tempo de reação a amostra foi filtrada para outro balão de fundo redondo de 250 mL utilizando um funil de vidro e papel filtro, desprezando o catalisador. Em seguida, levou-se o balão para o rotaevaporador durante 30 minutos, sob aquecimento de 65°C à 40 rpm (Figura 20), a fim de diminuir o teor de ácido acético presente. Por fim, transferiu-se a amostra para um frasco de penicilina, previamente tarado, anotando o peso obtido de amostra. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Após estas etapas as amostras foram analisadas em cromatógrafo gasoso para o cálculo dos rendimentos reacionais.

Figura 18 - Sistema de agitação e refluxo.



Fonte: Autor (2019).

Figura 19 - Banho ultratermostático



Fonte: Autor (2019).

Figura 20 - Rota evaporador.



Fonte: Autor (2019).

3.4.5 Planejamento experimental para reações de acetilação em laboratório

Elaborou-se um planejamento experimental (Tabela 5) para a execução das reações, com auxílio do programa *Statistica V10*. Na plataforma realizou-se as simulações dos experimentos seguindo as seguintes orientações: 4 fatores, 1 bloco, 1 ponto central, 1 réplica e 26 ensaios. Porém, cada ensaio foi realizado em triplicata controladas pelo experimentador, totalizando 78 (setenta e oito) experimentos. Os fatores e as suas variações podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4 - Fatores da otimização.

Nº	Fator	Variável
1	Proporção de doador acila	3:1 / 6:1 / 9:1 e 12:1
2	Tempo (min)	30 / 60 / 90 / 120 e 150
3	Temperatura (°C)	40 / 50 / 60 / 70 e 80
4	Peso de catalisador (g)	0,0 / 0,1 / 0,3 / 0,5 e 0,7

Fonte: Autor (2019).

Dessa maneira, os ensaios foram executados de forma aleatória, definidos pelo programa *Statistica V10* e, conseqüentemente, realizado o estudo de otimização seguindo uma metodologia para a acetilação do glicerol no qual fora

exposto na subseção 4.2. Na Tabela 5, observa-se a matriz experimental criada pelo programa.

Tabela 5 - Matriz Experimental criada pelo programa

Ponto de corrida	Ponto Central	Bloco	Prop. De Doador Acila	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Peso do Catalisador (g)
1	1	1	3,0	60	50	0,1
2	1	1	3,0	60	50	0,5
3	1	1	3,0	60	70	0,1
4	1	1	3,0	60	70	0,5
5	1	1	3,0	120	50	0,1
6	1	1	3,0	120	50	0,5
7	1	1	3,0	120	70	0,1
8	1	1	3,0	120	70	0,5
9	1	1	9,0	60	50	0,1
10	1	1	9,0	60	50	0,5
11	1	1	9,0	60	70	0,1
12	1	1	9,0	60	70	0,5
13	1	1	9,0	120	50	0,1
14	1	1	9,0	120	50	0,5
15	1	1	9,0	120	70	0,1
16	1	1	9,0	120	70	0,5
17	1	1	0,0	90	60	0,3
18	1	1	12,0	90	60	0,3
19	1	1	6,0	30	60	0,3
20	1	1	6,0	150	60	0,3
21	1	1	6,0	90	40	0,3
22	1	1	6,0	90	80	0,3
23	1	1	6,0	90	60	0
24	1	1	6,0	90	60	0,7
25	0	1	6,0	90	60	0,3
26	1	1	6,0	90	60	0,3

Fonte: Autor (2019).

3.5 Fabricação da triacetina (acetilado de glicerina) em escala piloto

Após o desenvolvimento do processo químico de obtenção da triacetina em laboratório, que determinou as condições ótimas reacionais, precisávamos evoluir para um processo chamado piloto, ainda em laboratório, mas em volumes na ordem de 1 litro seriam fabricados por cada batelada, pois a fase de testes na fabricação de emulsões asfálticas necessitava desses volumes. Nessa fase piloto, buscamos desenvolver um processo de fabricação do acetilado de glicerina que fosse eficiente em termos operacionais e viável economicamente para implantação de uma linha de fabricação industrial com capacidade de até 1.000 litros/batelada. A partir dos resultados de laboratório (Tabela 5) iniciamos uma série de testes de fabricação piloto alterando as quantidades dos materiais e as condições experimentais até chegar num resultado empírico, ou prático, não mais eficiente em termos reacionais conforme Tabela 5, mas que fosse viável em termos operacionais, ver tabela 6.

Tabela 6 – Bateladas de triacetina em escala piloto.

Ponto de corrida	Prop. de Doador Acila	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Prop. de Diatomita	%m/m Ácido Fosfórico (conc)
1	6,0	150	50	0,5	0,2%
2	6,0	150	70	0,5	0,2%
3	6,0	120	50	0,5	0,2%
4	6,0	120	70	0,5	0,2%
5	6,0	180	50	0,5	0,2%
6	6,0	180	70	0,5	0,2%
7	6,0	240	50	0,0	0,2%
8	6,0	240	70	0,0	0,2%
9	5,0	150	50	0,5	0,2%
10	5,0	150	70	0,5	0,2%
11	5,0	120	50	0,5	0,2%
12	5,0	120	70	0,5	0,2%
13	5,0	240	50	0,5	0,2%
14	5,0	240	70	0,5	0,2%
15	5,0	240	50	0,0	0,2%
16	5,0	240	70	0,0	0,2%

Fonte: Autor (2020).

3.6 Fabricação de EAP em moinho piloto usando acetilado de glicerina como aditivo de viscosidade.

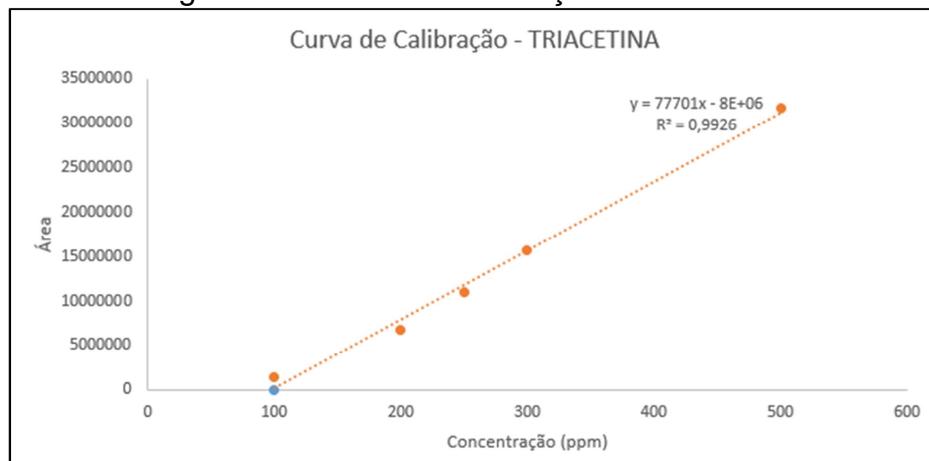
Acetilado de glicerina foi gradualmente adicionado, aumentando as concentrações, durante a produção das emulsões tipo RR-2C, na planta piloto (Figura 16) do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da indústria de emulsões asfálticas Asfaltos Nordeste, na cidade de Maracanaú/CE, utilizando os parâmetros padrões de formulação de uma emulsão descritos no item 3.

4 Resultados e Discussões

4.1 Obtenção da triacetina e calibração em laboratório

A triacetina foi sintetizada utilizando método adaptado de Melero *et al.* (2007) e utilizada como padrão para as quantificações necessárias ao estudo. A partir das áreas dos picos dos cromatogramas obtidos pelas análises cromatográficas das soluções padrões (100-500 ppm), construiu-se a curva de calibração exposta na Figura 21. O ponto 400ppm foi eliminado devido erro operacional. Pelo coeficiente de correlação linear (R^2) 0,9926 afirma-se que no intervalo estudado a concentração de triacetina foi proporcional ao sinal cromatográfico (área do pico), sendo segura, portanto, a quantificação através da equação da reta obtida por regressão linear ($\text{Area}=77701 \times \text{Conc} - 0,000008$).

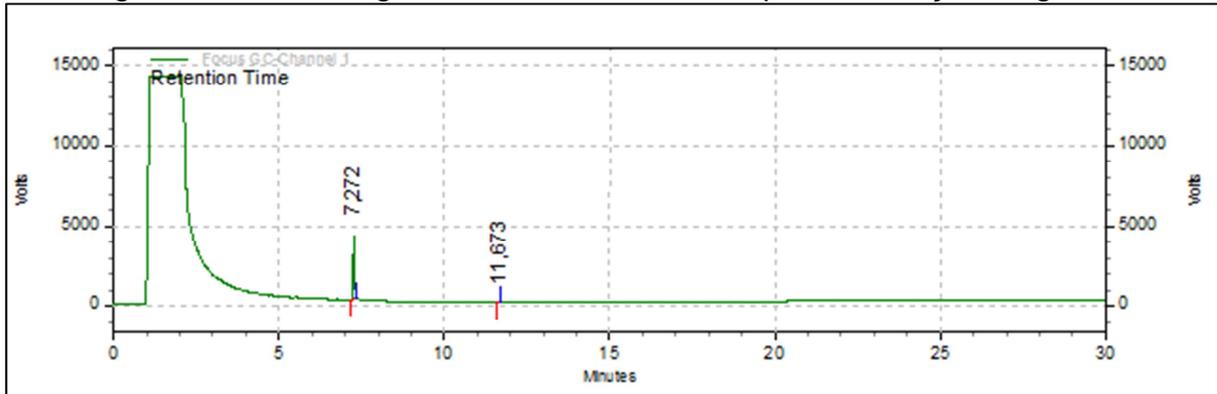
Figura 21 - Curva de calibração da triacetina.



Fonte: Autor (2019).

Para ilustrar, o cromatograma da Figura 22 representa uma das análises realizadas por meio do planejamento experimental. Observa-se a presença de um pico em 7,272 minutos, que representa a triacetina analisada pelo método descrito na subseção 3.4.3. O pico em 11,673 minutos pode indicar a presença de outras acetinas, diacetina e/ou monoacetina.

Figura 22 - Cromatograma do ensaio realizado para acetilação do glicerol



Fonte: Autor (2019).

4.2 Otimização reacional pelo planejamento experimental e pelo método empírico.

4.2.1 Planejamento experimental da reação de acetilação em laboratório

A execução do planejamento experimental, seguido de análise estatística, resultou em uma série de dados que permitiram verificar quais variáveis foram significativas para o estudo e estabelecer as melhores condições reacionais que conduzem ao máximo rendimento em triacetina. Este trabalho entra em concordância com outros que afirmam que o uso de um planejamento experimental provoca muitos benefícios, poupando-se recursos, materiais e tempo (TRINH *et al.*, 2018; SALAMATINIA *et al.*, 2013; MIGLIETTA *et al.*, 2018; MOSTAFAEI *et al.*, 2015).

A otimização da reação de acetilação do glicerol foi fundamentada em um planejamento experimental fatorial, elaborado com auxílio do software *Statistica* V.10, representado pela matriz experimental demonstrada na Tabela 5. A resposta inserida na matriz foi a média dos rendimentos de três experimentos e os erros representados pelo desvio padrão desta média. As linhas seis e oito da tabela destacam os dois melhores rendimentos.

Tabela 7 - Matriz Experimental e os resultados em teor de triacetina para cada condição gerada através do planejamento experimental fatorial de 26 corridas

Prop. De Doador Acila	Temp o (min)	Temperatur a (°C)	Peso de Catalisador (g)	Teor de Triacetina (%)	Desvio Padrão
3,0	60	50	0,1	66,13	7,12
3,0	60	50	0,5	61,30	7,14
3,0	60	70	0,1	27,27	3,29
3,0	60	70	0,5	38,87	4,52
3,0	120	50	0,1	45,42	2,96
3,0	120	50	0,5	97,27	4,83
3,0	120	70	0,1	58,05	12,14
3,0	120	70	0,5	99,18	1,24
9,0	60	50	0,1	48,02	3,12
9,0	60	50	0,5	30,57	6,55
9,0	60	70	0,1	53,21	3,96
9,0	60	70	0,5	44,76	2,01
9,0	120	50	0,1	35,71	6,00
9,0	120	50	0,5	57,95	9,76
9,0	120	70	0,1	42,64	0,60
9,0	120	70	0,5	47,62	9,38
0,0	90	60	0,3	0,00	0,00
12,0	90	60	0,3	34,92	13,71
6,0	30	60	0,3	71,21	11,33
6,0	150	60	0,3	71,67	4,67
6,0	90	40	0,3	67,94	8,94
6,0	90	80	0,3	55,15	5,95
6,0	90	60	0	66,37	10,50
6,0	90	60	0,7	59,13	15,98
6,0	90	60	0,3	72,15	5,03
6,0	90	60	0,3	64,76	3,07

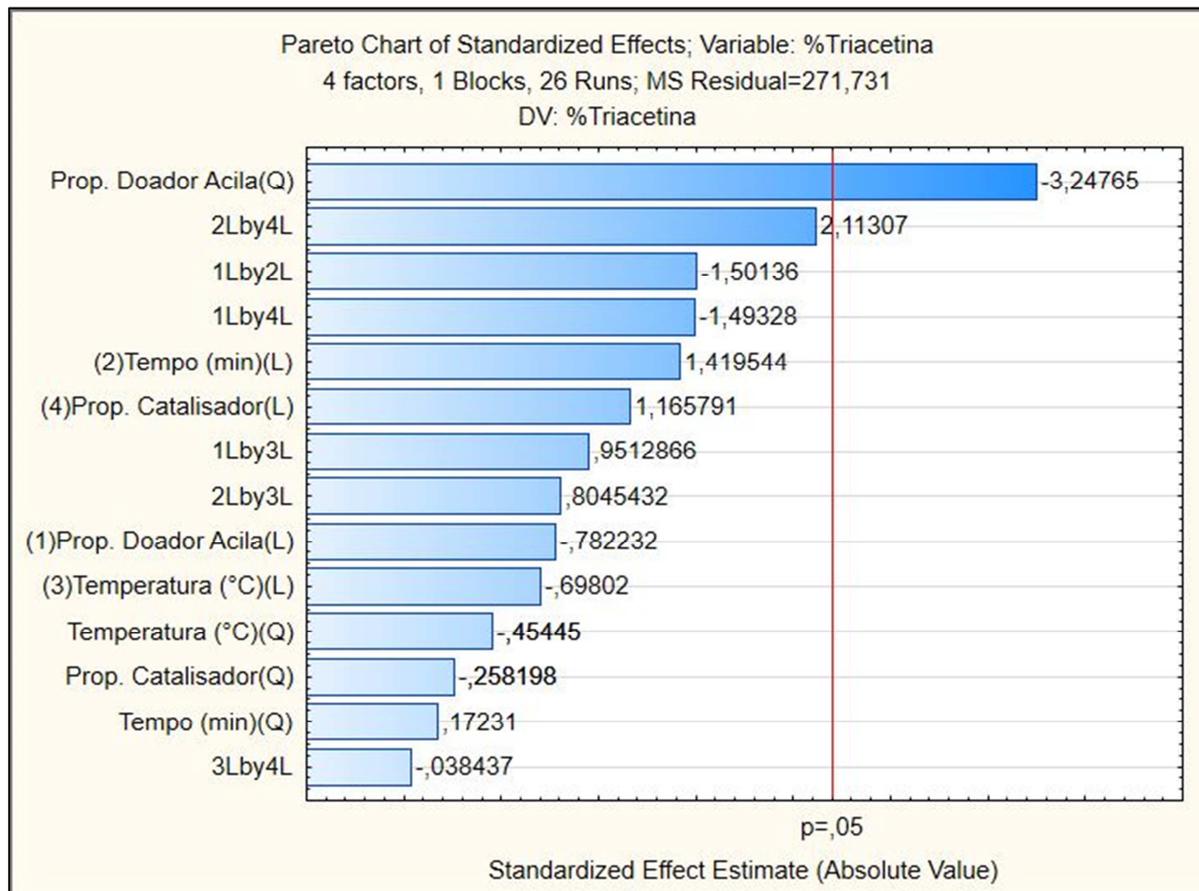
Fonte: Autor (2019).

Após alimentar a matriz experimental com os rendimentos de conversão em triacetina, foi possível gerar os gráficos de Pareto, Resultados observados vs

Previstos, Superfície de Resposta, Contorno e Desejabilidade. A discussão dos resultados da análise está disposta a seguir.

O gráfico de Pareto (Figura 23), foi importante para indicar quais fatores experimentais foram significantes para o rendimento da reação. Valenga *et al.* (2019), afirmam que a identificação dos dados de maior significância é facilitada pelo gráfico de Pareto. Estes também informam que a leitura realizada desse gráfico é baseada no nível de significância (p), normalmente estipulado em 0,05, que na maioria das análises, valores absolutos superiores ao estipulado produzem uma alta influência no experimento.

Figura 23 - Gráfico de Pareto



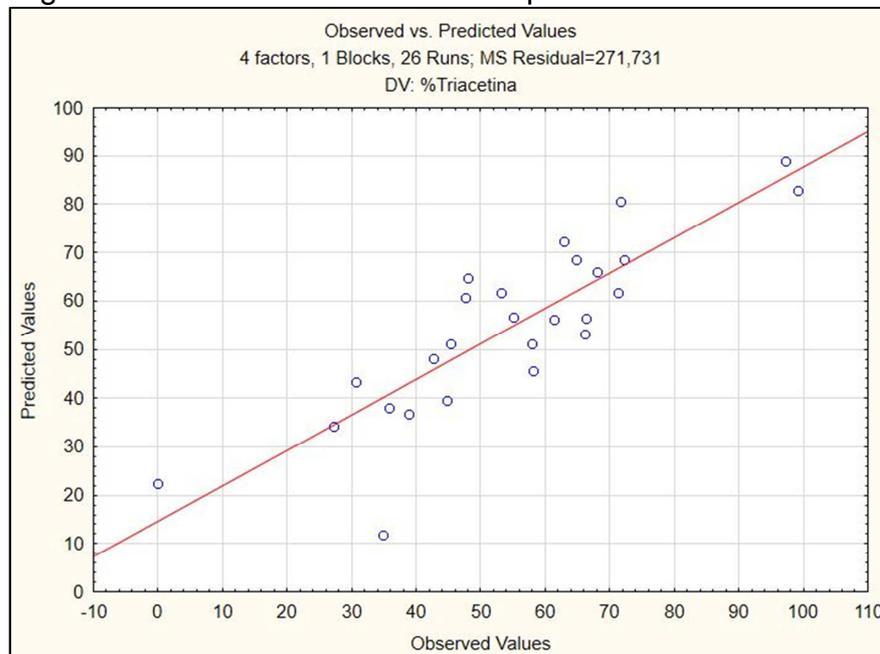
Fonte: Autor (2019).

O gráfico de Pareto expõe a relação entre os quatro fatores avaliados no presente estudo de otimização. Conforme as informações obtidas, o único fator que influenciou significativamente no experimento foi a proporção de doador acila, sendo este anidrido acético. Portanto, a quantidade de acila deve ser rigorosamente

controlada ao efetuar a acetilação do glicerol, visando uma maior conversão. Chama a atenção a temperatura não apresentar forte influência sobre o rendimento, provavelmente devido à alta reatividade do anidrido acético.

Outro gráfico analisado foi o de resultados obtidos vs esperados (Figura 24), que compara os resultados experimentais com aqueles previstos pelo modelo estatístico. Neste gráfico, o programa cria uma linha de projeção para os rendimentos, onde a reta ascendente refere-se aos resultados teóricos e os pontos referem-se aos resultados experimentais.

Figura 24 - Gráfico de resultados esperados versus obtidos.



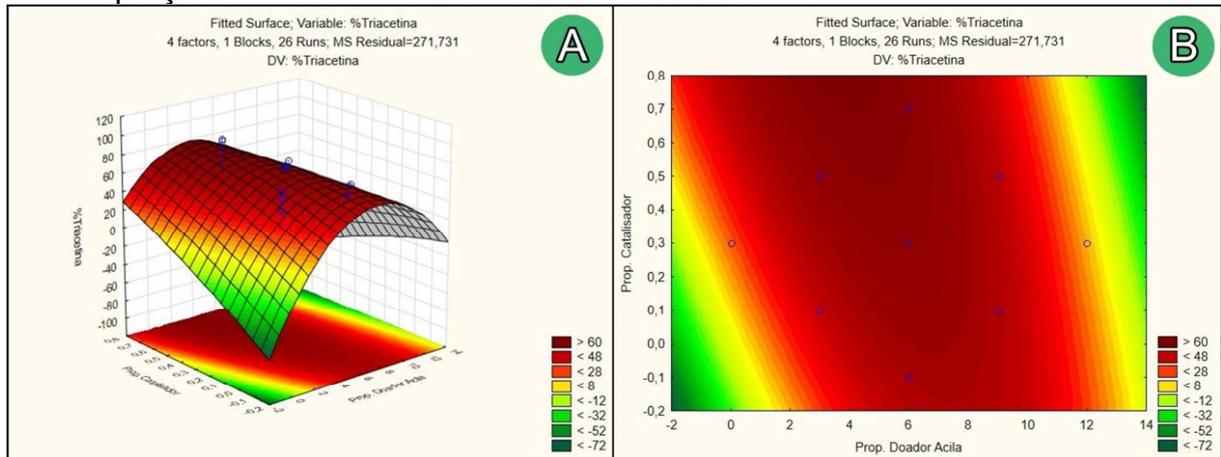
Fonte: Autor (2019).

Através da projeção dos dados no gráfico acima, verifica-se que a distribuição dos valores reais contorna a linha teórica, mostrando certa dispersão mas com distribuição quase simétrica. Esse comportamento denota que o experimento simulado se ajustou ao planejamento experimental. Nota-se que apenas um valor encontra-se muito distante da reta, o qual pode ser em decorrência de algum erro experimental, pois observa-se que não há uma disparidade abundante entre os demais pontos do experimento.

Os gráficos de superfície de resposta e contorno foram gerados com intuito de verificar as correlações dos parâmetros que resultaram nos maiores rendimentos,

através da combinação do fator proporção de doador acila, único que influenciou significativamente o experimento, e outros.

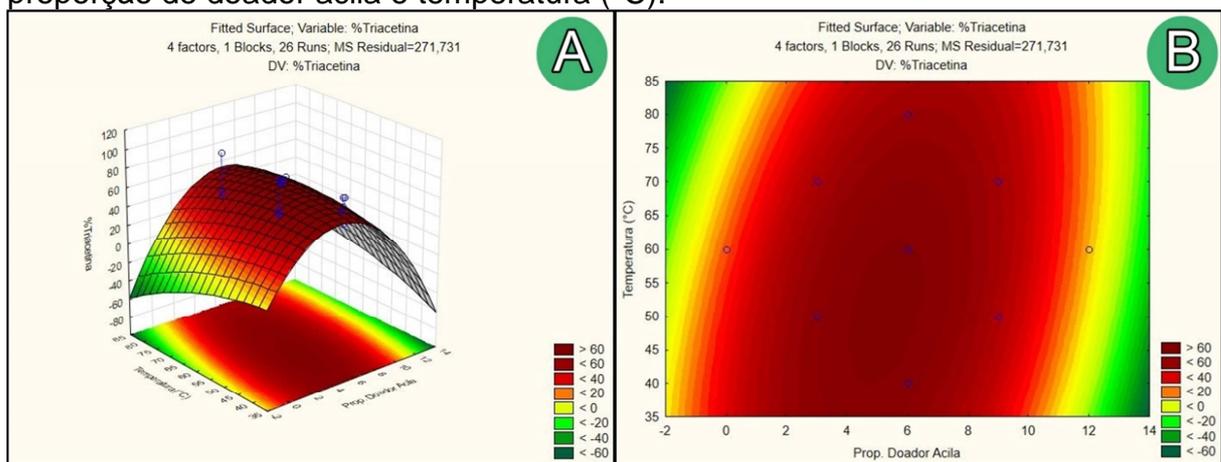
Figura 25 - Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação Proporção de Doador Acila e Peso de Catalisador



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 25, os gráficos de superfície de resposta (25A) e contorno (25B), demonstram a influência da proporção de doador acila e peso de catalisador sobre o rendimento da reação. Observa-se que rendimentos acima de 60% ocorrem com peso de catalisador de 0,3g, 0,5g e 0,7g. Já em relação a proporção de doador acila, é necessário utilizar proporções que estejam entre 3:1 e 9:1.

Figura 26 - Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação proporção de doador acila e temperatura (°C).

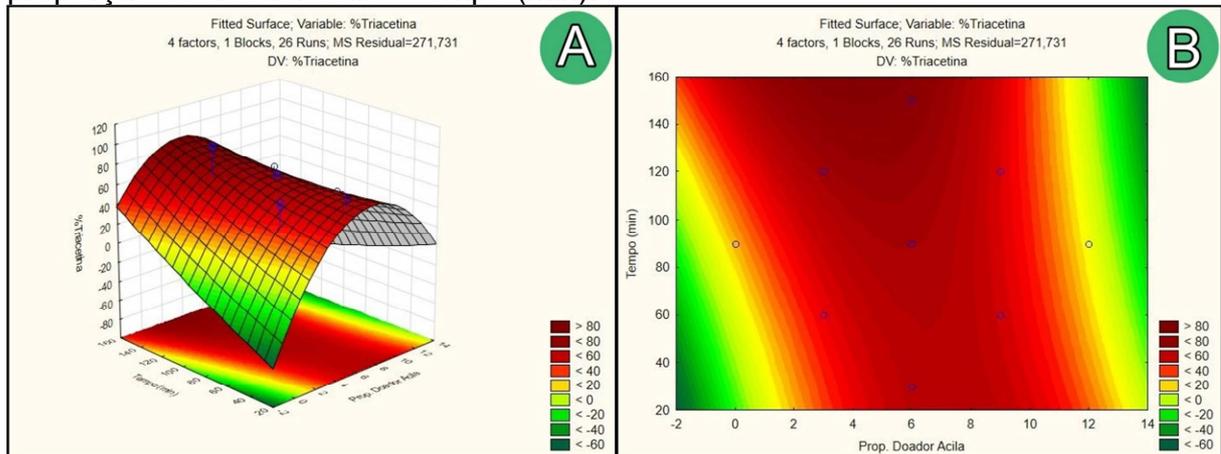


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 26, os gráficos de superfície de resposta (26A) e contorno (26B), demonstram a influência da proporção de doador acila e temperatura sobre o rendimento da reação. Observa-se que o rendimento reacional é pouco influenciado

pela temperatura, sendo mais adequado temperaturas mais moderadas (~60°C). Quanto a proporção de doador acila, para rendimentos acima de 60%, é necessário que estejam entre 3:1 e 9:1.

Figura 27 - Gráficos A – superfície de resposta e B – contorno para a relação proporção de doador acila e tempo (min).

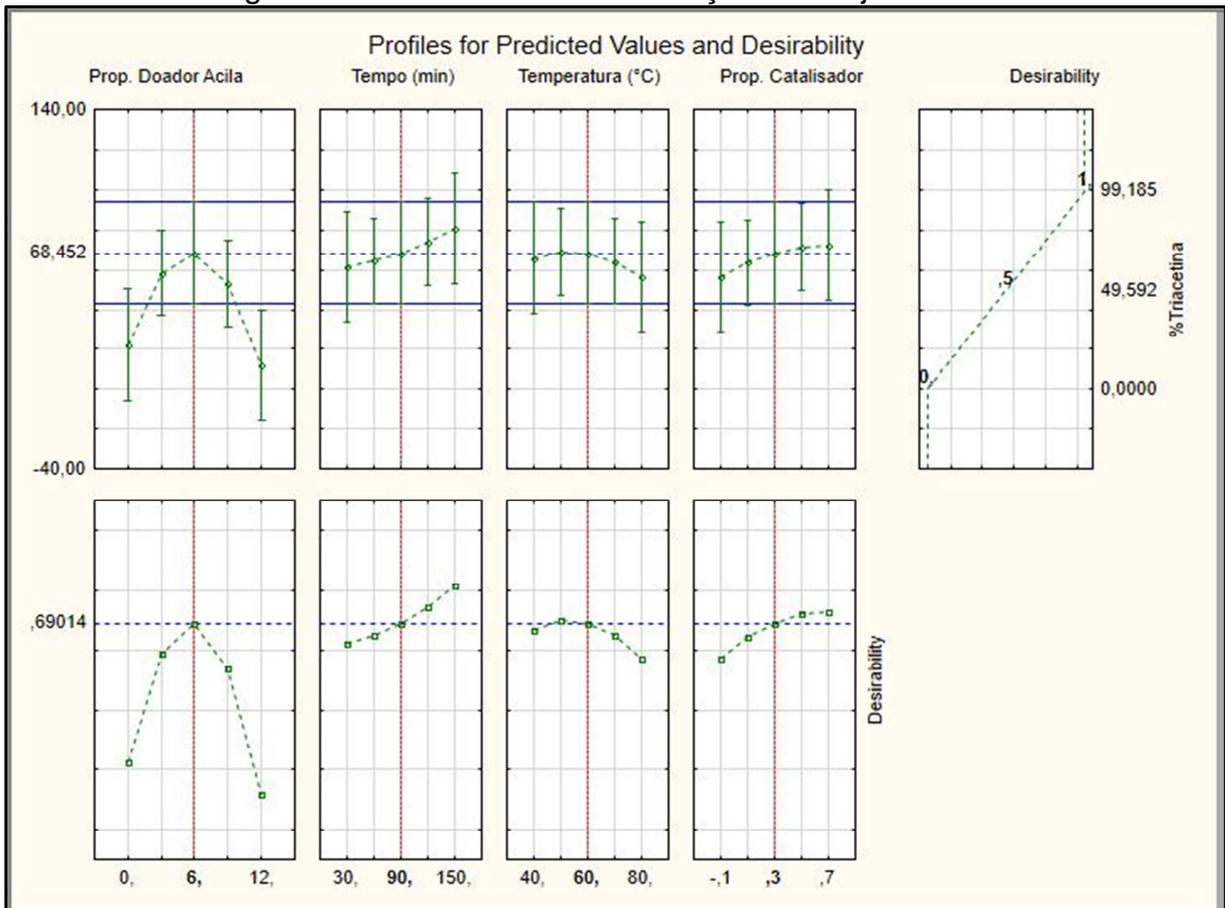


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 27, os gráficos de superfície de resposta (27A) e contorno (27B), demonstram a influência da proporção de doador acila e tempo sobre o rendimento da reação. Observa-se que a reação progredindo para tempos superiores 140 min, o rendimento reacional tende a melhorar, porém este intervalo de tempo aumenta significativamente o tempo podendo torná-lo inviável. Em relação à proporção de doador acila, é necessário utilizar proporções que estejam entre 3:1 e 9:1 para que haja um melhor rendimento na conversão da triacetina. Essa interação repercutiu em rendimentos acima de 60%.

O último gráfico analisado foi o de desejabilidade (Figura 28), no qual foi possível visualizar quais os parâmetros otimizados para a produção da triacetina. Yatish e colaboradores (2018) afirmam que a aplicação desse tipo de avaliação em estudos laboratoriais leva a resultados mais confiáveis e direcionados. Os dados expostos nesse gráfico apresentam claramente quais os valores dos fatores que resultam em maior rendimento reacional.

Figura 28 - Parâmetros de otimização e desejabilidade.



Fonte: Autor (2019).

De acordo com os dados do gráfico de desejabilidade, observa-se que, dentre as proporções avaliadas nesta pesquisa, os valores ótimos foram: proporção de doador acila 6:1, tempo de 150 minutos, temperatura 50°C e peso de catalisador 0,7g. Nos gráficos da base da Figura 28, observa-se também o valor 0,69014 no eixo vertical, que representa o fator de desejabilidade global. Este pode ser utilizado para informar se o planejamento experimental é confiável. Candiotti e colaboradores (2014) relatam que quanto mais próximo da unidade for esse valor, mais desejável será o planejamento experimental aplicado, sendo valores acima de 0,60000 ainda considerados aceitáveis.

4.2.2 Método empírico (piloto) de fabricação de acetilado de glicerina

A reação piloto de fabricação de acetilado de glicerina, com melhor resultado medido, de forma indireta através do controle de viscosidade da emulsão asfáltica, foi a batelada com proporção de doador de acila 5:1, tempo de 240 minutos, temperatura 70°C, sem uso do catalisador diatomita, e com 0,2% m/m de ácido

polifosfórico concentrado, adicionado gradativamente, pois o mesmo aumenta a temperatura reacional. Em seguida, o produto foi aquecido para evaporação do ácido acético formado durante a reação, por cerca de 4h. O ácido acético pode ser condensado e reaproveitado.

Há uma diferença entre os resultados obtidos pelo planejamento experimental onde a reação usou glicerol P.A bidestilado e o pelo método piloto que usou glicerina industrial oriunda do biodiesel. A mudança de escala e a pretensão de transformar o processo de fabricação de laboratório ótimo em processo de escala industrial, buscando um processo mais simples, ou seja com menos reagentes, e de menor custo, com menor necessidade de equipamentos industriais e menor números de operações unitárias, resultando em menor consumo de energia, são as justificativas da disparidade entre os métodos.

Aplicando as condições reacionais do planejamento experimental, utilizando cerca de 1 g de glicerol bidestilado mudando para 1.000 g de glicerina industrial na reação de acetilação em escala piloto, observou-se dificuldade de se homogeneizar o catalisador diatomita, um pó branco finamente dividido e o reagente líquido anidrido acético. A partir dessa dificuldade e entendendo que a retirada da diatomita do processo, se reverteria em redução de custos financeiros, decidiu-se por testar a reação também sem a presença do catalisador, esperando-se um aumento do tempo de reação e da temperatura necessária, devido ao aumento da energia de ativação para reação ocorrer sem o catalisador.

Em 2019 foi feito um orçamento do custo da diatomita, sendo encontrado R\$ 75,90/kg, valor que inviabilizaria a reação industrial, pois aditivos controladores de viscosidade comerciais tem valor abaixo de R\$ 10,00/kg.

A partir desse método piloto passou-se a utilizar a glicerina industrial oriunda diretamente do processo de fabricação do biodiesel, comumente conhecida como glicerina loira, com teor de glicerina acima de 80%, porém acompanhada de alguns contaminantes tais como água, ésteres e até alguns sabões. Entretanto o custo industrial na ordem de R\$ 0,60/kg.

Outro reagente reduzido no processo foi o anidrido acético. A proporção ótima foi de 6:1 quando estudada em laboratório, entretanto, bons resultados foram

obtidos no teste piloto quando usados 5:1, redução de cerca de 17% em massa. Considerando que a concentração média do glicerol industrial é de 80% m/m, a relação teórica de glicerol contido dentro da glicerina industrial seria de 6,25:1, confirmando os melhores resultados obtidos laboratório.

O custo do anidrido industrial em 2019 foi de R\$ 2,20/kg. Outro fator que solicita a redução do anidrido acético reacional é a quantidade de ácido acético que se forma durante a reação de acetilação, um subproduto que deve ser removido por condensação, podendo também ser reutilizado. Esta etapa aumenta o número de operações unitárias e conduz a mais consumo de energia para o resfriamento.

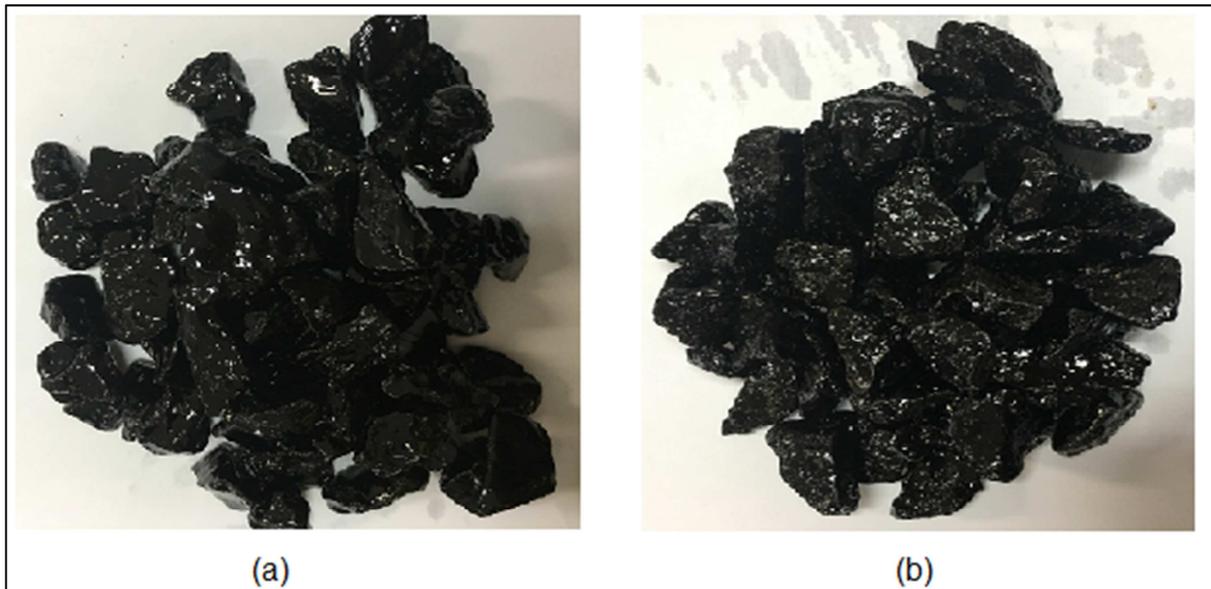
4.3 Utilização da glicerina industrial como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida

4.3.1 Teste qualitativo de fabricação de emulsão utilizando glicerina industrial

Na produção da emulsão padrão sem a utilização de aditivo regulador de viscosidade, obteve-se uma viscosidade saybolt-furol de 685 s. Com a utilização de 1% m/m de glicerina na segunda fabricação, pôde-se observar que houve um aumento na viscosidade da emulsão resultante em relação a padrão, sem um aditivo. A viscosidade foi tão elevada a ponto de impossibilitar a execução do teste de viscosidade. Porém, constatou-se que é possível a utilização da glicerina na emulsificação e que a mesma tem propriedades físico-químicas capazes de agir como aditivo regulador de viscosidade em emulsões asfálticas.

Foi feito um teste de controle de qualidade em emulsão asfáltica catiônica para a determinação da resistência à água (adesividade) sobre agregados graúdos NBR 14249:2007, com o objetivo de verificar a interferência dessa propriedade entre a emulsão e o agregado pétreo. O resultado não foi satisfatório.

Figura 29 – Adesividade da brita com emulsão sem glicerina (a) e com 1% m/m glicerina (b)



Fonte: Autor (2019).

Na figura 29, observa-se a adesividade da emulsão asfáltica à brita pétreia em dois momentos, (a) emulsão fabricada sem glicerina e (b) emulsão fabricada com glicerina. O ensaio de adesividade demonstra o quanto de resistência há no envolvimento da brita pelo asfalto quando submetido às intempéries como a água. O resultado do ensaio foi medido visualmente. Depois que a brita envolvida pelo asfalto é submetida à imersão em água fervente por 3 minutos, então pode-se observar na foto (a) um completo recobrimento do agregado pelo asfalto e na foto (b) falhas de recobrimento do agregado pelo asfalto. Isso evidencia que a adesividade de (b) não foi satisfatória.

4.3.2 Teste quantitativo de fabricação de emulsão utilizando glicerina industrial

Fez-se bateladas para preparação das emulsões, mantendo-se a formulação padrão e o resíduo seco que é a massa de asfalto puro existente dentro da emulsão asfáltica expressa em percentual massa/massa, dentro de um intervalo controlado e aumentando-se gradativamente a adição de glicerol. Observou-se uma elevação gradativa da viscosidade da emulsão até uma proporção de glicerina industrial de 0,06%*m/m*. A partir deste valor a viscosidade atingiu o limite de quantificação superior, não sendo possível a medição da mesma devido a emulsão estar altamente viscosa (Tabela 8).

Tabela 8 – Teste de fabricação de emulsão com glicerina industrial

Bateladas	Resíduo seco (%m/m), 67% mín, ABNT14376	Viscosidade(s), 100-400, ABNT14491	% Glicerina, m/m
1	66,80%	70	0,00%
2	68,70%	152	0,00%
15	67,10%	29	0,00%
3	67,40%	83	0,03%
16	67,00%	60	0,03%
5	68,50%	134	0,06%
14	67,05%	208	0,06%
17	67,00%	178	0,06%
9	69,70%	>LQ	0,07%
11	65,20%	47	0,07%
12	65,70%	47	0,07%
8	69,90%	>LQ	0,09%
18	67,20%	290	0,09%
7	70,00%	>LQ	0,10%
10	65,60%	>LQ	0,10%
13	65,40%	>LQ	0,10%
4	67,00%	>LQ	0,15%
6	69,90%	>LQ	0,15%

Fonte: Autor (2019).

A Tabela 8 mostra a tendência de aumento da viscosidade da emulsão asfáltica à medida em que se aumenta a quantidade da glicerina na fabricação. O resíduo seco, que é o percentual mássico de asfalto na emulsão, tem relação direta na viscosidade da mesma, pois emulsões com maiores resíduos tendem a ter maiores viscosidades. A exemplo observa-se a batelada 15 com resíduo de 67,10% e viscosidade de 29 e a batelada 4 com resíduo praticamente idêntico de 67,00% e viscosidade maior que o limite de quantificação. Isso mostra a tendência de aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de glicerina.

O mecanismo de interação asfalto/glicerina/água emulsificante é pouco comentado na literatura pesquisada. São observados alguns indícios que podem servir de base para formação de uma teoria acerca dessa interação.

Monoglicerídeos são surfactantes não iônicos, amplamente usados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. São basicamente monoésteres formados por ácidos graxos e glicerol. Normalmente são sintetizados via glicerólise de triglicerídeos com catalisadores inorgânicos (Ca(OH)_2 , NaOH) a $220\text{-}250^\circ\text{C}$. Monoésteres de glicerol podem ser preparados pela esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos bem como pela sua esterificação ou transesterificação com seus ésteres metílicos. Eles podem ser usados como emulsificantes na indústria alimentícia, cosmética e também farmacêutica (FREITAS e colaboradores, 2008).

Como a molécula de glicerol apresenta uma parte polar pelas hidroxilas disponíveis e uma parte apolar pela cadeia carbônica, pode-se supor que esteja havendo um aumento da emulsificação entre o asfalto e a água, aumentando a estabilidade da emulsão já que o tamanho de partícula também é influenciado pela concentração de emulsificantes. O asfalto conforme descrito no parágrafo 5 do item 2.1.1.1 tem moléculas polarizáveis (resinas e asfaltenos) que podem estar interagindo com o glicerol.

A área interfacial entre as fases líquidas é muito aumentada em uma emulsão. Um litro de emulsão betuminosa pode ter uma área de interface de 5000m^2 . É preciso energia para criar essa interface, mas essa pode ser reduzida pela adsorção de emulsificantes. A escolha do emulsificante e sua concentração afeta o tamanho das partículas.

Depois que as gotículas são formadas, elas devem ser estabilizadas contra coalescência que pode ocorrer quando as gotículas ficam muito próximas e podem deformar-se. Emulsificante adsorvido na superfície das gotículas fornece uma barreira de energia de repulsão estérica que ajuda a impedir uma maior aproximação. Mesmo que essa barreira de energia seja superada e as gotículas floculem, o filme de emulsificante na superfície ainda inibe coalescência. Efeitos da tensão superficial que surgem da presença do emulsificante significa que uma barreira energética precisa ser superada para que gotículas esféricas se deformem e

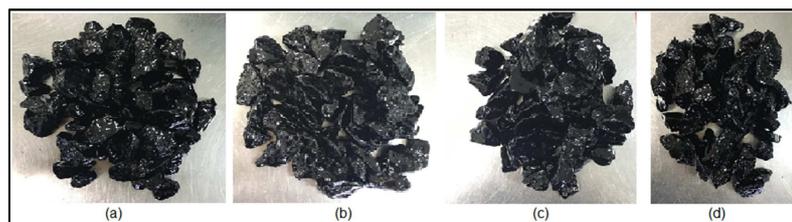
se unam (AKZO NOBEL, 2015).

Acredita-se que a glicerina possa estar atuando como um emulsificante não-iônico livre, equilibrando cargas positivas e negativas do asfalto e da água e aumentando a disponibilidade entre a área interfacial das fases, estabilizando a emulsão e mantendo-a livre da coalescência.

Assim, infere-se que como ocorre na interação do emulsificante iônico (catiônico) a base de diamina, onde a emulsão age na interação asfalto/água, também há uma interação da água/asfalto através da presença do glicerol como emulsificante natural.

Testada nas EAP fabricada com glicerina industrial, a adesividade conforme NBR 14249:2007, com o objetivo de verificar a interferência dessa propriedade entre a emulsão e o agregado pétreo quando durante a fabricação. Todos os resultados foram satisfatórios, pois conforme a Figura 30, a avaliação visual do teste, demonstra que o asfalto continua envelopando bem a brita, mesmo depois do teste de adesividade. A brita envolvida com emulsão é mergulhada em água fervente por três minutos. O teste admite que o resultado é satisfatório quando se mantém cerca de 90% de recobrimento ou envelopamento do asfalto na brita, após o teste.

Figura 30 – Adesividade do agregado pétreo com emulsão fabricada com glicerina. (a) sem glicerina, (b) glicerina 0,03%, (c) glicerina 0,06%, (d) glicerina 0,09%



Fonte: Autor.

4.4 Utilização do acetilado de glicerina como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida

Fez-se bateladas para preparação de emulsão asfáltica em moinho piloto, com acetilado, seguindo os mesmos parâmetros do processo de fabricação, descritos no item 3 e 3.2.1, mantendo-se a formulação padrão e o resíduo seco dentro de um

intervalo controlado. Porém observou-se uma elevação abrupta da viscosidade da emulsão quando se utilizou a mesma proporção de 0,06 % m/m (ver tabela 8), que foi considerada ótima quando do experimento com glicerina industrial, então fez-se a redução gradativa a cada batelada até a concentração de 0,01 %m/m em acetilado, buscando alcançar uma viscosidade abaixo de 400 segundos. (Tabela 9).

Tabela 9 - Teste de fabricação de emulsão asfáltica adicionando acetilado de glicerina no asfalto.

Batelada	Resíduo (%m/m), 67% mín, ABNT14376	Viscosidade(s), 100s-400s, ABNT14491	% Acetilado de glicerina, m/m
1	66,95%	150	0,00%
2	67,30%	>LQ	0,10%
3	67,20%	>LQ	0,10%
4	67,60%	>LQ	0,04%
5	67,10%	395	0,01%
6	65,30%	106	0,01%
7	66,62%	151	0,00%
8	67,59%	368	0,02%
9	67,30%	>LQ	0,02%
10	66,90%	307	0,01%

Fonte: Autor (2019).

Tabela 10 - Ensaio de Penetração e Ponto de Amolecimento (P.A.) em EAP

Ensaio	EAP		RR-2C			
	% Acetilado m/m	Parâmetro/UM	0,00%	0,03%	0,06%	0,09%
	Norma		RESULTADOS			
Penetração	DNIT 155/2010	4,0 - 15,0 mm	7,6	7,4	7,4	6,4
P.A.	DNIT 131/2010	- °C	47	48	48	48

Fonte: Autor (2019).

Observou-se na Tabela 10 que a penetração diminuiu, porém permaneceu dentro do parâmetro e o ponto de amolecimento manteve-se estável.

A penetração é usada pra classificar o tipo de asfalto. A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha padrão penetra verticalmente na amostra de asfalto sob condições prefixadas de carga (100g), tempo (5 segundos) e temperatura (25°C). A consistência ou viscosidade do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração da agulha.

Já o ponto de amolecimento descreve o modo pelo qual deve ser determinado o Ponto de Amolecimento dos materiais asfálticos na faixa de 30°C a 157°C, utilizando a aparelhagem Anel e Bola. O ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento.

Pelos resultados apresentados na tabela 10 observamos que o acetilado de glicerina altera a penetração do asfalto oriundo da emulsão, porém o mantém dentro dos parâmetros exigidos.

Também foram feitos alguns testes de compatibilidade em outras emulsões asfálticas e asfaltos modificados por polímero pra avaliar o potencial do glicerol e do acetilado de glicerina em produtos asfálticos.

Tabela 11 - Asfalto modificado por polímero fabricado sem acetilado e com acetilado para comparação das características físico-químicas

Ensaio	AMP 55/75-E			%m/m Acetilado	
	Norma	Parâmetro/UM	unid	0,00%	0,40%
Penetração	DNIT 155/2010	>45	mm	62	55
P.A.	DNIT 131/2010	>55	°C	62	56
R.Elástica	ABNT15086	>75	%	88	79
Viscosidade Brookfield	NBR 15184	<3000, 135°C	cP	1753	993
Viscosidade Brookfield	NBR 15184	<2000, 150°C	cP	743	458
Viscosidade Brookfield	NBR 15184	<1000, 177°C	cP	229	152

Fonte: Autor (2019).

Observou-se uma redução nos primeiros três parâmetros de qualidade da Tabela 11 do asfalto modificado por polímero, porém houve uma diminuição da viscosidade dinâmica brookfield, o que demonstra potencial pra redução da viscosidade nesse produto.

Tabela 12 – Testes em outras emulsões asfálticas

Emulsão	Especificação	%m/m Triacetina	Resultado
EAI	ANP 36 / 2012	15%	rompida
RM1C	ANP 36 / 2012	9%	rompida

Fonte: Autor (2019).

Nessas emulsões da Tabela 12 observou-se incompatibilidade da glicerina acetilada, pois não se conseguiu fabricar uma emulsão estável que pudesse ser analisada em seus parâmetros de qualidade. A emulsão rompeu durante sua produção, ou seja não conseguiu emulsificar.

Para concluirmos essa etapa, fabricamos emulsões afim de comparar diretamente as características e principalmente a viscosidade. A Tabela 13 mostra 4 emulsões, a primeira sem aditivo, a segunda com aditivo comercial e a terceira e quarta com glicerina e com acetilado da glicerina.

Tentou-se deixar os resíduos asfálticos os mais próximos possíveis pra que diminuir a influência dele na viscosidade de cada emulsão.

Observou-se um aumento da viscosidade desde a emulsão 1 sem aditivo até a emulsão 4 com acetilado da glicerina.

De forma geral, os parâmetros das emulsões fabricadas se mantiveram dentro dos limites aceitáveis. Entretanto algumas observações são bastante valiosas, como por exemplo, a desemulsibilidade da emulsão 4 com acetilado diminuiu de 76% para 63%, um indício de que a emulsão tornou-se mais estável, pois a desemulsibilidade indica o quanto as ligações entre asfalto e água promovidas pelos emulsificantes, suportam quimicamente e fisicamente antes de romperem e se desfazerem.

Outro parâmetro que mudou significativamente foi a penetração do asfalto, mostrando pelo ensaio, que o acetilado altera a viscosidade do asfalto puro, daí percebemos porque a emulsão também alterou sua viscosidade, só que para cima, pois fabricações com asfaltos mais fluidos tendem a resultar em emulsões mais viscosas.

Tabela 13 - Caracterização de Qualidade de quatro emulsões asfálticas RR2C

ADITIVO 0,03% m/m			1 - SEM ADITIVO	2 - ADITIVO COMERCIAL	3 - GLICERINA	4 - ACETILADO DA GLICERINA
Resíduo(%m/m)	>67,00%	ABNT14376	67,10%	67,20%	67,00%	67,00%
Viscosidade(s)	100-400	ABNT14491	35	102	155	176
Sedimentação(%m/m)	<5,00%	ABNT14606	0,40%	0,30%	0,60%	0,30%
Peneiração(0,84mm)(% mm)	<0,1%	ABNT14393	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Desemulsibilidade(%mm)	>50%	ABNT14721	76%	74%	77%	63%
Adesividade	sat/nãosat	NBR14249:0 7	sat	sat	sat	sat
Penetração(mm)	4,0 - 15,0	DNIT155/20 10	6,0	5,9	5,1	4,8
P.A.(°C)	-	DNIT131/20 10	48	50	62	50
Viscosidade Brookfield	<3000,135° C	NBR 15184	375	403	452	398
Viscosidade Brookfield	<2000,150° C	NBR 15184	186	197	215	197
Viscosidade Brookfield	<1000,177° C	NBR 15184	68	72	77	71

Fonte: Autor (2019).

5 CONCLUSÃO

Os resultados de fabricação e análise qualitativa e quantitativa mostraram que o glicerol pode ser utilizado na produção de emulsões asfálticas como aditivo regulador de viscosidade, com ação de aumentá-la, sem interferir consideravelmente nas demais propriedades de aplicação da emulsão, substituindo aditivos comerciais utilizados com esse objetivo.

É possível utilizar glicerina industrial como agente controlador de viscosidade em emulsões asfálticas tipo ruptura rápida sem que haja alterações que saiam dos parâmetros de controle de qualidade das mesmas. A glicerina é renovável e observou-se um potencial alto pra substituir controladores de viscosidade comerciais que utilizam matérias primas não renováveis.

O método de otimização empregado para acetilação do glicerol foi bem-sucedido, pois obteve o produto final desejado, o acetilado da glicerina com triacetina em altos rendimentos, próximos a 100%. Entretanto, essas condições não foram reprodutíveis em escala industrial, mas serviram de base para o desenvolvimento do processo de fabricação do acetilado em escala piloto.

A aplicação do processo de fabricação do acetilado da glicerina em escala piloto, orientado por resultados de viscosidade na emulsão, simplificou o processo de fabricação, retirando a diatomita como catalisador da reação, porém obtendo-se um produto com ação desejada nas emulsões. Isso simplificou a reação, eliminando operações unitárias como misturação, filtração e centrifugação para recuperação do catalisador diatomita. Foi de fundamental importância para diminuir o custo benefício da fabricação e possibilitar interesse da indústria pelo produto no âmbito comercial. A redução do anidrido acético para 5:1 também reduziu a quantidade de reagente em cerca de 17% e alcançou-se resultados bons no controle de viscosidade da emulsão. A redução da quantidade de reagente diminuiu a quantidade de ácido acético formado, conseqüentemente a quantidade de energia necessária para condensar o subproduto, diminuindo o custo geral da reação.

A aplicação do acetilado da glicerina no controle de viscosidade de emulsões asfálticas tipo ruptura rápida, tem resultados satisfatórios. Foi possível utilizar o acetilado da glicerina industrial como agente controlador de viscosidade em emulsões asfálticas tipo ruptura rápida sem que haja alterações significativas dos parâmetros de controle de qualidade das mesmas. A vantagem sobre a glicerina é a quantidade cerca de seis vezes menor. Também observou-se que houve melhora na estabilidade da emulsão, evidenciados pelos resultados de desemulsibilidade.

O produto gerado pela reação de acetilação da glicerina teve seu uso comprovado pelo estudo acima e gerou um pedido de patente do processo de reação. O objetivo é transformá-lo num produto comercial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDA (Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto). **Manual Básico de Emulsões Asfálticas: soluções para pavimentar sua cidade**. Rio de Janeiro. 2001.

ABNT NBR 6576/2007, Data de Publicação 02/04/2007 Título: Materiais asfálticos - Determinação da penetração Comitê: ABNT/ONS-034 Petróleo, Organismo: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AEMA (Asphalt Emulsion Manufactures Association). **A basic asphalt emulsion manual**. Manual series N° 19, third edition. Annapolis, Maryland, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP, RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 13.11.2012 - DOU 14.11.2012 EMULSAO ASFALTICA CONVENCIONAL E MODIFICADA.

AL-SABAGH, A. M.; EL-AWAMRI, A. A.; ABDU, M. I.; HUSSIEN, H. A.; FATAH, H. M. A. E.; RASMY, W. E. **Egyptian diatomite as high fluid loss squeeze slurry in sealing fractures and high permeable formation**. Egyptian Journal of Petroleum. V. 25, p. 409-421. 2016.

AMARAL, S. C. **Estudo de misturas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60)**, Dissertação de Mestrado. 2000.

ANP, 2016 ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> . Acesso em: 15/05/2019.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2012. Brasília: ANP, 2013^a. ISSN 1983-5884.

ARAÚJO, FERNANDO. **ADITIVO POLIMÉRICO DERIVADO DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.**

Programa de Pós-Graduação em Biomassas. Minas Gerais, 2016.

ASPHALT HANDBOOK. **Asphalt Institute Building**, University of Maryland. 1947.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALBO, J T, Pavimentação asfáltica, - São Paulo: Oficina de Textos, 2007

BERNUCCI, Liedi; MOTTA, Laura; CERATTI, Jorge; SOARES, Jorge. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. 4ª Reimpressão. Rio de Janeiro: ABEDA. 2008.

BRADY JE. **General chemistry principles and structure**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc; 1990.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional 2018**. Disponível em <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>> Acesso em 20/04/2019.

BRISSON, D.; VOHL, M.; PIERRE, J.; HUDSON, T.; GAUDET, D. **Glicerol: uma variável negligenciada no processo metabólico?** *BioEssays*, 23, 534-542. 2001.

BAUMGARDNER, G., 2006, Asphalt Emulsion Manufacturing Today and Tomorrow. Transportation Research Circular. Number E-C102. Asphalt Emulsion Technology. TRB. Pp 16-25, Washington, DC. August.

CANDIOTI, Luciana; ZAN, Maía; CÁMARA, María; GOICOECHEA, Héctor. **Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development.** Santa fé: Talanta, 124, 123-138. 2014.

CUNICO, M. W. M. *et al.* **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.** *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, 2008.

CHEN, L.; YOUNG, S. Z.; GHONIEM, A. F. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. **Progress in Energy and Combustion Science.** V. 38, o. 156-214. 2012.

CHEN, Y.; LIU, K. Preparation of granulated N-doped TiO₂/diatomite composite and its applications of visible light degradation and disinfection. **Powder Technology.** V. 303, p. 176-19, 2016.

CHOI, W. J. **Glycerol-based biorefinery for fuels and chemicals.** *Recent Patents on Biotechnology* 2008;2(3):173–80. 2008.

CHUNG YH, Rico DE, Martinez CM, Cassidy TW, Noirot N, Ames A, *et al.* **Effects of feeding dry glycerin to early postpartum Holstein dairy cows on lactational performance and metabolic profiles.** *Journal of Dairy Science*, 90:5682–91. 2007.

CLERMAN, D.S. **Estudo Laboratorial de Misturas Asfálticas a Frio Produzidas com Incorporação de Borracha de Pneus.** Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004.

CONSIGLIERI , V. O., SLIDES DE AULA EMULSÕES, Profa. Dra. Vladi Olga Consiglieri, Disciplina de Farmacotécnica – FBF 341, 2006.

COSTA, R. **Glicerina: o tamanho do problema**. Biodiesel. Paraná, v.1, n.3. 16-20. 2008.

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.P.; SUTTERLIN, W.R.; SUPPES, G.J. **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol**. Applied Catalysis A: General, v. 281, n. 1, p. 225-231, 2005.

DALTIN, D. (2012). Emulsionantes: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher.

Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Sumário Mineral de 2016**. Brasília. V. 36. 131 p. ISSN 0101 2053. 2016

RABINOVICH-GUILATT, L., COUVREUR, P., LAMBERT, G., GOLDSTEIN, D., BENITA, S., & DUBERNET, C. (2004). Extensive surface studies help to analyse zeta potential data: the case of cationic emulsions. Chemistry and Physics of Lipids, 131(1), 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2004.04.003>. PMID:15210360.

FELIZARDO, P. M.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. C.; CORREIA, M. J. **Produção de biodiesel a partir de óleos fritos usados**. Lisboa: Relatório de estágio. 2003.

FERREIRA, M. O. *et al.* **Glycerol as additive for fuels – A review**. *Latin American applied research*, vol.44, n.1, p. 47-56. 2014.

FLOWER, R. J. **Diatom Methods Diatomites: Their Formation, Distribution, and Users Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**. Encyclopedia of Quaternary Science. Second Edition. P. 501-506. 2013.

FRANZOL, A.; REZENDE, M. C.; **Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico**. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1669>. 2015.

FREEDMAN, B.; KWOLEK, W. F.; PRYDE, E. H. **Quantitation in the analysis of transesterified vegetable-oils by capillary gas-chromatography**. Journal of the American Oil Chemists Society. 1608 Broadmoor Drive, Champaign, IL 61821-0489: American Oil Chemists Soc. p. 663-663. 1985.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, H. F. Monoglicéridos: produção por via enzimática e algumas aplicações. Química Nova, vol. 31, No. 6, 1514-1521, 2008. alimentícia, cosmética e também farmacêutica..

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação [Mestre em Química na Área de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

GERIS, R. *et al.* **Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química Nova, v. 30. 2007.

HUNTER, R.N. Asphalts in road Construction. London: Thomas Telford Ed., 2000.

HU W, LOWRY B, VARMA A. Catalytic Oxidation of glycerol to dihydrox-yacetone. West Lafayette,USA: PurdueUniversity.

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. **Informações básicas sobre materiais asfálticos**. Comissão de asfalto. 68p. 1994.

JABBOUR, K.; HASSAN, N. E.; DAVIDSON, A.; MASSIANI, P.; CASALE, S. **Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane**. Chemical Engineering Journal. V. 264, p. 351-358. 2015.

JAMES, A. **Overview of Asphalt Emulsion**. Akzo Nobel Surface Chemistry, LLC. Transportation Research Circular E-C 102: Asphalt Emulsion Technology.2006.

JOHN H. PERRY, Chemical Engineer, E. I, du Pont de Nemours and Co., Editor. Third edition. McGraw-Hill Book Co., New York, 1950. xv + 1942 pp. 19 X 26 cm.

Textbook edition.

KIRK-OTHMER, E. T. "**Glicerol**", **Enciclopédia de tecnologia química**. Sociedade Americana de Química, 5.ed., Nova York: John Wiley. 2007.

LEITE, L. F. M. "**Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo Básico – Ligantes Asfálticos**". Rio de Janeiro. 2003.

LEITE, L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. 1999. 266 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

LIEDI BARIANI BERNUCCI... [et al.]. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros /** – Rio de Janeiro: PET ROBRAS: ABED A, 2006. 504 f.:il.

LIMA, C. K. M. **Obtenção de emulsões asfálticas modificadas utilizando resíduos industriais**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2012.

LIRA JÚNIOR, Paulo. **Levantamento de aplicações da diatomita como suporte catalítico**. Rio Grande do Norte: Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Natal, 2016.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. "**Glicerol**", *manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversi-ficação, matérias-primas, derivados do solo, outros derivados, resíduos, energia*. Brasília: ABIPTI, Brasil, 5 .4, 393-397. 1999.

MELERO, Juan; GRIEKEN. Rafael; MORALES, Gabriel; PANIAGUA, Marta. **Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel**. Madrid: Energy & Fuels, 21, 1782 –1791. 2007.

MENDES; D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 01-09, 2012.

MIGLIETTA, P. P.; GIOVE, S.; TOMA, P. **An optimization framework for supporting decision making in biodiesel feedstock imports: Water footprint vs. import costs**. Ecological Indicators, v. 85, p. 1231–1238, 1 Fev. 2018.

MILLI, B.B.; GRIPA, D.C.; SIMONELLI, G. **Aplicações alternativas da glicerina oriunda no biodiesel**. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7,N.12. 2011.

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M. ; BANAKAR, A. **Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 27, p. 54–61, 1 Nov. 2015.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. **Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química**. Revista Virtual de Química, v. 9, p. 135. 2017.

MOTA, CLAUDIO JA; SILVA, Carolina XA da; GONÇALVES, Valter LC. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648. 2009.

Norma ABNT NBR 14491 de 04/2007. **Emulsões Asfálticas – Determinação da Viscosidade Saybolt Furol**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ODA, S. **Notas de aula materiais betuminosos**. Departamento de Engenharia Civil. Grupo de Engenharia de transporte- Universidade Estadual de Maringá. 2003.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por que otimização multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. **Employment of factorial design for optimization of pirolisys and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS.** Química Nova. v. 25, n. 2, p.246-253. 2002.

PERRY RH, GREEN DW, MALONEY JOH. **Perry's chemical engineers' handbook.** 7th ed. USA: McGraw-Hill. 1997.

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

REN21 – Renewables Energy Policy Network for the 21st Century. Global Status Report, 2014.

RIBEIRO, F. **Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel.** Cuiabá: Mato Grosso, 2009. Dissertação em Mestre em Física Ambiental. Universidade Federal de Mato Grosso. 2009.

SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; HASHEMIZADEH, I.; ABDULLAH, A. Z. **Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 73, p. 135–143, 1 Nov. 2013.

SANTANA, H. **Manual de pré-misturados a frio.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo/Comissão de Asfalto, 2ª Reimpressão. 1993.

SASAKI, H.; SASAKI, Y.; SAITO-KATO, M.; NARUSE, H.; ISHIHARA, Y. **Stratigraphic variations in lacustrine sediment gravity-flow deposits intercalated in varved diatomite: An example from the Hiruzenbrana Formation,**

OKAYAMA PREFECTURE, Southwest Japan. *Quaternary International*. v. 397, p. 208-222. 2016.

SHELL. **The shell bitumen handbook**. 5. ed. Cambridge. 2003.

SILVA, L. N.; GONÇALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. **Acetylation of glycerol with acetic anhydride**. *Catalysis Communications*, 11, 1036. 2010.

Solvay. Applications of epichlorohydrin. Belgium; 2002.

SOUZA, G. P., FILGUEIRA, M., ROSENTHAL, R., HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural (Characterization of natural diatomaceous composite material). *Revista Cerâmica*. v. 49, p. 40-43 2003.

TAHARA, Sayuri; ROZENFELD, Henrique. **Planejamento de Experimentos (DOE)**. Portal de Conhecimentos: Instituto de Gestão de Desenvolvimento de Produtos. Publicado em 2008, atualizado em 2014. Disponível em: <http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE> Acesso em: 13/07/19.

TORRES, Júlia Cristina de Lima. **Obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas com argilas e nanoargilas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

TRINH, H.; YUSUP, S.; UEMURA, Y. **Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil**. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 51–57. 2018.

TSUKUDA E, SATO S, TAKAHASHI R, SODESAWA T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropolyacids. *Catal Commun* 2007;8:1349–53.

U.S. Geological Survey, 2019, Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, 200 p. ISBN 978-1-4113-4283-5. Disponível em: <https://prd-wret.s3-us-west->

2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf Acesso em: 11/07/2019.

VALENGA, M. G. P.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R. **Agro-industrial waste and Moringa oleifera leaves as antioxidants for biodiesel.** *Industrial Crops and Products*, v. 128, p. 331–337, 1 Fev. 2019.

VALTER, G.; PINTO, B.; SILVA, J.; MOTA, C. **Acetylation of glycerol catalyzed by diferente solid acids.** *Catalysis Today* 133-135. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. 2008.

WANG, Y.; LI, F.; FAN, L. **A comparative study on the catalytic properties of high Ni-loading Ni/SiO₂ and low Ni-loading Ni-Ce/SiO₂ for CO methanation.** *Journal of fuel Chemistry and Technology*. V. 41, p. 972-977. 2013.

WU, Jian; LI, Ming-Hua; LIN, Jin-Ping; WEI, Dong-Zhi. **Determination of dihydroxyacetone and glycerol in fermentation process by GC after n-Methylimidazole catalyzed acetylation.** *Journal of Chromatographic Science*, vol. 49. Issue 5, p. 375-378. 2011.

YATISH, K. V.; LALITHAMBA, H. S.; SURESH, R.; HARSHA HEBBAR, H. R. **Optimization of bauhinia variegata biodiesel production and its performance, combustion and emission study on diesel engine.** *Renewable Energy*, v. 122, p. 561–575. 2018.