Universidade Federal do Rio de Janeiro

PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

2013

PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Orientador:
Professor Dr. Claudio José de Araújo Mota

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Orientador:
Professor Dr. Claudio José de Araújo Mota (UFRJ, Escola de Química)

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Aprovada por:

_____

Presidente, Prof. Dr. Claudio José de Araújo Mota

_____

Profª. Drª Jussara Lopes de Miranda

_____

Dr. Robson de Souza Monteiro

_____

Profº. Dr. Eduardo Falabela Sousa-Aguiar

Rio de Janeiro
2013

FICHA CATALOGRÁFICA

O999p Ozorio, Leonardo Peçanha.

Produção de carbonato de glicerina a partir de dióxido de carbono. Modelos para predição de propriedades finais de polímeros a partir de variáveis operacionais/ Leonardo Peçanha Ozorio. – 2013.

xxxi, 413 f.: il.

Dissertação (Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientador: Claudio José de Araújo Mota

1. Carbonato de Glicerina. 2. Glicerina. 3. Dióxido de carbono. 4. Carbonatação. 5. Zeólita Y – Dissertação. I. Mota, Claudio José de Araújo. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

CDD: 546.6812

RESUMO

PRODUÇÃO DE CARBONATO DE GLICERINA A PARTIR DE DIÓXIDO DE CARBONO

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Orientador:

Professor Dr. Claudio José de Araújo Mota (UFRJ, Escola de Química)

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

O objetivo deste trabalho é sintetizar de maneira direta o carbonato de glicerina, por meio da reação entre o glicerol, coproduto da produção de biodiesel; e CO_2, gás causador do efeito estufa e produzido na queima de combustíveis fósseis, na presença de catalisadores heterogêneos. As reações foram realizadas em reator batelada, fabricante Parr®, nas condições de 180 ºC, 100 bar por 3 horas. Os catalisadores empregados no estudo foram produzidos por dois métodos. Primeiramente o método de impregnação, onde os seguintes catalisadores foram preparados: FeY, SnY, AgY, CuY, ZnY e NiY, nas propoções mássicas de 5% e 25%. E, posteriormente, pelo método de troca iônica, onde foram produzidos os catalisadores: FeY, AgY, ZnY e SnY, apenas na proporção mássica de 25%. Nas reações realizadas com zeólitas, os catalisadores que, em geral, apresentaram melhores relações entre o

rendimento e o número de mols do metal foram os produzidos por troca iônica. No entanto, o catalisador que apresentou o melhor resultado foi a zeólita impregnada com prata a 25%. Na busca por melhor entendimento dos catalisadores e do processo reacional foram realizadas caracterizações por difração de raio X, fluorescência de raio X e estrutural, onde foi possível a identificação dos prováveis compostos ativos nos catalisadores e como esses podem estar dispostos nas zeólitas. A utilização de zeólitas Y com metais abre caminho para o desenvolvimento de uma rota mais barata para o carbonato de glicerina, contribuindo também para a utilização de CO_2 oriundo de processos de queima de combustíveis fósseis.

Rio de Janeiro

2013

ABSTRACT

PRODUCTION OF GLYCERINE CARBONATE FROM CARBON DIOXIDE

LEONARDO PEÇANHA OZORIO

Adivisor:

Prof. DSc. Claudio José de Araújo Mota (UFRJ, Escola de Química)

Master's Dissertation Abstract Presented to the Chemical and Biochemical Processes Technology Program of the Chemical School of the Federal University of Rio de Janeiro, as part of the necessary prerequisites to obtain the Master's Title in Petrochemical and Biofuels Engineering.

It is the objetive of this work to directly synthetize glycerin carbonate through the reaction with glycerol, which is a co-product of biodiesel production, and CO_2; formed when fossil fuels are burned in the presence of heterogeneous catalysts and primer to the greenhouse effect. Reactions were executed in a batch reactor, from Parr®, set to 180 ºC, 100 bar, for 3 hours. The catalysts used in this study were produced using two methods. First the impregnation method, in which the following catalysts were prepared: FeY, SnY, AgY, CuY, ZnY e NiY in 5% and 25% using mass proportions, followed by the ionic exchange method, in which FeY, AgY, ZnY e SnY were only prepared in the mass proportion of 25%. In the reactions where zeolites were used, the catalysts that showed a better relation between yield and mols were produced using the ionic exchange method. However, the catalist that produced the best result was the silver impregnated zeolite. In search of a better understanding of the catalysts and reactional process, characterization using X-ray diffraction, X-ray fluorescence and structural were performed,

where possible active compounds were identified and how they can be displayed in the zeolites. Utilization of Y zeolites with metals opens a way to the development of a cheaper route to obtain glycerin carbonate, also contributing to absorb the CO_2 that comes from fossil fuels combustion processes.

Rio de Janeiro

2013

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus e a meu santo de devoção São Judas Tadeu, aos meus pais Claudio e Janete, aos meus avós Aluísio e Janet, a minha irmã Renata, a minha sobrinha Beatriz e a minha namorada Julia, meus grandes companheiros e incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, e a meu santo de confiança, São Judas Tadeu, por todas as conquistas e superações obtidas ao longo desses anos, e por ter chegado até aqui sem nunca usar artifícios sujos e imorais para alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais Claudio Ramos Ozorio e Janete Machado Peçanha Ozorio pelos incentivos, por acreditarem e investirem nos meus estudos.

Agradeço aos meus avós Aluísio Peçanha e Janet Machado, pois como pais me criaram e sempre acreditaram em mim.

Agradeço a minha irmã Renata Peçanha Ozorio Alonso e a minha sobrinha Beatriz Peçanha Ozorio Alonso Carneiro pelo apoio e presença animadora sempre que necessário.

Agradeço a minha namorada Julia Amaral Nunes Leal, pela amizade, apoio e companheirismo presente a todo instante.

Agradeço aos meus grandes amigos Tarcisio Pelissari, Rodolfo e Tatiana Lorençatto, pelo apoio e ajuda presentes por tantos anos, e por em muitos momentos acreditarem em meu potencial, mais até do que eu mesmo.

Agradeço ao meu orientador Profº Dr. Claudio José de Araújo Mota, pela confiança, credibilidade e orientação a mim conferidos.

Agradeço ao meu orientado e companheiro de pesquisa Rafael Pianzolli, pela dedicação e compromisso com o trabalho.

Agradeço ao técnico e amigo do laboratório Jair Jorge, assim como a Priscilla e ao Allan pela ajuda e descontração sempre presentes. Agradeço também aos demais amigos do laboratório por me ajudarem e por vezes orientarem.

Agradeço ao CNPQ e a PETROBRAS pelas bolsas a mim concedidas ao longo destes anos.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

PÁG.

Lista de figuras xiv
Lista de tabelas xvii
Lista de abreviaturas xix
1 – INTRODUÇÃO 1
2 - OBJETIVOS 9
2.1 – OBJETIVO GERAL 9
2.2 – OBJETIVOS ESPECIFICOS 9
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEORICA 10
3.1 – DIÓXIDO DE CARBONO 10
3.2 – GLICEROL 14
3.3 – CARBONATO DE GLICEROL 18
3.4 – ZEÓLITAS 24
3.4.1 – ZEÓLITAS Y 27
4 – MATERIAIS E MÉTODOS 29
4.1 – EQUIPAMENTOS 29
4.2 – REAGENTES 30
4.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 30
4.3.1 – SÍNTESE DO PADRÃO DE CARBONATO DE GLICERINA 30
4.3.2 – OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO 34
4.3.3 – PREPARO DOS CATALISADORES 35
4.3.3.1 – MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO 36
4.3.3.2 – MÉTODO DE TROCA IÔNICA 36
4.3.3.3 – SECAGEM INICIAL, CALCINAÇÃO E SECAGEM PRÉ REACIONAL DOS CATALISADORES 36
4.3.4 – APLICAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE GLICEROL COM DIÓXIDO DE CARBONO 38
4.3.4.1 – PROCEDIMENTO REACIONAL 38
4.3.4.2 – PREPARO DAS SOLUÇÕES DE ANÁLISE 40
4.3.4.3 – ANÁLISE DOS PRODUTOS REACIONAIS 40
4.3.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ATIVOS 41
4.3.5.1 – CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL 41
4.3.5.2 – CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX) 42
4.3.5.3 – CARACTERIZAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X (FRX) 43
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 45
5.1 – APLICAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DO GLICEROL

COM O DIÓXIDO DE CARBONO 45
5.2 – ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX) 50
5.3 – ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIO X (FRX) 56
5.4 – ANÁLISE TEXTURAL 60
5.5 – MECANISMO REACIONAL 62
6 – CONCLUSÕES 64
7 – ESTUDOS FUTUROS 66
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA PÁG.

Figura 1 – Representação esquemática do efeito estufa. 1

Figura 2 – Consumo de biodiesel em países selecionados 4

Figura 3 – Localização das usinas produtoras de biodiesel 6

Figura 4 – Participação das matérias primas utilizadas na produção de biodiesel 6

Figura 5 – Esquema reacional da transesterificação de um triglicerídeo utilizando etanol, na presença de KOH 7

Figura 6 – Representação dos dipolos elétricos da molécula de CO_2 10

Figura 7 – Gráfico comparativo contendo dados sobre a concentração de CO_2 atmosférico antropogênico, emissões por queima de combustíveis fósseis, produção mundial doméstica e população mundial 11

Figura 8 – Exemplos de sínteses orgânicas iniciadas a partir de CO_2 12

Figura 9 – Diagrama de fases do dióxido de carbono 13

Figura 10 – Principais setores industriais de utilização do glicerol no Brasil 15

Figura 11 – Processos de catálise química do glicerol para a produção de insumos químicos 17

Figura 12 – Estrutura molecular do carbonato de glicerol 18

Figura 13 – Reação entre fosgênio e glicerol, para produção do carbonato de glicerina 19

Figura 14 – Reação entre ureia e glicerol, produzindo carbonato de glicerina e amônia 21

Figura 15 – Reação entre N,N-carbonil-di-imidazol e glicerol, produzindo carbonato de glicerina e imidazol 22

Figura 16 – Reação de carbonilação de glicerina com dimetil carbonato, para produção do carbonato de glicerina 22

Figura 17– Reação de carboxilação de glicerina com dióxido de carbono, para produção do carbonato de glicerina 23

Figura 18 – Zeólita com dois cátions Na^{+}. 24

Figura 19 – Zeólita com um cátion Ca^{2+}. 25

Figura 20 – Tipos de seletividades em zeólitas. 26

Figura 21 – Estrutura das zeólitas X e Y. 27

Figura 22 – Sistema com pressão reduzida, utilizado para realização da reação de glicerina com ureia, para produção do padrão de carbonato de glicerina. 31

Figura 23 – Cromatograma da análise da reação entre glicerol e ureia após a extração. 32

Figura 24 – Espectro de massa referente ao pico 1 do cromatograma da figura 23. 33

Figura 25 – Proposta de fragmentação de massas para a molécula do carbonato de glicerol referente ao espectro de massas da figura 24. 33

Figura 26 – Gráfico de resposta X concentração de carbonato de glicerina, em ppm. 35

Figura 27 – Foto do sistema do reator montado e em uso. 39

Figura 28 – Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de prata. 50

Figura 29 – Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de estanho. 51

Figura 30 – Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de ferro. 51

Figura 31 –Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de zinco. 52

Figura 32 – Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do $AgNO_3$ encontrado na base de dados ICSD, onde o traçado vermelho refere-se ao $AgNO_3$ tratado e as linhas verdes ao $AgNO_3$. 53

Figura 33 – Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do SnO_2 encontrado na base de dados ICSD, onde o traçado vermelho refere-se ao $SnCl_2$ tratado e as linhas verdes ao SnO_2. 54

Figura 34 – Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do Fe_2O_3 encontrado na base de dados ICSD. 55

Figura 35 – Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do ZnO encontrado na base de dados ICSD. 55

Figura 36 – Gráfico comparativo das relações entre os rendimentos e o número de mols dos metais para os diferentes catalisadores empregados. 59

Figura 37 – Proposta de mecanismo reacional para a reação de glicerol e CO_2, na presença de Fe_2O_3. 63

LISTA DE TABELAS

TABELA PÁG.

Tabela 1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões – 2010 7

Tabela 2 – Lista de reagentes utilizados. 30

Tabela 3 – Preparo da curva de calibração. 34

Tabela 4 – Características da zeólita Y, CBV 100. 35

Tabela 5 – Massa dos sais para preparo das zeólitas, por impregnação. 36

Tabela 6 – Massa dos sais para preparo das zeólitas, por troca iônica. 37

Tabela 7 – Massa das zeólitas e dos sais tratados utilizados nas reações. 39

Tabela 8 – Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os catalisadores impregnados e da NaY. 45

Tabela 9 – Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os catalisadores trocados. 47

Tabela 10 – Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os sais tratados. 47

Tabela 11 – Efeito da pressão reacional em K para a reação de glicerol e CO_2, a temperatura 453,15 K. 48

Tabela 12 – Constante de equilíbrio K da reação de glicerol com CO_2, para diferentes temperaturas e em pressão 5 MPa. 49

Tabela 13 – Resultado de FRX da zeólita NaY, em base seca. 56

Tabela 14 – Resultado de FRX dos catalisadores de Prata. 57

Tabela 15 – Resultado de FRX dos catalisadores de Estanho. 57

Tabela 16 – Resultado de FRX dos catalisadores de Ferro. 57

Tabela 17 – Resultado de FRX dos catalisadores de Zinco. 57

Tabela 18 – Resultados da análise textural da zeólita NaY. 60

Tabela 19 – Resultados da análise textural dos catalisadores de prata. 60

Tabela 20 – Resultados da análise textural dos catalisadores de estanho. 61

Tabela 21 – Resultados da análise textural dos catalisadores de ferro. 61

Tabela 22 – Resultados da análise textural dos catalisadores de zinco. 61

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
CDI	N,N-carbonil-di-imidazol
CFC`s	Clorofluorcarbonetos
CG-MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
COP	*Conference of Parts*
DMC	dimetil carbonato
DRX	Difração de raio X
FRX	Fluorescência de raio X
GEE´s	Gases do efeito estufa
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
IR	Faixa do infravermelho
L.O.I.	Perda ao fogo
P	Pressão
P_C	Pressão crítica
PFC's	Perfluorcarbonetos
T	Temperatura
t	Tempo
T_C	Temperatura crítica
UNFCCC	*United Nations Framework Convention on Climate Change*

1 – INTRODUÇÃO

O efeito estufa é um fenômeno natural, que viabiliza a existência de vida na biosfera no planeta. Caso não ocorresse, a temperatura do planeta seria em torno de -18ºC, ao invés da média de 15ºC (CONTI, 2005; MITCHELL, 1989). Ele ocorre porque a atmosfera da Terra – vapor de água, dióxido de carbono e outros gases – tende a reter o calor próximo à superfície, por meio da absorção dos comprimentos de onda mais longos na faixa do infravermelho (IR), emitidos pela Terra, conforme representado na figura 1, sendo esses transparentes aos comprimentos de onda visíveis e ao infravermelho próximo que carregam a maior parte da energia da luz solar (SCHNEIDER, 1989).

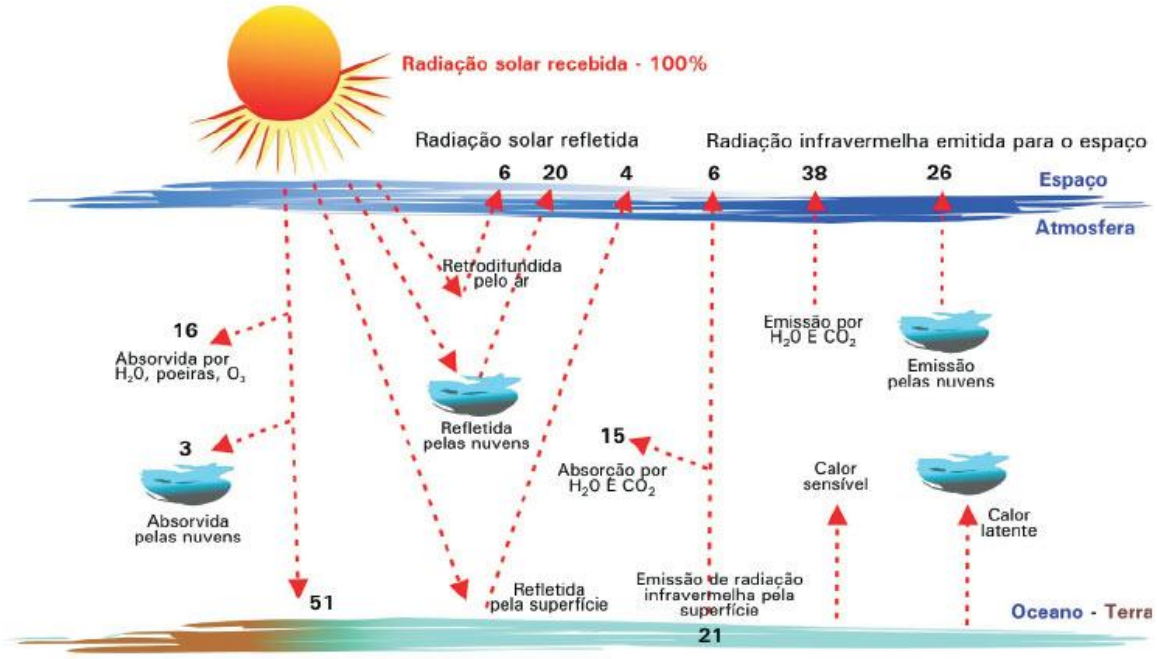


Figura 1: Representação esquemática do efeito estufa.

Entre os gases do efeito estufa (GEE´s), destacam-se o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O) e os perfluorcarbonetos (PFC's). Com o aumento desses gases na atmosfera, de forma antropogênica, há um

acréscimo na quantidade de calor retida nas partes mais baixas da atmosfera, causando uma elevação na temperatura do planeta, que é conhecida como aquecimento global.

Com o intuito de reduzir ou estabilizar a concentração de gases do efeito estufa, foi criada a Convenção Quadro Sobre Mudança do Clima *(UNFCCC – United Nations Framework Convention on Climate Change)*, no início da década de 1990, que, por meio de reuniões regulares entre os países signatários, visava à emplementação de medidas. Tais reuniões são conhecidas como Conferência das Partes *(COP – Conference of Parts).*

Em 1997, realizou-se a terceira Conferência das Partes, onde, com o apoio de 39 países desenvolvidos, implementou-se o Protocolo de Kioto. Nesse documento, os 39 países desenvolvidos – que compõem o Anexo I do Protocolo de Kioto – comprometeram-se a reduzir suas emissões de gases de maneira diferenciada, de modo que os EUA deveriam reduzir suas emissões em 7%, a União Europeia em 8%, o Japão em 6%, totalizando uma redução líquida de 5,2% (HILGEMBERG *et al.*, 2006). O Brasil fez sua adesão em 2002. No entanto, o protocolo passou a vigorar apenas em 16 de fevereiro de 2005, dois meses após ser assinado pela Rússia, havendo assim um total de 55 países – mínimo exigido para entrada deste em vigor – e representando uma redução de no mínimo 55% dos gases do efeito estufa (CONTI, 2005). Os Estados Unidos, porém, não assinaram o protocolo comprometendo assim sua eficácia.

Diversos estudos estão sendo realizados visando à redução da emissão de GEE´s ou a sua captura e reaproveitamento pela indústria. Uma das alternativas para minimizar a emissão dos GEE´s são os biocombustíveis. Esses contribuem para o ciclo de carbono na atmosfera e, por isso, são considerados renováveis,

de forma que parte do CO_2 emitido na queima é reabsorvido pelas plantas, diminuindo assim as emissões deste gás no balanço total.

Nesse aspecto, ocorreu um avanço na indústria automotiva em 2003, com o lançamento no mercado de carros com motores do tipo flex, capazes de funcionar com misturas arbitrárias de etanol (E100) e gasolina (E20 – E25), isso fez com que o etanol voltasse a ser um combustível utilizado no cotidiano e contribuiu para a diminuição de impactos ambientais gerados pelo uso de combustíveis fósseis.

Outra alternativa foi a utilização de óleos vegetais, como proposto por Rudolph Diesel no motor que desenvolveu. No entanto, com o passar do tempo, houve alterações nesses motores e no combustível, tornando-os mais eficientes e menos custosos. Atualmente, a aplicação direta de óleos vegetais *in natura* não é mais possível.

Nas décadas de 60 e 70, foram realizados estudos sobre o uso de ésteres de ácidos graxos com aplicação como biodiesel (ROUSSEFF, 2004). Nos dias atuais, os EUA são os maiores produtores e consumidores de biodiesel, seguido pelo Brasil e a Alemanha, figura 2. Nos EUA e na Alemanha, assim como em outros membros da comunidade europeia, é possível encontrar postos comercializando o B100.

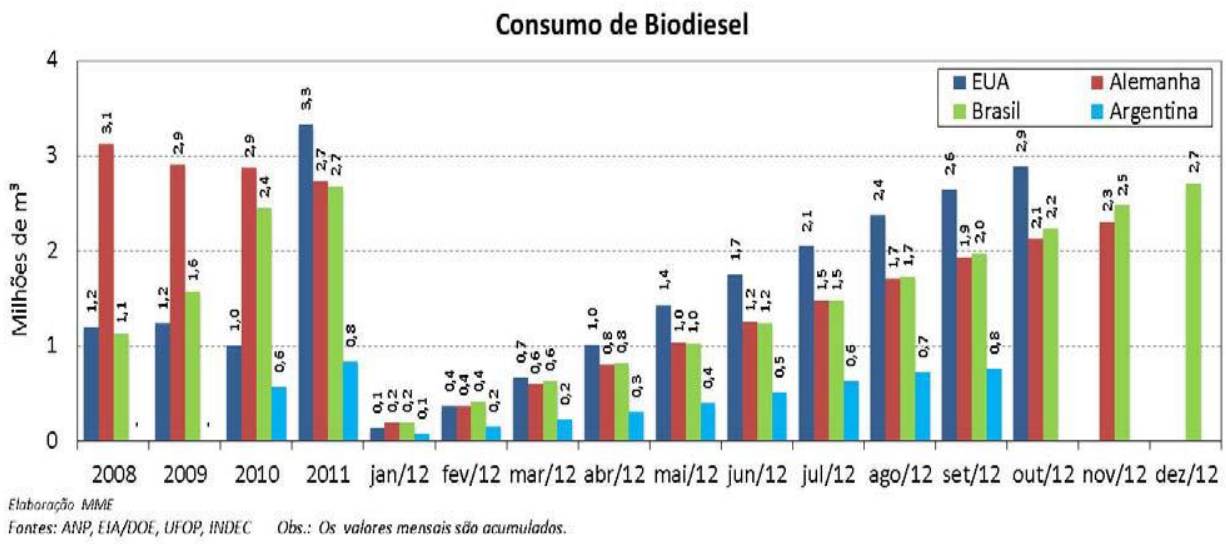


Figura 2: Consumo de biodiesel em países selecionados. (ANP, Janeiro de 2013)

Quando se efetua a mistura do biodiesel ao diesel dá-se o nome considerando a participação em percentagem do biodiesel. Por exemplo, B3 que apresenta 3% de biodiesel no diesel de petróleo e assim por diante.

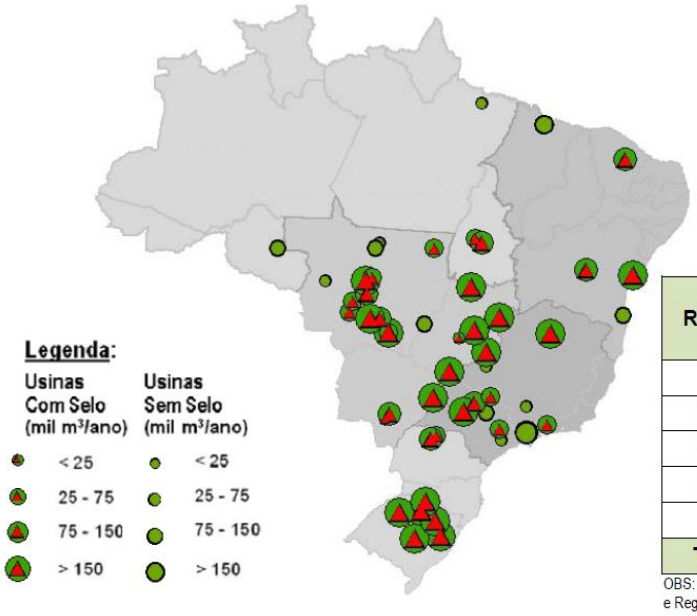
O Brasil está investindo em programas de produção de óleos vegetais para tentar substituir ao menos parte do óleo de diesel de petróleo. Na lei n°11.097, publicada em janeiro de 2005, o governo lançou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que prevêem a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis, determinando a adição do biodiesel ao diesel derivado do petróleo. (ANP, 2010)

O uso do biodiesel tornou-se obrigatório no país a partir de janeiro de 2008, com a adição de 2% de biodiesel ao diesel. Em julho do mesmo ano, essa proporção foi elevada a 3%, vigorando até julho de 2009, quando passou a 4%. Esse percentual foi alterado para 5%, em 1° de Janeiro de 2010, pela Resolução n°6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Segundo a ANP, o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção prevista de 227 mil m³ no mês de março de 2012,

totalizando uma estimativa de 611 mil m³, até esse mesmo mês. Há, ainda, o contínuo crescimento na produção, uma vez que nesse período do ano anterior produziu-se 597 mil m³, um aumento de 2% (ANP, Abril de 2012).

A iniciativa do governo em apoiar o uso de biodiesel tem base em uma das principais vantagens deste biocombustível: a menor emissão de GEEs, sem que haja necessidade de alteração do motor para utilização do mesmo. Estudos comprovam que a emissão de SO_2 é totalmente eliminada, a fuligem é reduzida em 60%, o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos diminuem em 50%, os poliaromáticos são reduzidos em mais de 70%, os gases aromáticos diminuem em 15% e a emissão de CO_2 é reduzida em 78,5%. No entanto, outros gases apresentam aumento em seu percentual de emissão durante a queima do biodiesel, como os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2), cuja soma apresenta um acréscimo de 13,3%, sendo esse fato explicado pela elevação da temperatura de combustão na queima do biodiesel, de forma que favorece a formação desses gases a partir do nitrogênio (N_2) presente na atmosfera (BARNWAL, 2005).

Outros pontos positivos para o uso de tal combustível renovável são a descentralização da produção de matéria prima e do produto final, como pode ser visto na figura 3, devido à diversidade de matérias primas utilizadas, como apresentado na figura 4 (FERREIRA, 2009). Há, ainda, a redução da importação de diesel de petróleo. Segundo a ANP, em 2008, o país deixou de importar 1,1 bilhão de litros, resultando em uma economia de cerca de US$ 976 milhões.



Região	nº usinas	Capacidade Instalada	
		mil m^3/ano	%
N	4	202	3%
NE	6	741	11%
CO	27	3.073	46%
SE	11	890	13%
S	8	1.818	27%
Total	**56**	**6.724**	**100%**

OBS: contempla apenas usinas com Autorização de Comercialização na ANP e Registro Especial na RFB/MF. Posição em 31/01/2013.

Figura 3: Localização das usinas produtoras de biodiesel. (ANP, Fevereiro de 2013)

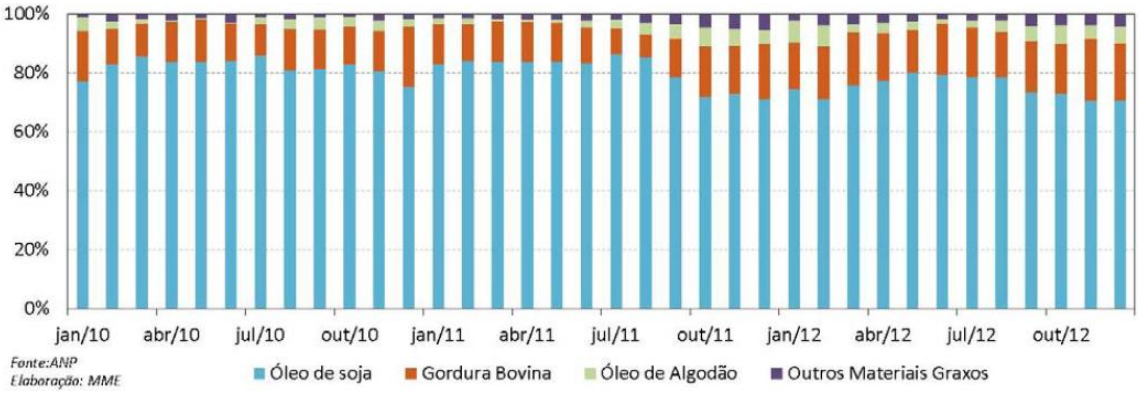


Figura 4: Participação das matérias primas utilizadas na produção de Biodiesel. (ANP, Fevereiro de 2013)

O biodiesel é um combustível biodegradável, que provém de fontes renováveis como óleos e gorduras animais ou vegetais. É obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação ou transesterificação, sendo utilizado diretamente no motor ou em misturas com o diesel de petróleo (Da SILVA, 2008).

O processo mais comum de produção de biodiesel é a reação de transesterificação dos triglicerídeos com álcoois de cadeia curta, como o metanol

ou etanol, na presença de um catalisador ácido, alcalino ou enzimático, figura 5. Essa reação apresenta glicerol como coproduto, representando cerca de 10% do total em massa produzida. (PINTO, 2005).

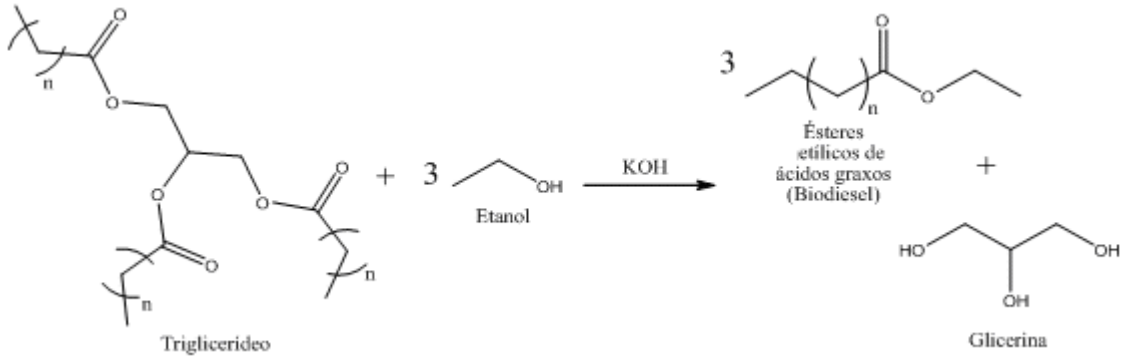


Figura 5: Esquema reacional da transesterificação de um triglicerídeo utilizando etanol, na presença de KOH.

Com o aumento da produção de biodiesel, foi estimada uma oferta de aproximadamente 258 milhões de litros de glicerol em 2010, como mostrado na tabela 1 (ANP, 2011). Porém, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), até o ano de 2006 a demanda pela glicerina no Brasil foi de 11,12 milhões de litros/ano (ABIQUIM, 2007).

Tabela 1 – Glicerina gerada na produção de biodiesel (B100), segundo Grandes Regiões – 2010

Grandes Regiões	Glicerina gerada na produção de biodiesel - B100 (m^3)												
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Total anual
Brasil	**16.690**	**19.928**	**22.499**	**21.074**	**20.780**	**21.212**	**23.363**	**25.242**	**24.717**	**21.569**	**21.419**	**19.418**	**257.911**
Região Norte	984	1.115	1.278	1.305	1.353	687	841	1.194	3.851	1.023	905	700	15.236
Região Nordeste	1.528	1.882	2.551	1.868	1.707	1.403	1.079	1.311	1.241	1.672	1.355	619	18.216
Região Sudeste	3.241	4.264	4.159	3.408	4.650	4.174	4.333	4.709	3.718	3.535	4.515	5.185	49.891
Região Sul	4.173	3.726	4.179	4.286	4.992	4.431	6.014	6.021	5.792	5.073	5.257	5.765	59.709
Região Centro-Oeste	6.764	8.941	10.332	10.207	8.078	10.517	11.096	12.007	10.115	10.266	9.387	7.149	114.859

Fonte: ANP/SPP, conforme Resolução ANP nº 17/2004.

Para melhor desenvolvimento da gliceroquímica, no âmbito de produção de insumos, fazem-se necessárias melhorias nos catalisadores empregados nos processos, visando a melhores conversões e rendimentos, com maiores estabilidades.

Este trabalho está focado no contexto de reaproveitamento de carbono proveniente do gás agravador do aquecimento global, o dióxido de carbono, e também da glicerina excedente da produção do biodiesel, por meio da síntese direta do carbonato de glicerina empregando a catálise heterogênea, com a aplicação de zeólita Y com diferentes metais.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Sintetizar o carbonato de glicerol, por meio de reação direta de glicerol e dióxido de carbono, na presença de catalisadores heterogêneros.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

● Preparar zeólitas Y com metais (FeY, SnY, AgY, CuY, ZnY e NiY), por método de impregnação;

● Preparar zeólitas Y com metais (FeY, SnY, AgY e ZnY), por método de troca iônica;

● Verificar quais os metais na zeólitas Y são capazes de catalisar a reação de carbonatação do glicerol com o dióxido de carbono;

● Caracterização dos catalisadores, sobretudo os mais ativos;

● Determinar dentre os metais estudados, aqueles que apresentam maiores rendimentos na conversão.

3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – DIÓXIDO DE CARBONO

Em condições normais de pressão e temperatura (1 atm e 0 ºC), o dióxido de carbono (CO_2) encontra-se na forma de gás, incolor, não tóxico em baixas concentrações e quimicamente inerte. A molécula, apesar de possuir ligações polares, apresenta momento de dipolo elétrico igual a zero, uma vez que seus dipolos se cancelam, como representado na figura 6. Porém, há situações onde a estrutura linear da molécula sofre alteração, apresentando polaridade.

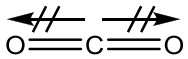


Figura 6: Representação dos dipolos elétricos da molécula de CO_2.

No último século, a concentração desse gás na atmosfera vem aumentando significativamente devido a formas antropogênicas de produção. A queima de combustíveis fósseis e o desmatamento florestal estão atrelados ao contínuo aumento populacional, figura 7 (HOFMANN *et al.*, 2009). Deste modo, a concentração atual está em um nível alarmante, que, segundo o observatório Mauna Loa, atualmente é de cerca de 400 ppm. Assim, esse gás vem sendo foco de diversos estudos para sua captura e conversão em produtos de maior valor (CO_2NOW.ORG, 2013).

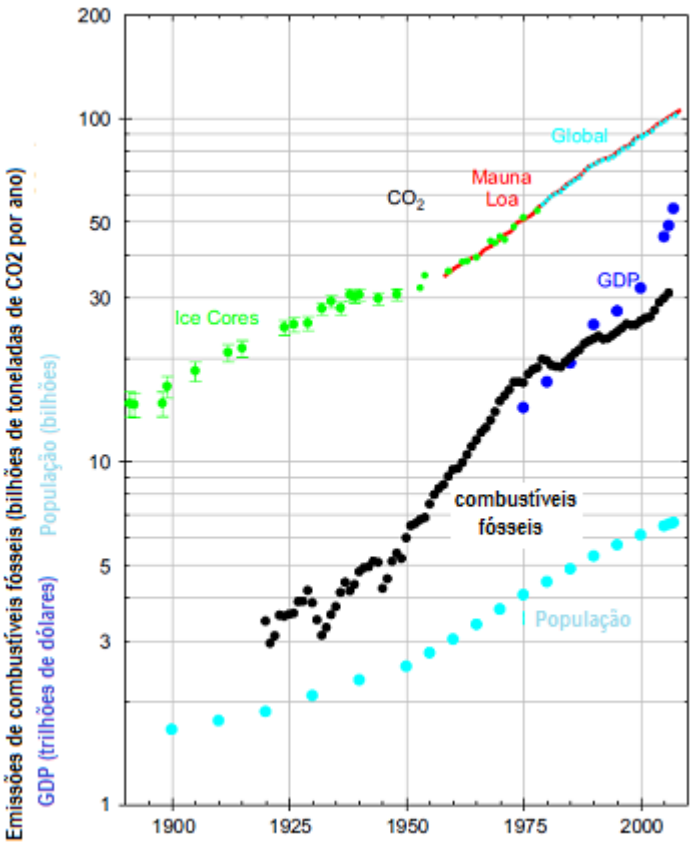


Figura 7: Gráfico comparativo contendo dados sobre a concentração de CO_2 atmosférico antropogênico, emissões por queima de combustíveis fósseis, produção mundial doméstica e população mundial (HOFMANN *et al.*, 2009).

Zevenhoven (2006) descreveu a importância da busca de novas rotas para diminuição do teor do CO_2 da atmosfera. Ele sugeriu a formação de carbonatos orgânicos e inorgânicos como principais possibilidades de mitigação do gás, e possível reaproveitamento, agregando valor econômico ou visando a sua extração de forma mais duradoura. Porém, o autor salienta a necessidade de implementação de novas tecnologias, sobretudo o desenvolvimento de melhores catalisadores.

Em seu artigo, *Transformation of Carbon Dioxide*, Sakakura (2007) destaca que fontes renováveis são um prerrequisito para uma sociedade sustentável e demonstra algumas possibilidades de reutilização do CO_2 pela indústria,

objetivando sua transformação química e agregação de valor aos produtos. Algumas dessas rotas oriundas do dióxido de carbono estão representadas no esquema da figura 8, onde os compostos com a "$" possuem processos rentáveis de produção industrial.

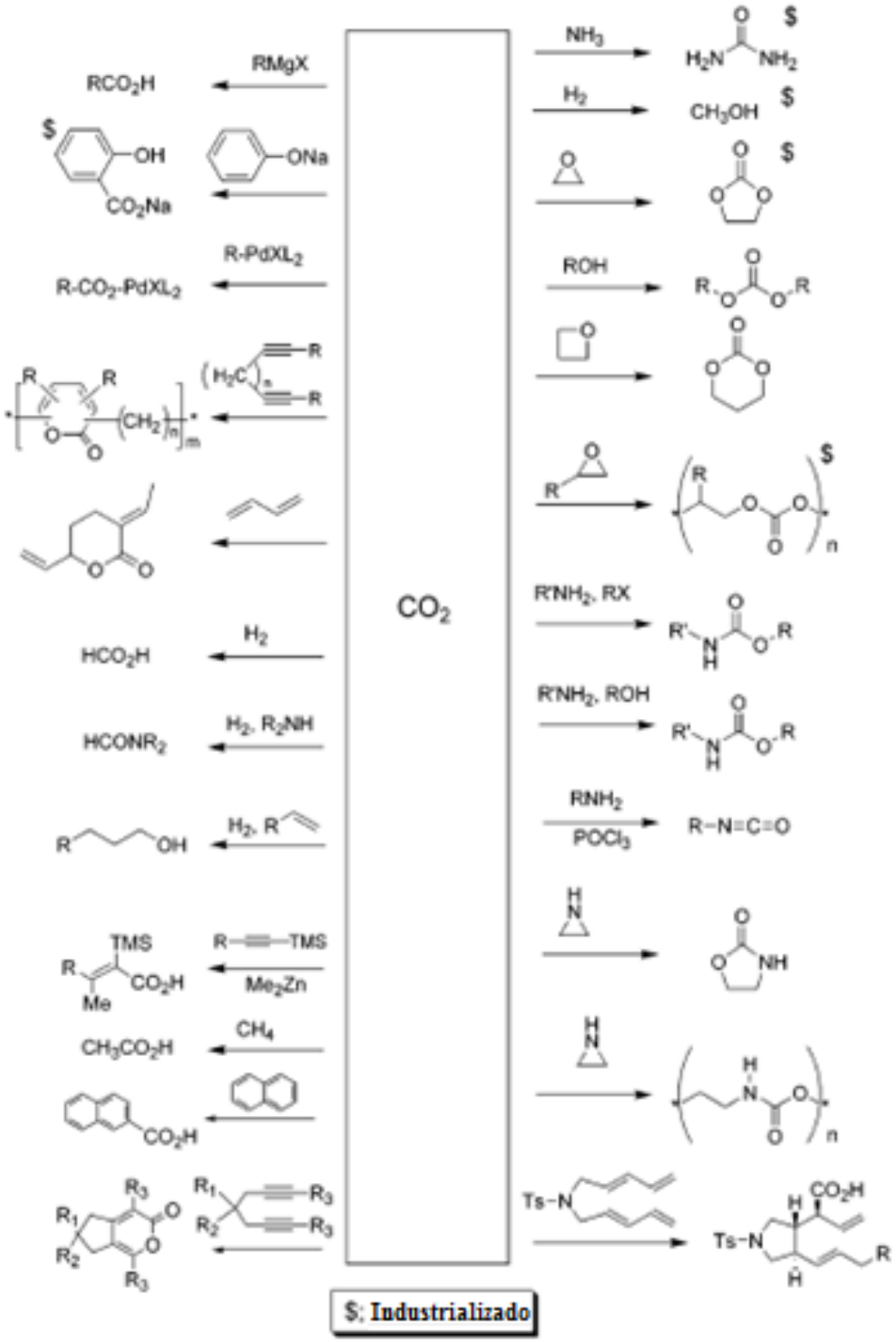


Figura 8: Exemplos de produtos obtidos a partir do CO_2. (SAKAKURA, 2007)

Uma das formas de utilização do CO_2 é no estado supercrítico. Esse estado ocorre quando o material se encontra em condições superiores ao seu ponto crítico, que neste caso é a temperatura (T_c) de 31 ºC e pressão (P_c) de 72,8 atm, cerca de 73,8 bar, como pode se notado no diagrama de fases do dióxido de carbono apresentado na figura 9. Quando utilizado em seu estado supercrítico, o CO_2 apresenta uma maior densidade e viscosidade, podendo agir como solvente para líquidos e sólidos. Atualmente ele é usado para a retirada de cafeína do grão de café (ATKINS, 2004).

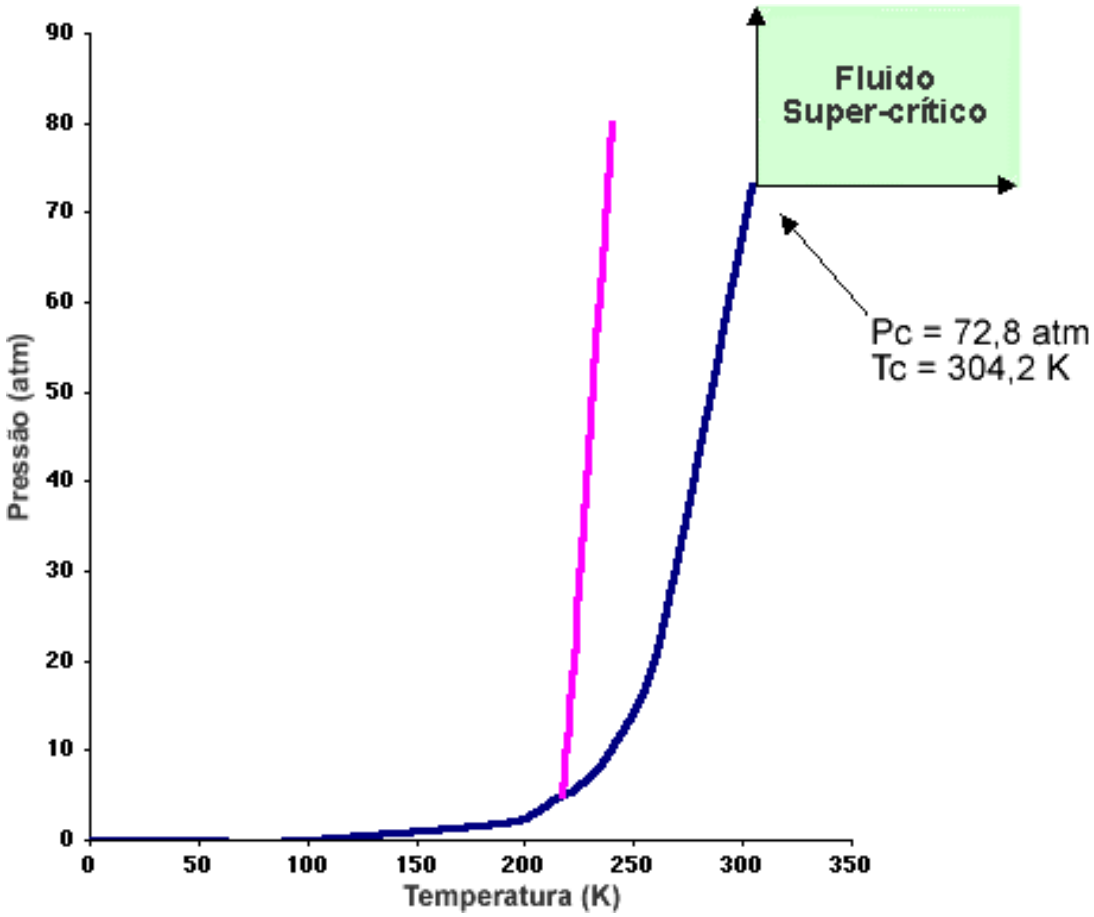


Figura 9: Diagrama de fases do dióxido de carbono.

3.2 – GLICEROL

O termo glicerol é aplicado somente ao composto químico puro 1,2,3-propanotriol, de forma molecular ($C_3H_8O_3$). O nome glicerina se refere aos produtos comerciais purificados, que contêm pelo menos 95% de glicerol (MORRISON, 1994).

O glicerol foi descoberto por Scheele, em 1779, durante o processo de saponificação de azeite de oliva na presença de óxido de chumbo. Apresenta-se naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos e gorduras animais e vegetais, sendo isolado no processo de manufatura de sabões. Outra forma de produção comercial, utilizada desde 1949, é pela síntese a partir do propeno. Essa rota representa 25% da capacidade de produção dos EUA e 12,5% da capacidade de produção mundial, mas muitas unidades estão sendo desativadas em virtude da grande oferta de glicerol oriundo da produção de biodiesel (MOTA, 2009).

O glicerol apresenta-se na forma de um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções. Tais características possibilitam o uso em diferentes áreas (figura 10). Na indústria de alimentos, ele é utilizado como aditivo em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Na indústria farmacêutica, sua aplicação se deve à sua alta viscosidade, o que permite sua utillização em xaropes. É usado, ainda, na indústria têxtil, de tabaco, cosmética, saboaria e na produção de ésteres e poligliceróis e clorohidrinas (ARRUDA, 2007).

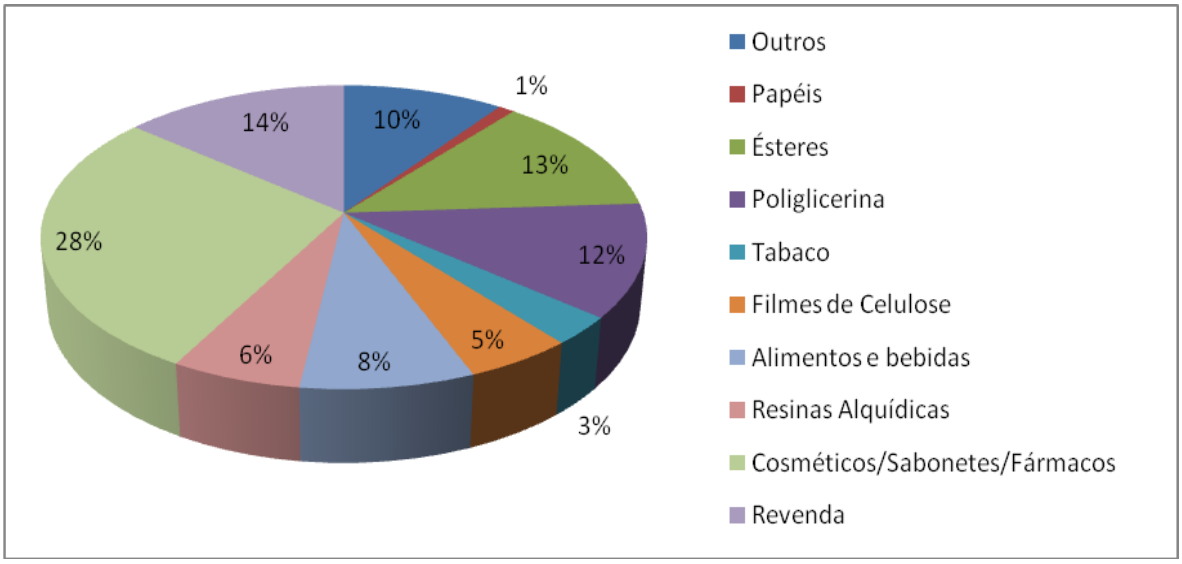


Figura 10: Principais setores industriais de utilização do glicerol no Brasil.

A glicerina obtida pelo processo de produção do biodiesel apresenta uma grande quantidade de impurezas, como sais, sendo fundamental sua purificação, o que eleva o custo do material final.

No entanto, devido ao grande aumento da oferta de glicerina no mercado, oriunda da produção de biodiesel, há uma necessidade de se buscar novos fins para o produto, de maneira que se possa agregar valor à cadeia do biodiesel. Uma opção é a geração de derivados, obtidos a partir da modificação química do glicerol, com o intuito de produzir insumos da cadeia petroquímica e outros produtos com aplicações no setor de combustível, que possuam maior valor agregado.

Como pode ser visualizado na figura 11, há uma gama de produtos a serem sintetizados com o emprego da glicerina na indústria. Mota (2009) ressalta a síntese de éteres, acetais e ésteres com aplicação industrial, destacando ainda que éteres produzidos a partir da reação do glicerol com isobuteno são potenciais aditivos para o diesel e o biodiesel. Assim, os acetais e cetais do glicerol também podem ser misturados aos combustíveis, visando à

diminuição da emissão de materiais particulados e melhora na fluidez. Outros produtos de importância na indústria química, que podem ser obtidos pela hidrogenólise do glicerol, são os 1,2 e 1,3-propanodiol. A desidratação do glicerol produz acroleína, que pode ser oxidada tendo hidróxi-acetona (acetol) como subproduto. O carbonato de glicerol é outro produto de merecido destaque, pois vêm sendo descobertas novas aplicações para esse composto, que pode ser sintetizado pela carbonatação direta do glicerol com o CO_2.

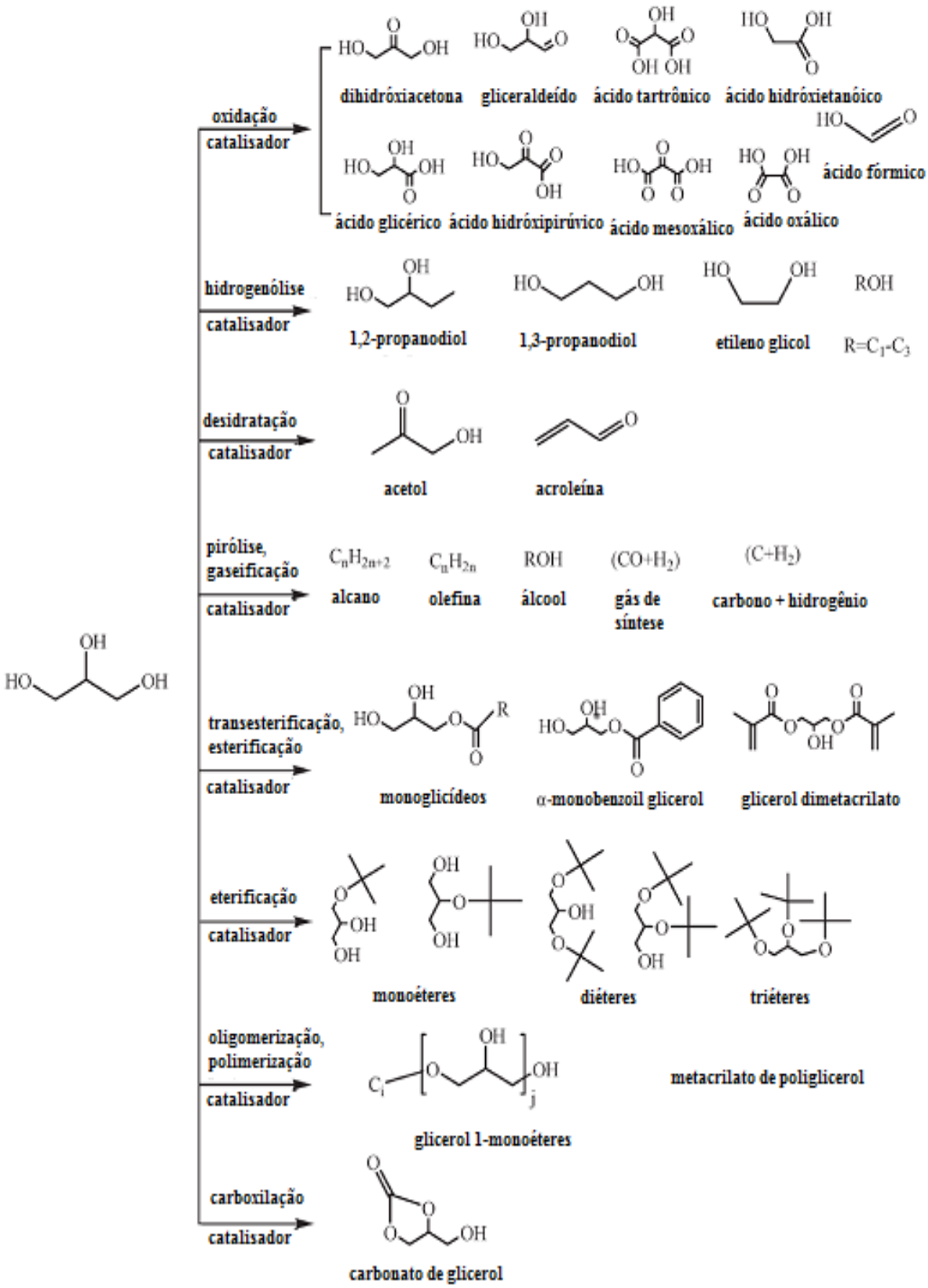


Figura 11: Processos de catálise química do glicerol para a produção de insumos químicos. (Adaptado de ZHOU *et al.*, 2008)

3.3 – CARBONATO DE GLICEROL

O carbonato de glicerol (fómula molecular: $C_4H_6O_4$) ou carbonato de glicerina, denominado pela nomenclatura oficial IUPAC de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (figura 12), é um líquido incolor, estável a temperatura ambiente, que apresenta um ponto de ebulição de 354 ºC, não sendo inflamável e tóxico, com elevada capacidade de hidratação e biodegradabilidade.

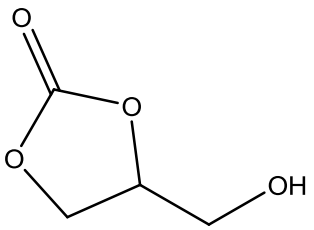


Figura 12: Estrutura molecular do carbonato de glicerol.

Por possuir dois grupamentos funcionais, a molécula pode reagir com anidridos, para formar ésteres, e com isocianatos, possibilitando a formação de uretano. Isso dá ao composto grande potencial para utilização na produção de poliuretanos.

Industrialmente, o carbonato de glicerol ainda é uma molécula nova, com poucas utilizações, como, por exemplo, na indústria de cosméticos e de higiene, devido a sua característica de agente hidratante, podendo, ainda, ser aplicado como solvente em compostos medicinais. Ele também é utilizado como solvente em tintas ou na produção de poliuretanas para revestimento de madeiras e metais. O carbonato de glicerina também tem potencial como monômero, para a produção de polímeros funcionalizados com novas aplicações (Plasman *et al.*, 2005).

Quanto aos métodos de produção industrial do carbonato de glicerol, os que se destacam são os que utilizam a glicerina como reagente de partida. As principais rotas de produção do carbonato atualmente, em escalas industriais ou de pesquisa, são:

(i) Utilização do fosgênio em reação direta com o glicerol, como representado na figura 13.

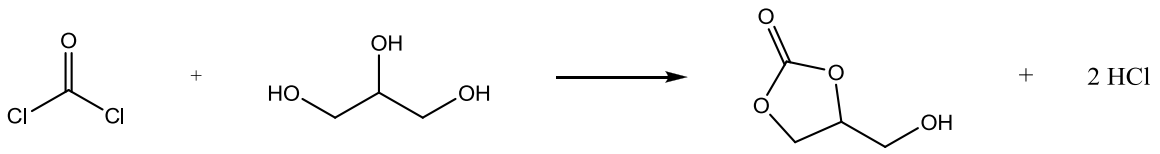


Figura 13: Reação entre fosgênio e glicerol, para produção do carbonato de glicerina.

Devido à alta toxicidade e por ser um forte agente corrosivo, o uso industrial do fosgênio vem sendo abolido, fazendo com que a aplicação dessa rota de produção seja descontinuada.

(ii) Síntese com ureia

A reação entre glicerina e ureia, utilizando óxidos metálicos e zeólita H-ZSM-5 impregnada com zinco, foi estudada por Lelovsky e Kaszonyi (2009). Os autores observaram a atividade catalítica do óxido de zinco para sistema a pressões reduzidas (4 e 9 KPa) e temperatura de 100 a 140°C. Para tais pressões, foram obtidos rendimentos de 61% e 57%, respectivamente. Porém, os pesquisadores salientam que os outros metais estudados, apesar de demonstrarem conversão da glicerina a carbonato de glicerol, não são

expressivos por apresentarem valores semelhantes à reação realizada sem a presença de catalisadores, que foi da ordem de 36%.

Wang *et al* (2011) descrevem a produção de óxido de lantânio (La_2O_3) – pelo método de precipitação seguido de calcinação a 600 ºC – e seu uso como catalisador na reação de glicerol com ureia, a 140 ºC, 3 KPa (0,03 bar) e 80 min de reação. Os autores descrevem rendimentos próximos a 90% e seletividades acima de 97%, havendo pouca variação nesses valores após seis reutilizações do catalisador.

Explorando ainda a atividade catalítica do zinco no sistema reacional de glicerina e ureia, Yoo e Mouloungui (2003) realizaram estudos com diferentes catalisadores heterogêneos e homogêneos de zinco. Por exemplo, sulfato de zinco hidratado e anidro, como apresentado na figura 14, composto organometálico, resina sulfônica e zeólita Y impregnada, onde observaram os melhores rendimentos para o sulfato de zinco anidro e hidratado, com rendimentos de 86% e 83% respectivamente. Esses pesquisadores têm uma patente, denominada “Method for preparing glycerol carbonate”, onde descrevem a produção do carbonato de glicerol por meio dessa rota, depositada na base de patentes dos Estados Unidos, com o número 6.025.504, em 15 de fevereiro de 2000. Esse método para obtenção do carbonato de glicerol consiste na reação entre glicerol e ureia em temperaturas entre 90 °C e 220 °C na presença de catalisadores com sítios ácidos de Lewis, em particular metais, sais organometálicos e metais suportados, sendo um processo economicamente viável e com obtenção do produto com alta pureza.

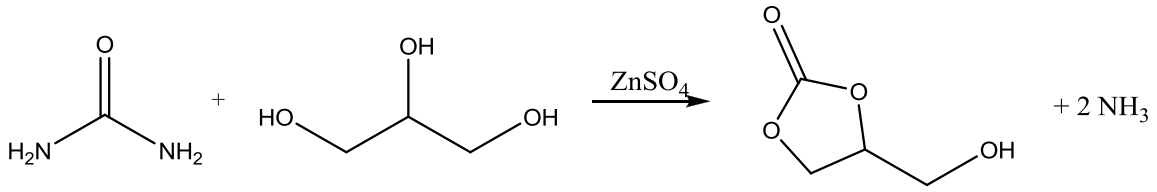


Figura 14: Reação entre ureia e glicerol, produzindo do carbonato de glicerina e amônia.

Para a mesma reação, Hammond *et al* (2011) realizaram um estudo impregnando metais, como o zinco, gálio e ouro, na zeólita ZSM-5. Os autores obtiveram nas condições empregadas – proporção molar glicerol/ureia: 1 : 1, temperatura: 150 °C, massa do catalisador: 0.25 g, tempo de reação: 4 h – o maior rendimento, de 35%, para a zeólita impregnada com ouro quando comparada com as zeólitas obtidas por deposição, precipitação e impregnação dos demais metais.

(iii) Síntese utilizando o N,N-carbonil-di-imidazol

Há na base de patentes brasileira o registro de número PI 0706121-8, referente ao pedido de privilégio “Processo de produção do carbonato de glicerina”, dos autores Claudio J. A. Mota, Rogério da C. Rodrigues e Valter L. da C. Gonçalves. Esse documento descreve um processo de obtenção do carbonato de glicerina, a partir da glicerina pura ou bruta, obtida da produção do biodiesel, com o agente de carbonilação N,N-carbonil-di-imidazol (figura 15). O produto pode ser obtido à temperatura ambiente, pressão atmosférica e, praticamente, de forma instantânea devido ao baixo tempo de reação. Porém, o reagente utilizado possui um custo elevado para ser utilizado em escala industrial no presente momento.

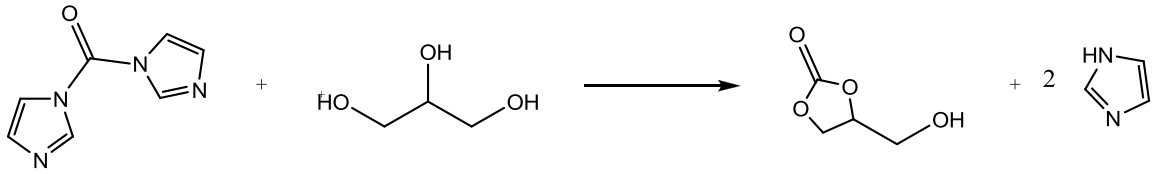


Figura 15: Reação entre N,N-carbonil-di-imidazol e glicerol, produzindo carbonato de glicerina e imidazol.

(iv) Síntese com dimetil carbonato (DMC)

Simanjuntak *et al.* (2011) estudaram a síntese do carbonato de glicerina utilizando como reagentes o glicerol e o DMC, por meio do emprego de diferentes óxidos metálicos como catalisadores (figura 16). No estudo, foram obtidas conversões de glicerol, rendimentos e seletividades do carbonato de glicerina acima de 90%, na temperatura 75 ºC e tempo reacional de 30 min. Os autores afirmam que o emprego do DMC como agente de carboxilação pode ser considerado como uma rota mais “verde”, quando comparado à ureia, uma vez que apresenta condições reacionais mais suaves e não gera subprodutos que possam ser problema para o meio ambiente.

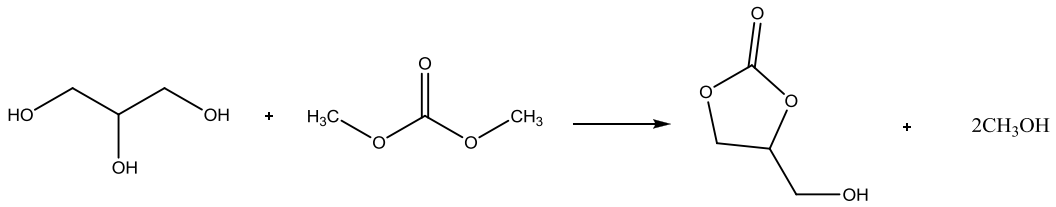


Figura 16: Reação de carboxilação de glicerina com dimetil carbonato, para produção do carbonato de glicerina.

(v) Síntese com dióxido de carbono

A síntese do carbonato de glicerina pela reação direta do dióxido de carbono com glicerol vem sendo estudada na literatura, sobretudo empregando

CO_2 em condições supercríticas, figura 17. Vieville *et al.* (1998) realizaram um estudo utilizando zeólitas e resinas de troca iônica como catalisadores. Entretanto, verificaram que o dióxido de carbono supercrítico não produz o carbonato de glicerina nas condições empregadas (P = 130 bar, T = 73,85 ºC, t = 1 h), de modo que, para obtenção desse produto em tais condições, foi necessário o uso de outro carbonato orgânico – carbonato de etileno –, como correagente. Assim, foi possível a obtenção de conversões do carbonato de glicerina em relação à glicerina de cerca de 25% e 32%, para as zeólitas 13X e Purosiv, respectivamente.

Aresta e colaboradores (2006), na busca de outros catalisadores para essa reação, estudaram catalisadores a base de estanho. Nas condições de P = 50 bar, T = 179,85 ºC, t = 15 h, foi observada conversão de 6,9 % para o catalisador $Bu_2Sn(OMe)_2$. A formação de oligômeros diminui a reatividade do CO_2, reduzindo assim a atividade catalítica.

Ochoa-Gómez *et al.* (2011) obteveram conversão de 100% e um rendimento de carbonato de glicerol de 90%. Porém, os autores utilizaram como reagente de partida o 3-cloro-1,2-propanodiol, produto da reação do glicerol com HCl, e empregaram um agente de fixação e ativação do CO_2, a trietilamina, nas condições: P = 25 bar, T = 100 ºC e t = 1 h). Há formação de 4 – 6% de glicerol, como subproduto reacional. O rendimento é negativamente influenciado pela presença de água.

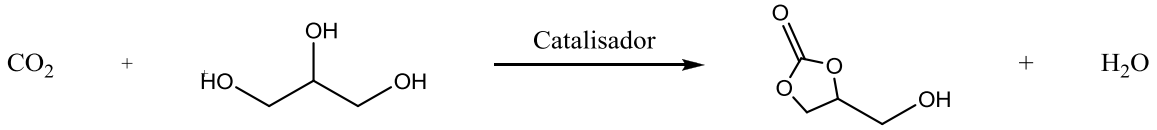


Figura 17: Reação de carboxilação de glicerina com dióxido de carbono, para produção do carbonato de glicerina.

3.4 – ZEÓLITAS

As zeólitas, nome originalmente grego (zein = ferver + lithos = pedra), foram descobertas pelo mineralogista sueco, Axel Fredrick Cronsted, devido às suas características de liberarem vapor d`água quando aquecidas (MUMPTOM, 1981).

A Comissão de Novos Minerais e Nome de Minerais, da Associação Internacional de Mineralogia, define atualmente zeólita como toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais, normalmente ocupados por molécula de água e cátions extra-arcabouço, que são, geralmente, trocáveis (Da LUZ *et al.*, 2008).

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituam-se, livremente, um pelo outro, em uma mesma espécie de zeólita, sendo a única restrição o balanço de carga. Assim, em uma determinada espécie, dois cátions Na^{+} podem substituir um cátion Ca^{2+}, como pode ser visto nas figuras 18 e 19. É possível, por uma simples lavagem com solução salina, produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca.

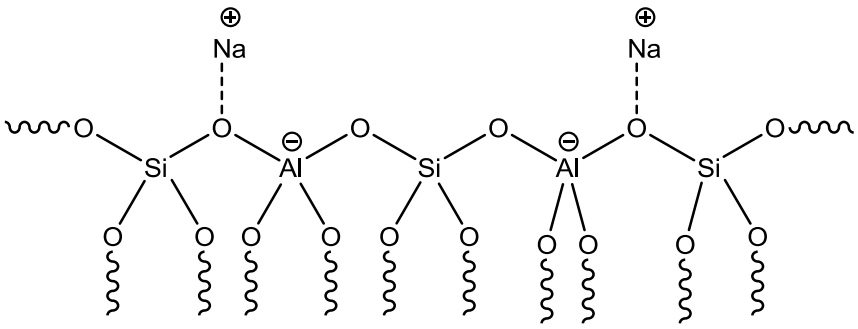


Figura 18: Zeólita com dois cátions Na^{+}.

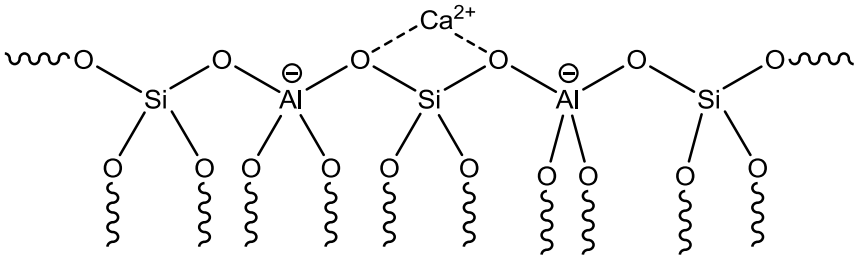


Figura 19: Zeólita com um cátion Ca^{2+}.

A ação das zeólitas como catalisadores é sustentada pela possibilidade de entrada de moléculas em suas cavidades e canais, onde estão contidos os sítios ácidos. Há, também, a presença de fortes potenciais eletrostáticos, de modo que as moléculas dos reagentes encontram-se imobilizadas e forçadas a aproximarem-se do sítio ativo. Tal ação confere às zeólitas elevada atividade e seletividade (LUNA *et al.*, 2001).

Esse tipo de material possui algumas características que lhe possibilitam tal eficiência, podendo-se salientar a alta área superficial e capacidade de absorção, que variam de altamente hidrofóbicas a hidrofílicas; uma estrutura que possibilita a criação de sítios ativos; tamanho de canais e cavidades compatíveis com moléculas de matérias primas industriais; e uma rede de canais que lhes confere uma gama de diferentes tipos de seletividade de forma, tratando-se de seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, como representados na figura 20.

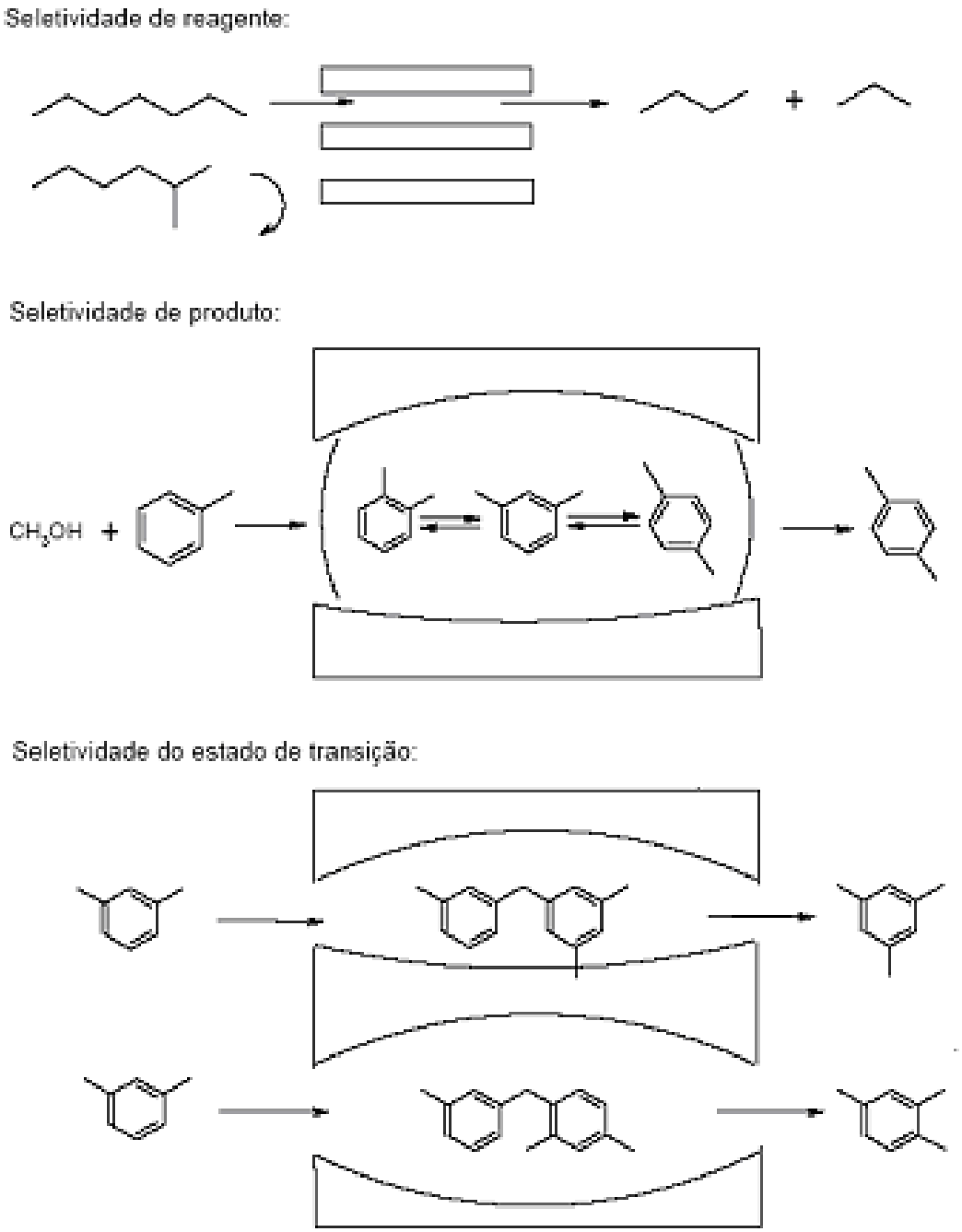


Figura 20: Tipos de seletividades em zeólitas (LUNA, 2001).

A relação entre a quantidade e as diferentes disposições que os tetraedos que compõem os poros da zeólita podem assumir causa uma distinção em seus tamanhos, possibilitando uma grande diversidade. Existem, aproximadamente, quarenta zeólitas naturais e cento e cinquenta sintéticas (WEITKAMP, 2000).

A zeólita utilizada neste trabalho foi da espécie Faujasita, mais especificamente, zeólita Y.

3.4.1 – ZEÓLITAS Y

As zeólitas X e Y, de fórmula química $(Na_2, Ca)\ Al_2Si_4O_{12} \cdot 8H_2O$ e estrutura semelhante à mostrada na figura 21, compõem a espécie Faujasita. Elas possuem uma relação Si/Al pequena e poros com aberturas grandes, tornando-as bastante utilizadas em processos de catálise.

Essas zeólitas se diferem na relação Si/Al, onde o valor para a zeólita X encontra-se na faixa de 1 a 1,5, e os valores encontrados para a zeólita Y são acima de 1,5 (GIANNETO, 1989).

Estruturalmente, a zeólita Y possui dois sistemas de canais interconectados, sendo um sistema constituído pela união de supercavidades α (diâmetro interno de 12,4 Å), com aberturas formadas por anéis com 12 átomos de oxigênio (12MR) de diâmetro igual a 7,8 Å; e outro sistema formado pela conexão alternada de caixas sodalitas (diâmetro interno igual a 6,6 Å) e supercaixa α, onde o diâmetro da abertura é de 2,2 Å.

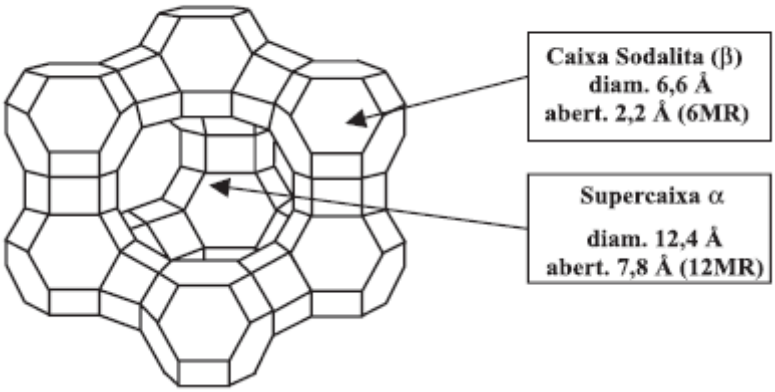


Figura 21: Estrutura das zeólitas X e Y.

As zeólitas Y podem ser obtidas na forma protonada (HY), ou na forma catiônica que consiste na zeólita com cátion metálico (BECK *et al*., 1992).

O processo de troca consiste em colocar a zeólita em contato prolongado com a espécie catiônica que se deseja trocar pelo cátion contido na zeólita, em condições de temperatura e pressão condizentes.

Quanto à impregnação, as zeólitas são excelentes suportes para catalisadores metálicos caso o tamanho da partícula do metal seja limitado ao tamanho dos poros e canais da zeólita. Isso possibilita uma limitação para a formação de cristais na faixa da nanoescala e uma atividade catalítica superior quando comparada a óxidos convencionais em catalisadores suportados (DAVIS, 2003; GUEZI *et al.*, 1999).

O método de impregnação consiste no contato do suporte com uma solução contendo o precursor da fase ativa, seguida de secagem para remoção do solvente. O catalisador é posteriormente ativado por calcinação, redução ou outro tratamento apropriado, visando à decomposição do sal em óxido depositado por toda a superfície do suporte (PEREGO, 1997; CAMPANATI *et al.*, 2003).

Neste trabalho, a escolha dos metais a serem impregnados e trocados na zeólita Y foi realizada devido à apresentação de atividade dos mesmos na conversão de glicerina a carbonato de glicerol por outras vias reacionais (AYMES *et al.*, 2009; YOO *et al.*, 2003), e também por apresentarem características semelhantes a metais com atividade comprovada (HAMMOND *et al.,* 2011), ou por possuírem atividade catalítica para a produção de outros produtos carbonilados como o DMC (ZHOU *et al.*, 2013).

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais, equipamentos e reagentes, bem como os procedimentos utilizados na execução de todos os experimentos deste trabalho.

4.1 – EQUIPAMENTOS

• Reator Batelada, de 100 mL, com ajuste de temperatura e pressão, PARR®.

• Cromatógrafo a gás AGILENT, modelo 7890A, acoplado a espectrômetro de massas AGILENT, modelo 5975C, com injetor automático, modelo G4513A.

• Analisador de área superficial e porosidade MICROMERITICS, modelo ASAP 2020.

• Difratômetro de raio X RIGAKU, modelo Ultima IV.

• Espectrômetro de fluorescência de raio X Philips, modelo PW2400.

4.2 – REAGENTES

Os reagentes utilizados no trabalho encontram-se listados na tabela 2, assim como os seus fabricantes e graus de pureza.

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Fabricante	Pureza
Cloreto de estanho	Vetec	95%
Dióxido de carbono	Linde	99,999%
Glicerina	Vetec	99,5%
Nitrato de prata	Vetec	99,8%
Nitrato de zinco	Vetec	98%
Nitrato de ferro III	Vetec	98%
Nitrato de cobre II	Vetec	99%
Nitrato de níquel	Vetec	97%
Sulfato de zinco	Vetec	99%
Ureia	Vetec	100%
Zeólite NaY	Zeolyst International	100%

4.3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 – SÍNTESE DO PADRÃO DE CARBONATO DE GLICERINA

O preparo do padrão de carbonato de glicerina foi realizado seguindo o procedimento descrito por Yoo e colaboradores (2003).

Em um balão de fundo redondo de 500 mL, adicionou-se 90,0 g de glicerina, 54,0 g de ureia e 5,1 g de sulfato de zinco previamente aquecido a

104°C durante 3 h. O balão foi acoplado ao sistema mostrado na figura 22, mantido sob agitação magnética e aquecido em banho de silicone a 140-150 °C, a baixa pressão. Após 3 horas de reação, o balão foi retirado do sistema e o material contido resfriado, diluído em 200 mL de etanol e filtrado a vácuo, sendo posteriormente concentrado, utilizando um rotaevaporador. O produto foi transferido para um funil de separação de 500 mL, onde foi extraído com diclorometano (5 x 60 mL). Em seguida, coletou-se uma alíquota de 50 µL que foi diluída com 1 mL de diclorometano e analisada no CG-MS.

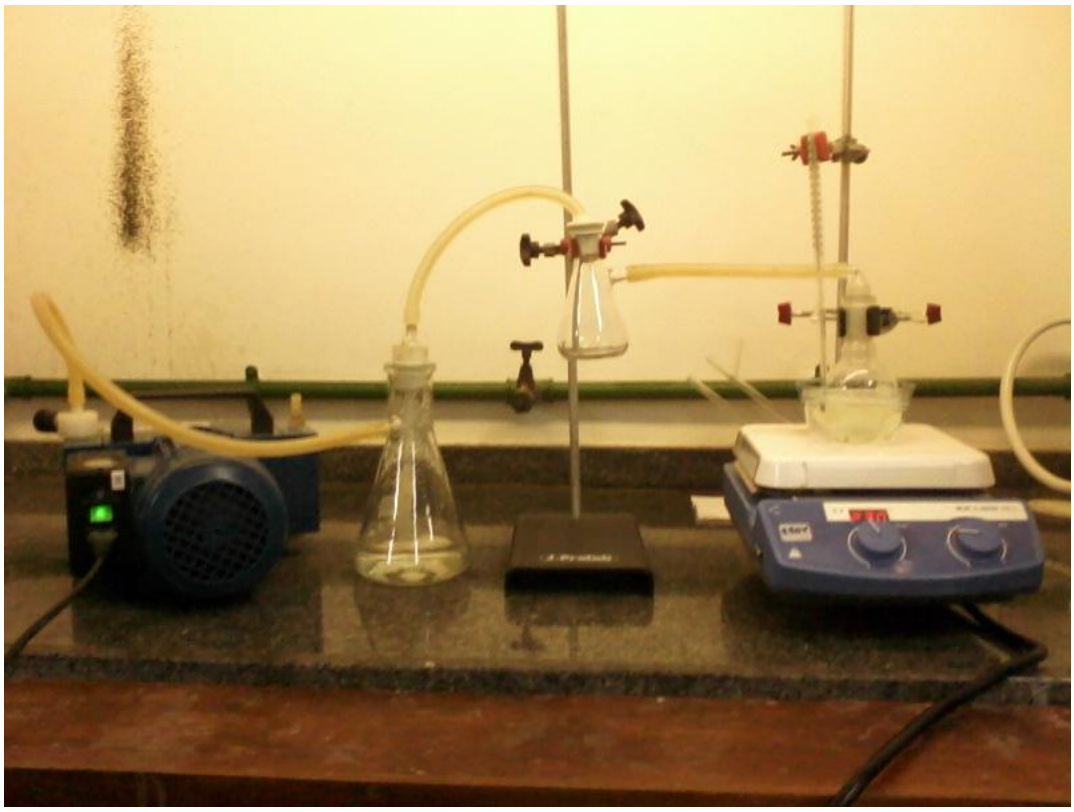


Figura 22: Sistema com pressão reduzida, utilizado para realização da reação de glicerina com ureia, para produção do padrão de carbonato de glicerina.

Por fim, concentrou-se a solução e pesou-se o produto extraído de modo que se pode calcular o rendimento da reação, em relação ao glicerol, igual a

6,2%. Tal rendimento pode ser baixo, porém o produto obtido foi de pureza elevada, como pode ser visto na figura 23, e a quantidade produzida foi o bastante para a produção de soluções e, consequentemente, para a elaboração da curva.

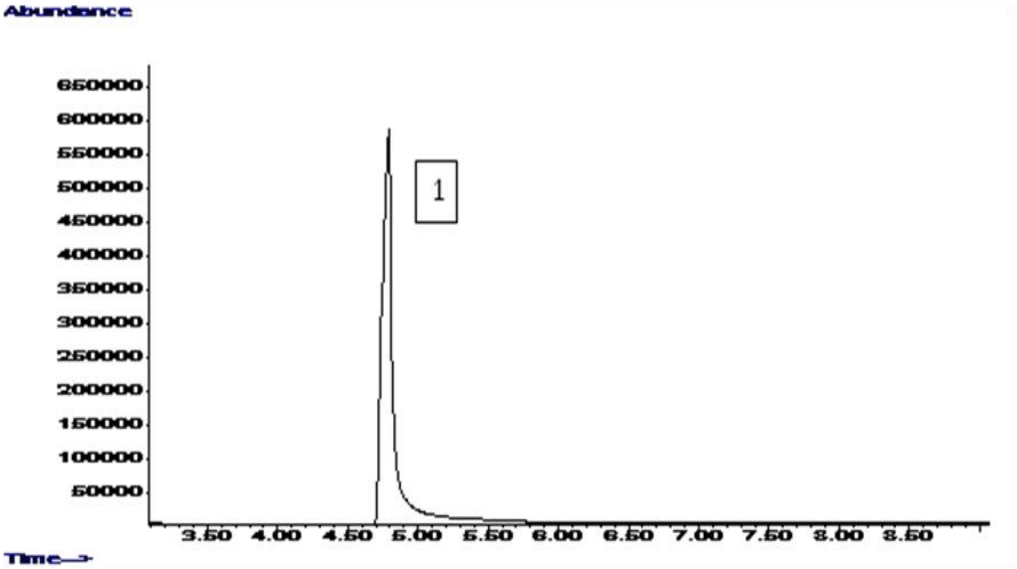


Figura 23: Cromatograma da análise da reação entre glicerol e ureia após a extração. O pico 1 refere-se ao carbonato de glicerol.

A obtenção do produto desejado foi confirmada pela análise do espectro de massas (ver figura 24), segundo a proposta de fragmentação da molécula do carbonato de glicerol apresentada na figura 25.

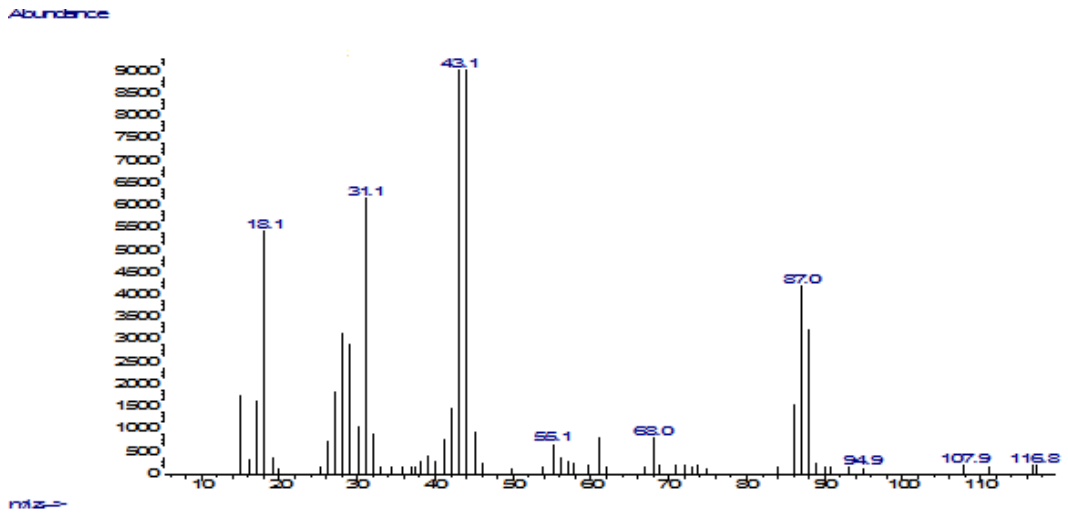


Figura 24: Espectro de massa referente ao pico 1 do cromatograma da figura 23.

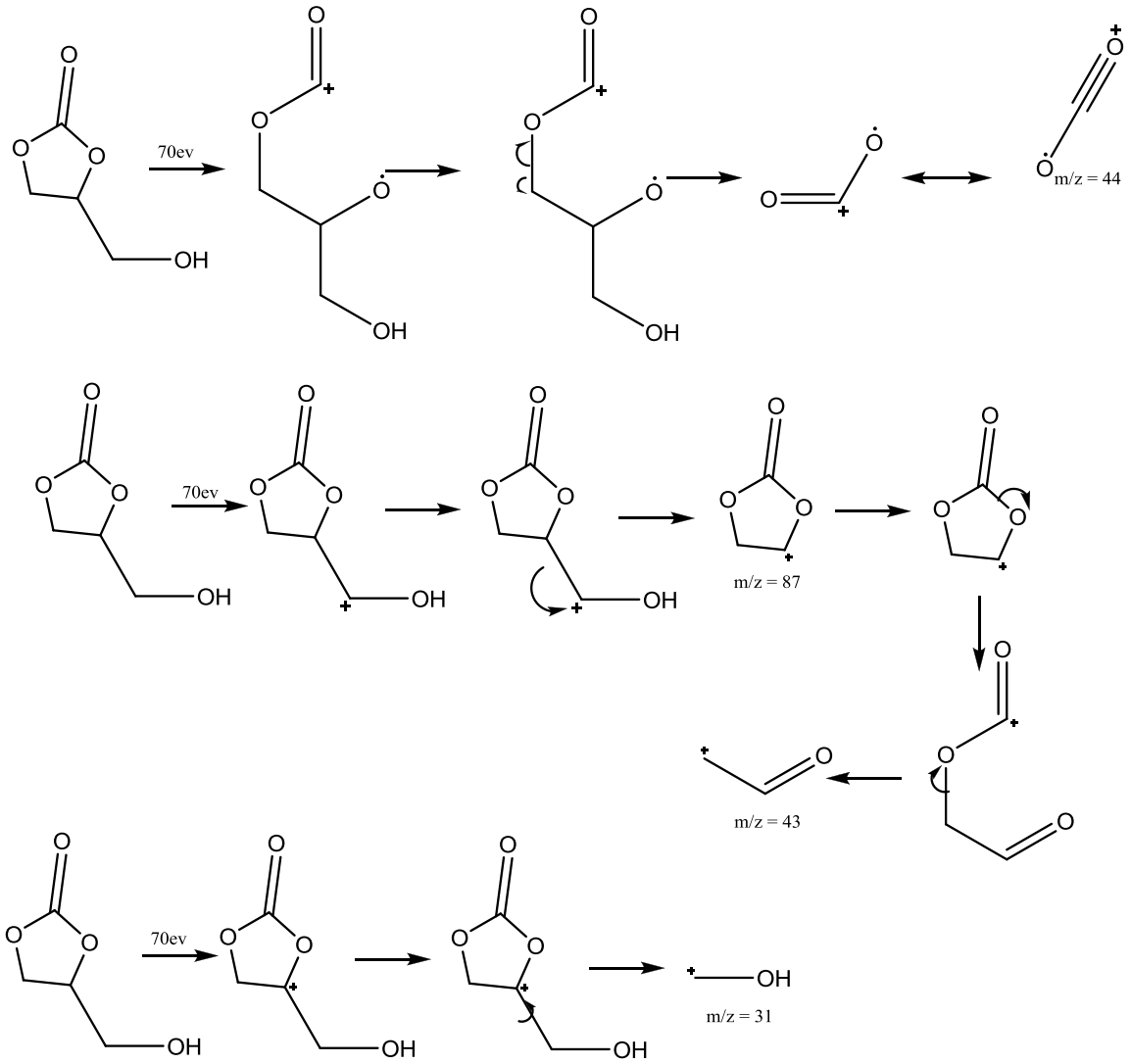


Figura 25: Proposta de fragmentação de massas para a molécula do carbonato de glicerol referente ao espectro de massas da figura 24.

4.3.2 – Obtenção de curva de calibração

A partir do padrão de carbonato de glicerina puro, pôde-se obter uma curva de calibração seguindo o procedimento seguinte:

Em um balão volumétrico de 5,0 mL, pesou-se 502,3 mg de carbonato de glicerina e completou-se o volume com etanol PA, sendo essa chamada de solução 1.

Em outro balão volumétrico de 5,0 mL, adicionou-se um dado volume de etanol e uma alíquota de 5 µL da solução 1. Em seguida, essa solução teve seu volume completo e foi denominada de solução 2.

A curva foi feita em vial de 1,5 mL por meio da adição de alíquotas da solução 2, descrita na tabela 3, e volume final de solução de 1,0 mL.

Tabela 3: Preparo da curva de calibração.

Solução	Alíquota da sol. 2 (µL)	Volume de etanol (µL)	Concentração (mg/L)
Ponto 1	100	900	10
Ponto 2	200	800	20
Ponto 3	300	700	30
Ponto 4	400	600	40
Ponto 5	500	500	50

Ao analisar as soluções descritas, por pontos de 1 a 5, no CG-MS no modo de monitoramento seletivo de íons, focando nos íons com razão massa carga de 44,00; 87,00; 117,00, foi possível traçar uma curva de resposta por concentração do carbonato de glicerina em ppm, como demonstrado pela figura 26.

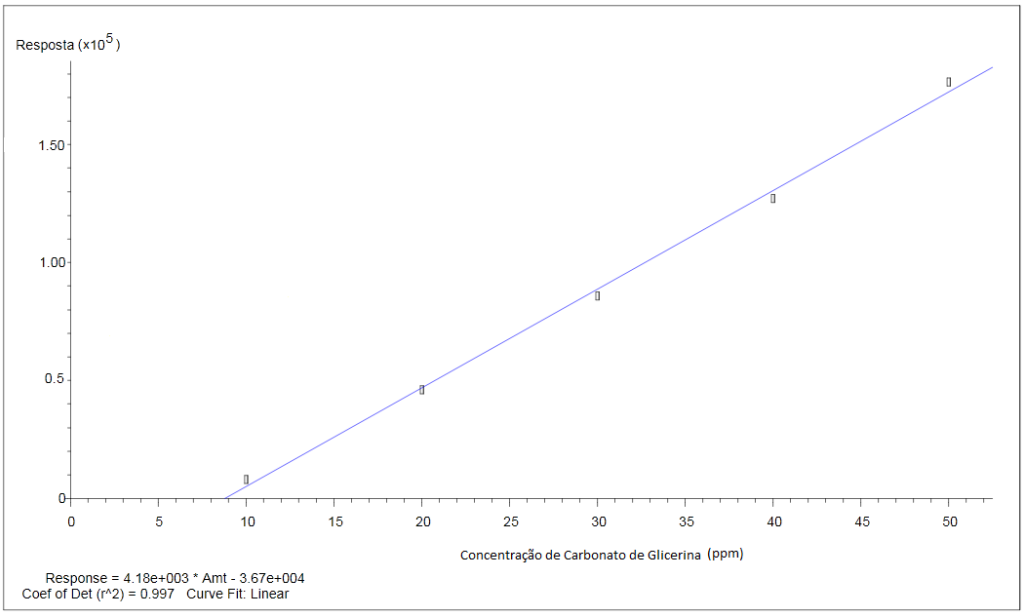


Figura 26: Gráfico de resposta x concentração de carbonato de glicerina, em ppm.

A partir da equação da reta obtida pela ánalise das cinco soluções foi possível a quantificação do carbonato de glicerina nas reações estudadas neste trabalho.

4.3.3 – PREPARO DOS CATALISADORES

Todos os catalisadores zeóliticos produzidos neste trabalho foram preparados a partir da zeólita NaY (CBV100 da Zeolyst), que, segundo o fabricante, apresenta as características descritas na tabela 4.

Tabela 4: Características da zeólita Y, CBV 100. (ZEOLYST INTERNATIONAL)

Zeólita Y	Razão molar SiO_2/Al_2O_3	Cátion	Na_2O (%)	Tamanho da célula, Å	Área superficial m²/g
CBV 100	5,1	Sódio	13,0	24,65	900

4.3.3.1 – Método de impregnação

Em um balão de fundo redondo de 500 mL com junta esmerilhada, foram adicionados 10,0 g da zeólita NaY, uma massa de sal referente a 5% e a 25% mássico em relação ao metal, como mostrado na tabela 5, e 200 mL de água deionizada. Acoplou-se o balão ao rotaevaporador, onde se realizou a retirada da água de forma gradual. Posteriormente, o sólido restante foi raspado do balão e transferido para um cadinho de porcelana, sendo seco e calcinado como descrito no item 4.3.3.3 deste trabalho.

Tabela 5: Massa dos sais para preparo das zeólitas, por impregnação.

Sal	Percentual mássico	Massa do sal (g)	Nome da zeólita
$SnCl_2 . 2H_2O$	5%	1,00	SnY 5% Imp
$SnCl_2 . 2H_2O$	25%	4,75	SnY 25% Imp
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	5%	2,48	NiY 5% Imp
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$	25%	12,39	NiY 25% Imp
$AgNO_3$	5%	0,79	AgY 5% Imp
$AgNO_3$	25%	3,94	AgY 25% Imp
$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$	5%	1,90	CuY 5% Imp
$Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$	25%	9,51	CuY 25% Imp
$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$	5%	3,62	FeY 5% Imp
$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$	25%	18,08	FeY 25% Imp
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	5%	2,34	ZnY 5% Imp
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	25%	11,37	ZnY 25% Imp

4.3.3.2 – Método de troca iônica

Em um erlemmeyer de 500 mL, adicionaram-se 200 mL de água deionizada e, com o auxílio de uma placa de aquecimento, colocou-se sob agitação magnética e elevou-se a temperatura até 70 °C. Em seguida,

adicionou-se a massa do sal, conforme mostrado na tabela 6; e, posteriormente, 10,0 g de zeólita NaY. Deixou-se o sistema nessas condições de temperatura e sob agitação por 24 horas. Em seguida, filtrou-se a vácuo e lavou-se o sólido com 200 mL de água deionizada. A exceção foi a troca com ferro, onde a separação e lavagem foram realizadas na centrífuga, devido ao pequeno tamanho das partículas do precipitado formado. Posteriormente, o sólido obtido foi seco e calcinado como descrito no item 4.4.2.4 deste trabalho.

É importante salientar que não foi realizado o acompanhamento do pH durante o preparo desses catalisadores.

Tabela 6: Massa dos sais para preparo das zeólitas, por troca iônica.

Sal	Percentual mássico	Massa do sal (g)	Nome da zeólita
$SnCl_2 . 2H_2O$	25%	4,75	SnY 25% Troc
$AgNO_3$	25%	3,94	AgY 25% Troc
$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$	25%	18,08	FeY 25% Troc
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$	25%	11,37	ZnY 25% Troc

4.3.3.3 – Secagem inicial, calcinação e secagem pré-reacional dos catalisadores

A metodologia de secagem consiste em levar o cadinho de porcelana com o catalisador a uma estufa, de maneira que esse permanece por um período aproximado de 18 horas a 100 °C.

Após a secagem, o catalisador foi calcinado, procedendo-se o aquecimento em mufla a 450 °C, por um período de 3 horas, em uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Após a secagem e a calcinação, o catalisador encontra-se pronto, necessitando apenas ser ativado previamente ao uso.

A secagem pré-reacional é realizada tratando-se a zeólita em mufla a 300 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para realização das reações, utilizando os sais como catalisadores, efetuou-se o condicionamento prévio dos sais – $AgNO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $SnCl_2$ – conforme o procedimento de secagem, calcinação e ativação descritos anteriormente.

4.3.4 – APLICAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DO GLICEROL COM O DIÓXIDO DE CARBONO

4.3.4.1 – Procedimento reacional

Em um reator PARR® de 100 mL fez-se adição de 25,2 g de glicerina e uma massa de catalisador correspondente a 2 mmol do metal (teor nominal). As massas das zeólitas e dos sais estão mostradas na tabela 7. Acoplou-se, então, o reator ao sistema mostrado na figura 26 e realizou-se a adição do dióxido de carbono, até uma pressão inicial de 100 bar. Em seguida, o sistema foi aquecido até 180 °C, mantendo-se sob agitação magnética.

Figura 26: Foto do sistema do reator montado e em uso.

Tabela 7: Massa das zeólitas e dos sais tratados utilizados nas reações.

Zeólitas	Massas utilizadas (g)	Zeólitas	Massas utilizadas (g)
NaY	0,4768	**CuY 5% Imp**	2,5461
$SnCl_2$	0,3785	**CuY 25% Imp**	0,5074
SnY 5% Imp	4,7462	**$Fe(NO_3)_3$**	0,4838
SnY 25% Imp	0,9498	**FeY 5% Imp**	2,1663
SnY 25% Troc	0,9494	**FeY 25% Imp**	0,4461
NiY 5% Imp	2,3470	**FeY 25% Troc**	0,4486
NiY 25% Imp	0,4695	**$Zn(NO_3)_2$**	0,3793
$AgNO_3$	0,3391	**ZnY 5% Imp**	2,6160
AgY 5% Imp	4,3149	**ZnY 25% Imp**	0,5227
AgY 25% Imp	0,8638	**ZnY 25% Troc**	0,5227
AgY 25% Troc	0,8646		

Após 3 horas de reação, o aquecimento foi cessado e o reator submerso em banho de gelo por aproximadamente 15 minutos. O conteúdo do reator foi retirado por meio da adição de 30 mL de etanol, sendo transferido para um Bécker de 100 mL e filtrado a vácuo. O filtrado foi levado a um balão de fundo redondo de 125 mL com junta esmerilhada e concentrado no rotaevaporador. Com o líquido resultante efetuou-se o preparo da solução de análise e o procedimento de análise descritos nos itens 4.3.4.2 e 4.3.4.3.

4.3.4.2 – Preparo das soluções de análise

Em um balão volumétrico de 5,0 mL, pesou-se aproximadamente 0,5 g do produto e diluiu-se com etanol até completar o volume do recipiente. Dessa solução, coletou-se uma alíquota de 30 µL, que foi dispensada e diluída em um vial de 1,5 mL, gerando 1 mL de solução em etanol.

4.3.4.3 – Análise dos produtos reacionais

As soluções obtidas no item anterior foram analisadas por meio de injeção no espectrômetro de triplo eixo, modelo 5975 Network da Agilent, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV no modo SIM, com monitoramento seletivo dos íons com razão massa carga de 44,00; 87,00; 117,00. Esse equipamento está acoplado a um cromatrógrafo, modelo 7890, da Agilent. As condições de análise utilizadas foram: coluna capilar 30 m x 250 µm HP-5, fase estacionária apolar com 0,25 µm de metil-silicone, hélio como gás de arraste e uma razão de divisão de 10:1. A temperatura do injetor foi de 250 ºC, da interface do detector foi de 150 ºC e a da fonte de 230 ºC. A programação da temperatura da coluna foi 80 -

220 ºC numa taxa de aquecimento de 23 ºC/min, permanecendo na temperatura final por 3 min. Foram injetadas alíquotas de 2 µL.

4.3.5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ATIVOS

4.3.5.1 – Caracterização textural

A avaliação textural é feita através das informações obtidas a partir das isotermas de adsorção-dessorção (fisissorção) na temperatura do N_2 líquido. Fisissorção é um processo em que as moléculas gasosas interagem com superfícies sólidas sem compartilhamento ou troca de elétrons. O processo baseia-se fundamentalmente em interações de Van der Waals. É um processo reversível, exotérmico e com baixo calor de adsorção. Os gases entram em contato com um sólido adsorvente e em função da superfície apresentam um desbalanceamento de forças moleculares. As moléculas de gás adsorvidas atraem novas moléculas, formando multicamadas de gás adsorvido na superfície adsorvente.

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume dos poros) foram determinadas por fissorção de N_2. A análise foi realizada em um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, foram secas a 300 ºC durante 10 horas sob vácuo. Em seguida, foram obtidas as isotermas de adsorção de N_2 a -196 ºC, em diferentes pressões parciais de N_2, sendo posteriormente pesadas novamente. A partir desses resultados foi possível determinar a área específica pelo método BET. Esse método, criado por Brunauer, Emmett e Teller, é aplicável para adsorção em

multicamadas (BRUNAUER, 1940). O volume de poros foi determinado pelo método t-Plot.

4.3.5.2 – Caracterização por Difração de Raio-X (DRX)

A difração é um fenômeno que ocorre pelo espalhamento da radiação eletromagnética em contato com um arranjo periódico de centros (rede cristalina), com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Na maioria das direções, a interferência desses raios espalhados resulta no seu cancelamento ou destruição. Mas, em algumas direções, ocorre interferência construtiva ou reforço da radiação espalhada, produzindo feixes de alta intensidade (MULLER, 1972).

Na análise por difração de raios X, o ângulo de incidência θ é calculado experimentalmente. Portanto, se o comprimento de onda dos raios X é conhecido e os ângulos θ medidos experimentalmente, os valores de d(hkl) são calculados experimentalmente para os planos (hkl) do cristal. O caminho seguido pela radiação difratada deve ter o mesmo comprimento para todos os átomos de um dado plano (hkl) da estrutura cristalina. Isso resulta na condição clássica de reflexão, em que o raio incidente e o refletido (difratado no caso dos raios X) estão no mesmo plano com a normal a esse plano reticulado e fazem igual ângulo com esse plano.

O espectro de difração de raios X (DRX) das amostras foi coletado pelo método do pó, em um equipamento Rigaku (Ultima IV), nas seguintes condições de operação: radiação X (40 kV/20 mA); velocidade do goniômetro de 0,05 º, 2θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 90º. A interpretação qualitativa dos espectros foi efetuada por comparação entre

a zeólita inicial – NaY –, o sal tratado de determinado metal e as zeólitas trabalhadas com esse metal, e com difratogramas encontrados na base de dados ICSD.

4.3.5.3 – Caracterização por Fluorescência de Raio-X (FRX)

A análise por fluorescência de raios X é um método baseado na medida das intensidades (número de fótons detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos, emitidos pelos elementos que consistem a amostra. Os raios X excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento da amostra. Esse método é geralmente aplicado para a determinação de elementos com número atômico maior ou igual a 11. Os limites de detecção em materiais sólidos são tipicamente de algumas partes por milhão, mas a obtenção desses resultados depende de fatores como o elemento em análise e a composição da matriz de átomos (BERTINI, 1970).

A análise de fluorescência de raios X consiste em: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X. O objetivo desta técnica é determinar a composição elementar quantitativa da amostra.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro PW2400 da marca Philips, do Departamento de Geologia da UFRJ, que é munido de tubo de Rh de 3 KW de potência, seis cristais analisadores e dois detectores (selado e fluxo).

A perda de fogo, LOI, foi determinada através da obtenção do peso da amostra antes e depois da mesma ser levada a 950 °C por 30 minutos. Os elementos foram detectados a partir de 1,0 g de pó do material misturados com

7,0 g de tetraborato de lítio. As condições analíticas para a dosagem dos elementos presentes foram: detectores selado e de fluxo, cristais analisadores PET, Ge, PX1, PX3 e LIF200 e potência de 24 KV e 90 mA ou 50 KV e 50 mA, dependendo do elemento químico a ser detectado. Com base nas análises de padrões, o erro analítico relativo estimando é: Si, Al (<1%), Fe, Mg, Ca (1-2%), Ti, Na,K (3-5%), P e outros elementos traços (≤ 6%). As curvas de calibração foram obtidas a partir de análises de padrões de óxidos puros dos elementos.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – APLICAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DA GLICERINA COM O DIÓXIDO DE CARBONO

Buscando a possibilidade de comparação, a massa de catalisador utilizada em todas as reações foi correspondente a 2 mmol do metal, sendo esse um teor nominal.

O estudo se iniciou com o teste reacional na presença da zeólita original, NaY. Todavia, nas condições reacionais utilizadas, não se obteve a formação do carbonato de glicerol. Em seguida, os catalisadores impregnados foram testados, e os rendimentos percentuais, em relação às quantidades molares de glicerina utilizada, são mostrados na tabela 8.

Tabela 8: Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os catalisadores impregnados e da NaY.

Catalisadores	Rendimento da reação
NaY	0,0
AgY 25%	5,6
AgY 5%	5,5
CuY 25%	0,0
CuY 5%	0,0
NiY 25%	0,0
NiY 5%	0,0
SnY 25%	5,1
SnY 5%	2,6
ZnY 25%	5,8
ZnY 5%	0,0
FeY 25%	4,0
FeY 5%	0,0

Os resultados com os catalisadores impregnados mostraram que espécies dos seguintes metais apresentavam propriedades catalíticas: prata (Ag), estanho (Sn), ferro (Fe) e zinco (Zn). Os melhores rendimentos foram obtidos nos catalisadores com percentuais mássicos de 25%. Devido a esse fato é que se optou em seguir o estudo produzindo catalisadores pelo método de troca iônica, utilizando apenas Ag, Sn, Fe e Zn com percentual de 25%.

A metodologia de troca iônica foi proposta utilizando-se a mesma quantidade de metal usado no método de impregnação. Sendo assim, os valores de metais utilizados encontram-se bastante elevados e divergentes das metodologias encontradas na literatura. Logo, faz-se necessário salientar que, apesar da nomenclatura atribuída ao método, como sendo de troca iônica, não foram utilizados os artifícios normalmente empregados nessa metodologia, como por exemplo, o acompanhamento contínuo do pH ao longo do procedimento e as curvas de troca iônica na zeólita Y.

Os rendimentos dos catalisadores sintetizados por esse método estão presentes na tabela 9.

Como pode ser notado, dentre os metais que apresentaram atividade, o zinco e o ferro impregnados de 5% não apresentaram conversão. Isso pode ser explicado caso o teor real de metal se encontre muito abaixo do nominal.

Tabela 9: Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os catalisadores obtidos pelo método de troca iônica.

Catalisadores	Rendimento da reação
AgY 25%	3,0
SnY 25%	3,3
ZnY 25%	3,9
FeY 25%	3,1

Posteriormente aos testes com os catalisadores zeolíticos, utilizaram-se os sais precursores dos metais, os quais foram calcinados com o mesmo procedimento usado para as zeólitas. Os resultados se encontram na tabela 10.

Tabela 10: Rendimento percentual de carbonato de glicerol, em relação ao glicerol, para as reações com os sais tratados.

Nome do catalisador	Sal precursor	Rendimento da reação
Sal de Prata	AgNO3	3,5
Sal de Estanho	SnCl2 . 2H2O	2,6
Sal de Zinco	Zn(NO3)2 . 6H2O	2,7
Sal de Ferro	Fe(NO3)3 . 9H2O	5,0

O fato de os sais tratados apresentarem atividade demonstra-se bastante interessante. Uma vez que a calcinação de sais tende a gerar óxidos, há possibilidade de essa ser a espécies ativa encontrada neste estudo.

Li e colaboradores (2011) relatam um estudo teórico onde se calcula a constante de equilíbrio da reação de glicerol e CO_2 e comparam os resultados a

outros encontrados na literatura (ARESTA *et al.*, 2006; VIEVILLE *et al.*, 1998). Os autores afirmam que o aumento na pressão reacional é favorável ao equilíbrio químico (tabela 11), apesar de a constante de equilíbrio ser muito baixa, mesmo a pressões superiores, como 5 MPa. No entanto, quando a temperatura é aumentada, o valor da constante diminui ligeiramente (tabela 12). Foi concluído pelos pesquisadores que, como essa constante é muito pequena, a reação apresenta-se termodinamicamente limitada. Por isso, são usuais os baixos valores de rendimento.

Tabela 11: Efeito da pressão reacional em K para a reação de glicerol e CO_2, a temperatura 453,15 K. (LI *et al.*, 2011)

$P/P^{\ominus}$	**K**
0,000197	$2,19 \times 10^{-9}$
0,001	$1,11 \times 10^{-8}$
0,01	$1,11 \times 10^{-7}$
0,1	$1,11 \times 10^{-6}$
1	$1,11 \times 10^{-5}$
10	$1,11 \times 10^{-4}$
20	$2,22 \times 10^{-4}$
30	$3,33 \times 10^{-4}$
40	$4,44 \times 10^{-4}$
50	$5,55 \times 10^{-4}$

$P/P^{\ominus}$ razão entre a pressão reacional e a pressão padrão 101,325 Pa.

Tabela 12: Constante de equilíbrio K da reação de glicerol com CO_2, para diferentes temperaturas e em pressão 5 MPa. (LI *et al.*, 2011)

T (K)	K
298,15	$3,27 \times 10^{-3}$
313,15	$2,723 \times 10^{-3}$
333,15	$2,161 \times 10^{-3}$
353,15	$1,769 \times 10^{-3}$
373,15	$1,513 \times 10^{-3}$
393,15	$1,366 \times 10^{-3}$
413,15	$1,314 \times 10^{-3}$
433,15	$1,355 \times 10^{-3}$
453,15	$1,506 \times 10^{-3}$

O valor da constante de equilíbrio encontrada pelo autor nas condições de temperatura e pressão iguais a 453,15 K e 50 bar (5 MPa) associada aos valores de concentração de glicerol e CO_2 utilizados neste trabalho possibilitam o cálculo do rendimento em relação ao glicerol, nessas condições. Assim, o valor calculado é de 2,3%. Alguns dos rendimentos obtidos neste trabalho apresentam-se acima desse, sendo explicados pelo fato de a pressão usada ser o dobro da pressão que foi utilizada para tais cálculos.

Para maior compreensão da composição e da estrutura dos catalisadores, as caracterizações foram feitas visando, então, à possibilidade de gerar propostas do funcionamento e melhor entendimento dos resultados catalíticos.

5.2 – Análise de Difração de Raio X (DRX)

Análises comparativas dos difratogramas das zeólitas com os metais da NaY e dos sais tratados sugerem a ocorrência de deposição dos metais na zeólita na forma de espécies semelhantes a encontradas nos sais tratados, de modo que os difratogramas das zeólitas preparadas correspondem a sobreposições dos difratogramas da zeólita NaY e do sal tratado, como apresentado nas figuras 28, 29, 30 e 31, sendo as principais distinções nas intensidades dos picos. Somente no caso dos catalisadores de ferro, figura 30, percebe-se que a deposição ocorreu de forma irregular, de modo que o cristal formado apresenta-se amorfo, indicando uma possível quebra da estrutura da zeólita. Isso possívelmente ocorreu devido à acidez da solução, estando o pH próximo de 1. Assim, tal resultado impede uma maior certeza na identificação do material formado.

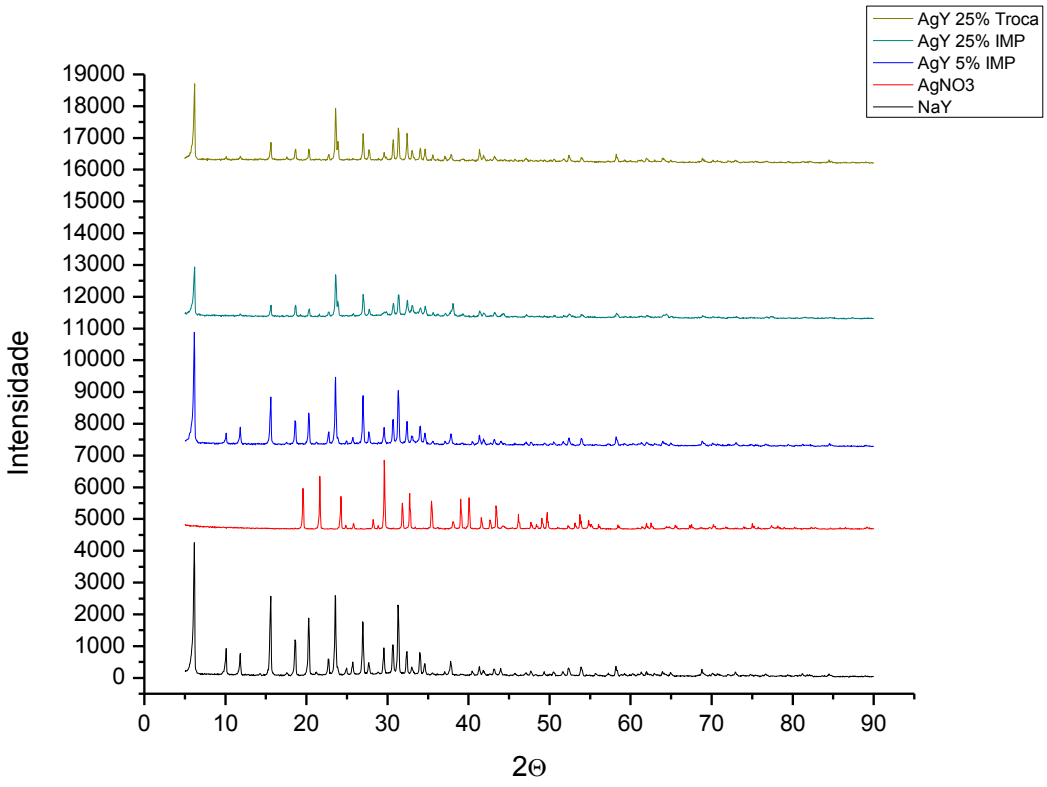


Figura 28: Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de prata.

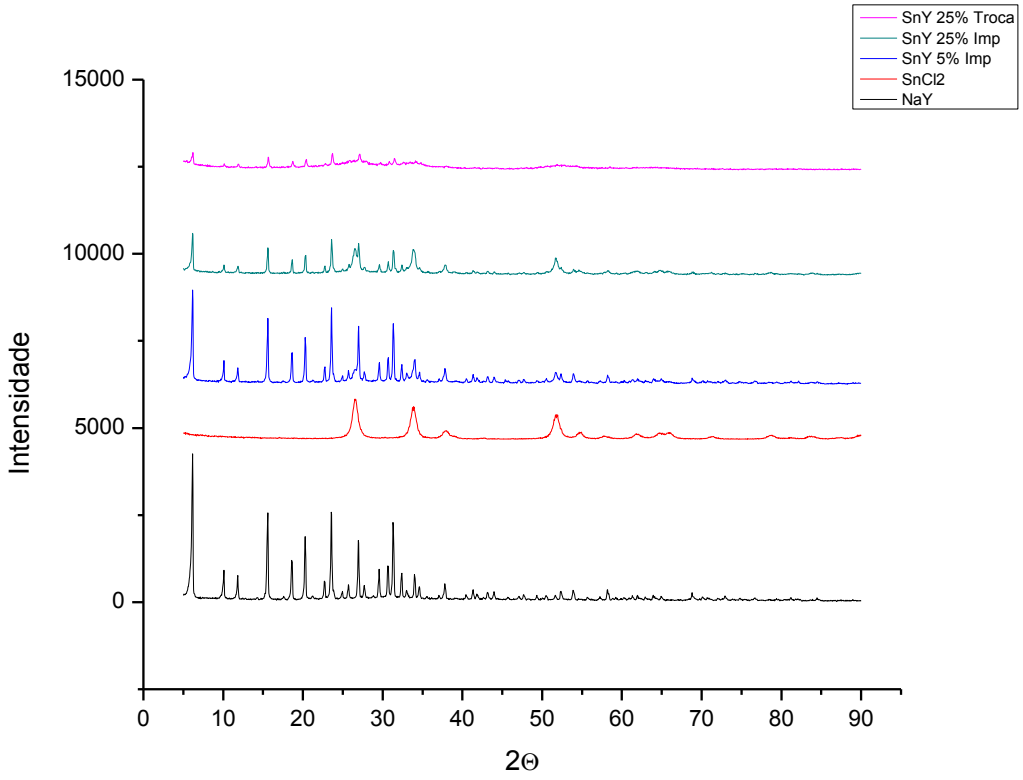


Figura 29: Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de estanho.

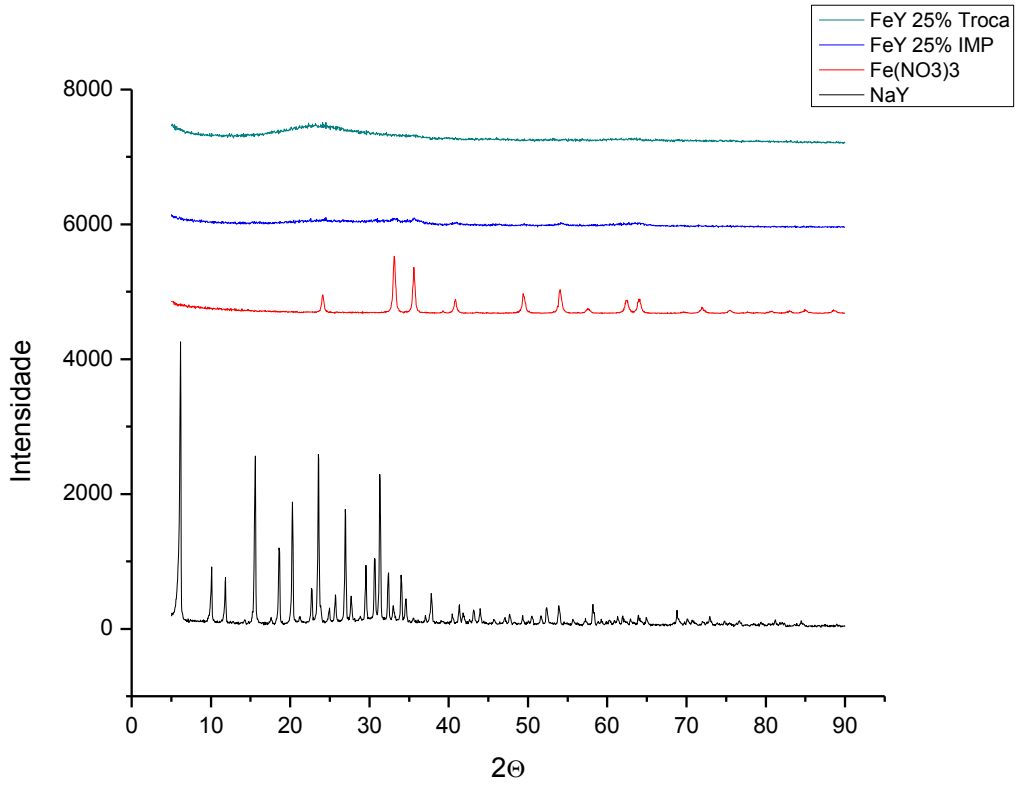


Figura 30: Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de ferro.

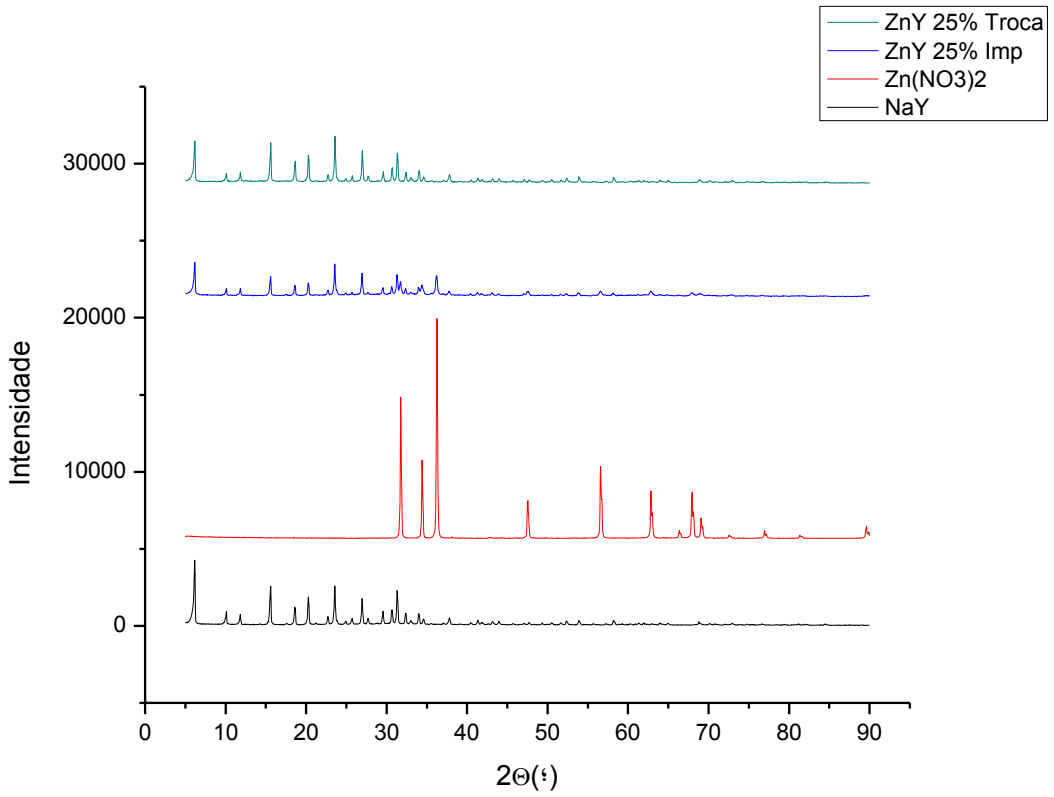


Figura 31: Gráfico comparativo da análise de DRX, da NaY e dos catalisadores de zinco.

Como indicativo da presença do metal na zeólita, pode-se notar que, com o aumento da quantidade de metal adicionado, há uma diminuição da intensidade dos picos de identificação da NaY. Isso foi percebido mesmo nos casos em que os picos dos óxidos não apresentavam intensidade suficiente para serem notados. Tal fato pode estar associado à abosrção do raio X pelo metal, já que são átomos mais pesados que silício e alumínio. Mas também pode significar que houve alguma perda de estrutura cristalina da zeólita, formando material amorfo.

Para identificação do principal composto formado após o tratamento dos sais, fez-se a busca de seus difratogramas na base de dados ICSD.

No caso da prata, constatou-se que para a maior parte do material não houve alteração na composição e o obtido após a calcinação continuou sendo o

$AgNO_3$, de sistema cristalino ortorrômbico, figura 32. No entanto, há possibilidade de ocorrência de outros compostos em menor proporção, por exemplo, o óxido de prata.

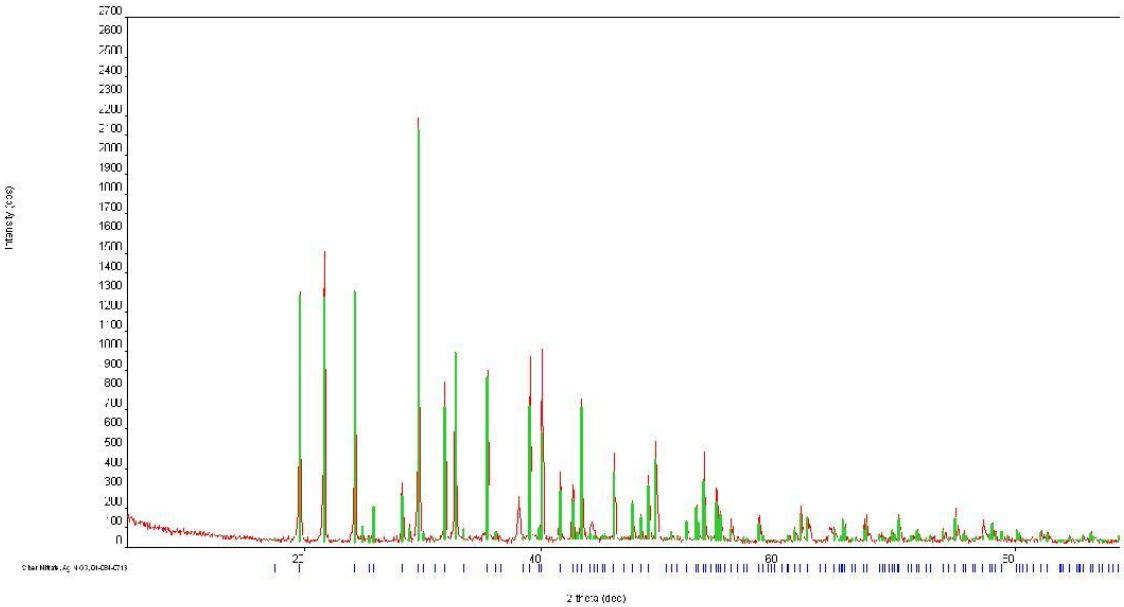


Figura 32: Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do $AgNO_3$ encontrado base de dados ICSD, onde o traçado vermelho refere-se ao $AgNO_3$ tratado e as linhas verdes ao $AgNO_3$ encontrado na base ICSD.

Tal resultado sugere que a temperatura de calcinação empregada nesse trabalho não foi suficiente para a decomposição do nitrato de prata ($AgNO_3$), embora na literatura encontre-se que tal fato ocorre a 440 ºC (PATNAIK, 2002).

A análise da figura 33 possibilitou o reconhecimento do material formado após a calcinação do $SnCl_2$ como sendo o SnO_2, de sistema cristalino tetragonal. Tal formação está de acordo com a literatura, que afirma que o cloreto de estanho II se decompõe quando aquecido fortemente e que a forma mais estável encontrada do óxido de estanho ocorre para o metal com número de oxidação +4 (PATNAIK, 2002).

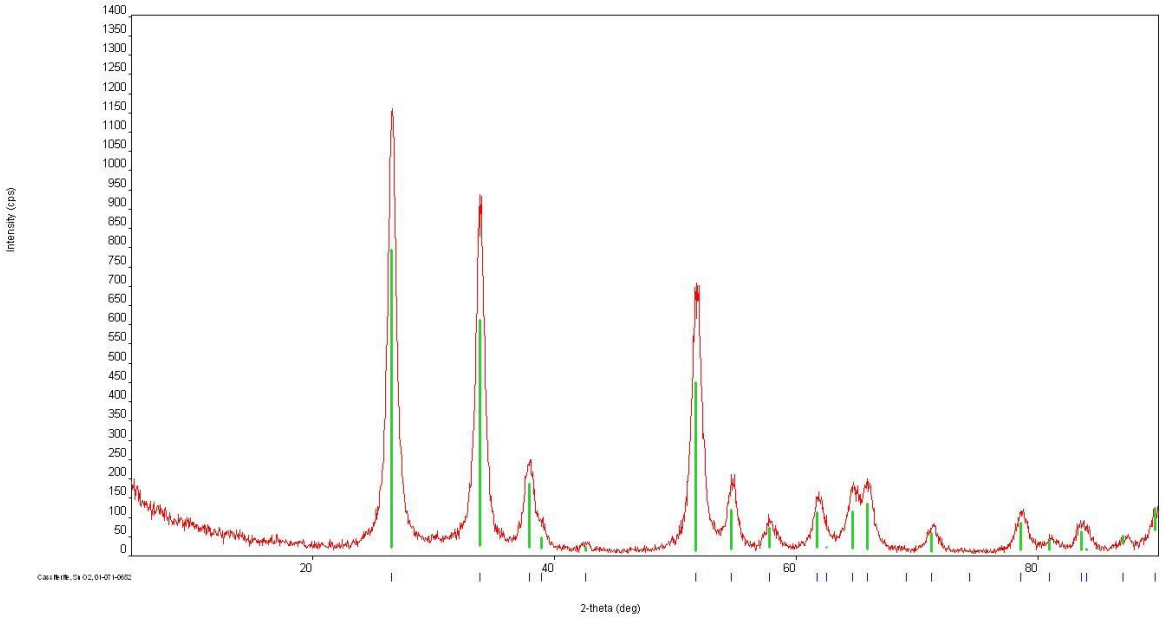


Figura 33: Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do SnO_2 encontrado na base de dados ICSD, onde o traçado vermelho refere-se ao $SnCl_2$ tratado e as linhas verdes ao SnO_2.

Os difratogramas encontrados para os catalisadores de ferro não possibilitam uma comparação direta do sal tratado com as zeólitas, porém, por se tratar de um mesmo sal passando por um mesmo procedimento de tratamento e por apresentarem coloração marrom avermelhada semelhante, acredita-se que a forma que o ferro foi introduzido na zeólita foi a mesma gerada no tratamento do sal, porém na presença da zeólita, não ocorreu a formação dos cristais conforme esperado. Então, para continuidade da análise e possibilidade de propor um mecanismo, tal dedução foi tomada como base. O material formado pelo tratamento do sal foi identificado por busca na base de difratogramas ICSD, sendo reconhecido como o óxido de ferro III (Fe_2O_3), como demonstrado na figura 34, de sistema cristalino trigonal.

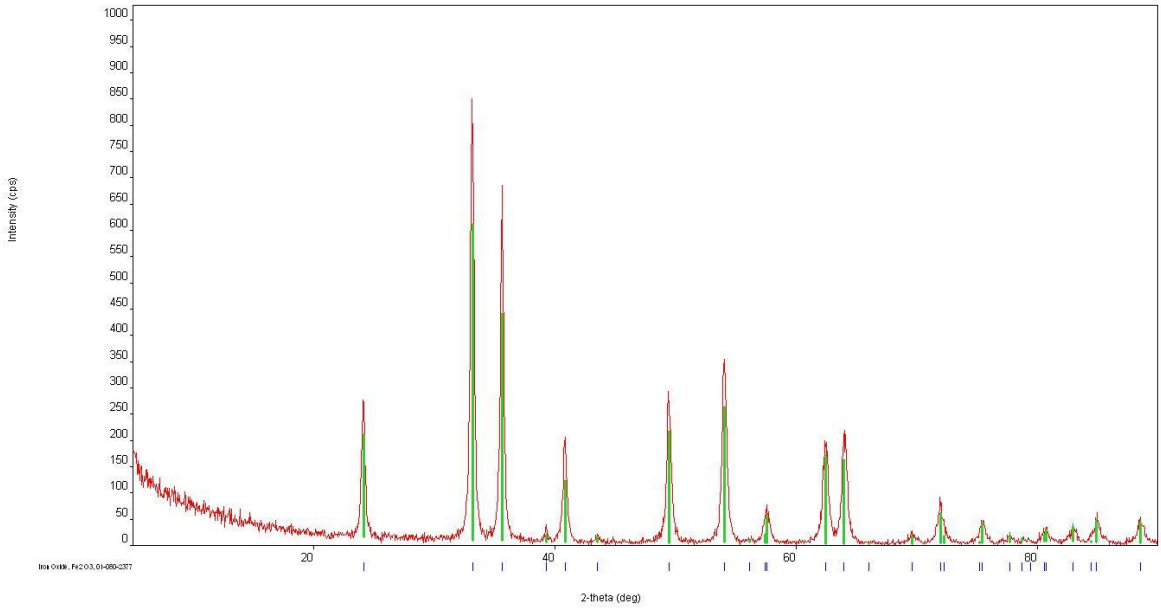


Figura 34: Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do Fe_2O_3 encontrado na base de dados ICSD.

Da busca do difratograma do sal de zinco tratado na base de dados, figura 35, obteve-se como resposta o óxido de zinco (ZnO), de sistema cristalino hexagonal.

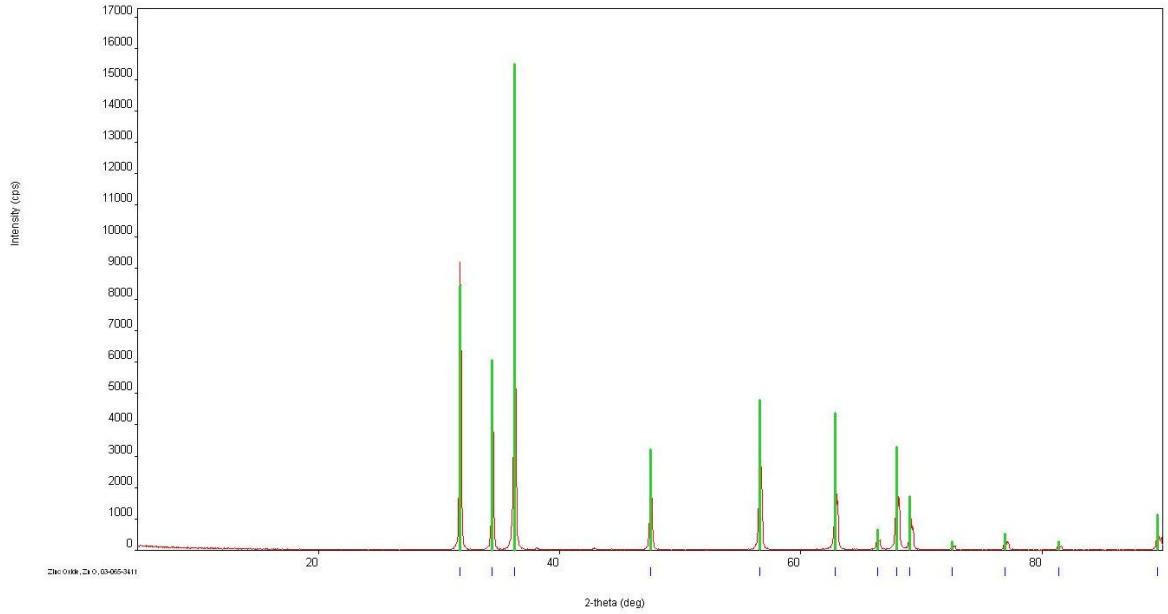


Figura 35: Gráfico com sobreposição da análise de DRX, do sal tratado e do ZnO encontrado na base de dados ICSD.

5.3 – Análise de Fluorescência de Raio X (FRX)

A análise de FRX permite a quantificação dos metais, assim como os demais elementos, presentes em cada zeólita estudada. Porém, faz-se necessária a análise da zeólita NaY antes da avaliação das demais zeólitas produzidas, cujos dados estão na tabela 13.

Tabela 13: Resultado de FRX da zeólita NaY, em base seca.

Composto	Conc.(%)
Na_2O	10,9
Al_2O_3	23,3
SiO_2	65,1
CaO	0,5
Fe_2O_3	0,2

.

Os valores de L.O.I. e SAR obtidos para o material são 25,7 e 2,4 respectivamente.

Os resultados obtidos para os catalisadores produzidos são apresentados nas tabelas 14, 15, 16 e 17.

Todas as zeólitas apresentaram um L.O.I. de cerca de 20%, sendo um indicativo da umidade encontrada nesses materiais.

Com exceção do sal de prata, que não pode ser avaliado, pois reagiu com o cadinho durante a calcinação, os demais sais tratados possuíam baixos valores de L.O.I., alcançando no máximo 2%. Apenas no caso do zinco, foi notada a contaminação por outro metal, o magnésio, em quantidade traço.

Tabela 14: Resultado de FRX dos catalisadores de Prata.

	Componentes Conc. (%)						
Catalisador	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**SAR**	**Ag_2O**	**Ag**	**Outros**
AgY 5% Imp	10,2	22,0	65,4	2,5	2,3	2,1	Fe_2O_3 = 0.1
AgY 25% Imp	10,40	21,60	61,60	2,4	6,40	5,90	Fe
AgY 25% Troca		25,90	71,70	2,3	2,40	2,20	Na

Tabela 15: Resultado de FRX dos catalisadores de Estanho.

	Componentes Conc. (%)						
Catalisador	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**SAR**	**SnO_2**	**Sn**	**Outros**
SnY 5% Imp	9,60	22,40	66,10	2,5	1,80	1,40	Fe_2O_3
SnY 25% Imp	8,20	19,90	58,80	2,5	13,10	10,30	Fe
SnY 25% Troca	2,60	20,80	68,10	2,8	8,50	6,70	Fe

Tabela 16: Resultado de FRX dos catalisadores de Ferro.

	Componentes Conc. (%)						
Catalisador	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**SAR**	**Fe_2O_3**	**Fe**	**Outros**
FeY 25% Imp	7,80	17,90	51,00	2,4	23,20	16,30	Nb
FeY 25% Troca		1,70	88,70	44,2	9,60	6,70	

Tabela 17: Resultado de FRX dos catalisadores de Zinco.

	Componentes Conc. (%)						
Catalisador	**Na_2O**	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**SAR**	**ZnO**	**Zn**	**Outros**
ZnY 25% Imp	13,70	17,50	50,80	2,5	18,00	14,50	Mg, Fe, Nb
ZnY 25% Troca	6,10	22,60	63,80	2,4	7,50	6,00	Fe

Todas as zeólitas preparadas apresentaram percentuais de metais menores que o esperado. Como explicação para tal, pode-se atribuir a absorção de água pelos sais, de modo que, quando pesados, essa foi maior do que a relatada pelo fabricante. A menor quantidade de metais pode ser o fator que fez com que não tenha ocorrido conversão para as zeólitas impregnadas com zinco e ferro, percentual de 5%.

Outro aspecto a ser notado em tal análise é a menor quantidade dos metais apresentadas pelas zeólitas preparadas por troca, quando comparadas às produzidas por impregnação, assim como a diminuição da concentração do sódio nesses materiais. Tais fatos podem ser explicados pela eficiência da troca dos metais, de modo que o sódio presente na zeólita Y foi retirado da estrutura, ficando assim em solução e sendo, posteriormente, retirado do sistema nas etapas de filtração e lavagem.

Ao avaliar a SAR, pode-se notar a manutenção da estrutura da zeólita na maioria dos casos, com exceção apenas da zeólita de ferro produzida por troca iônica, onde a razão encontrada foi bastante elevada, indicando a perda do alumínio e quebra da estrutura.

5.3.1 – Relação entre rendimento e catalisador

Uma vez que os valores reais de mols dos metais encontrados nas zeólitas são diferentes dos valores nominais, foi feita a relação do rendimento reacional pelo número de mols do catalisador, de modo que o valor possibilita a comparação entre os diferentes catalisadores, figura 36.

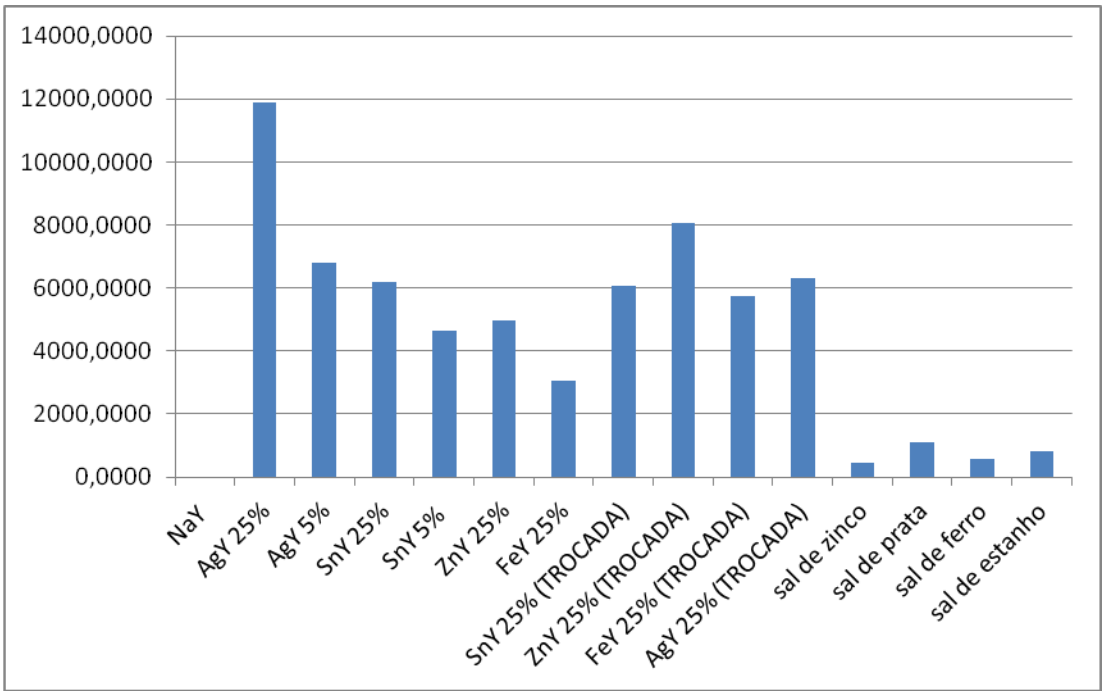


Figura 36: Gráfico comparativo das relações entre os rendimentos e o número de mols dos metais para os diferentes catalisadores empregados.

O catalisador de prata impregnado apresentou o melhor rendimento em relação ao número de mols do metal utilizado quando comparado a todos os outros catalisadores estudados. Os demais catalisadores preparados com esse metal apresentaram um menor rendimento, sendo o catalisador produzido pelo método de troca iônica mais ativo que o preparado por impregnação com 5%.

Os catalisadores de estanho não apresentaram distinção no rendimento entre as zeólitas preparadas por impregnação e por troca iônica nas proporções de 25%. Já o valor encontrado para a zeólita impregnada a 5% ficou abaixo desses.

Os catalisadores de ferro e zinco produzidos por troca iônica demonstraram rendimentos de carbonato de glicerol maiores do que quando produzidos pelo método de impregnação.

Os rendimentos obtidos para os sais tratados não foram significativos se comparados aos rendimentos dos catalisadores zeolíticos, quando se toma a relação desses rendimentos com o número de mols do metal utilizado.

5.4 – Análise Textural

Observada a distinção entre os rendimentos dos métodos, fez-se a análise textural em que se buscou a compreensão da disposição dos metais na superfície da zeólita e quão alterada foi a estrutura das zeólitas.

Da análise textural dos catalisadores, obtiveram-se os resultados de área superficial BET (m^2/g) e Volume dos poros (cm^3/g). Antes da avaliação das zeólitas produzidas, foi feita a análise da zeólita NaY e os dados estão dispostos na tabela 18.

Tabela 18: Resultados da análise textural da zeólita NaY.

Catalisador	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)
NaY	717	0,32

Os dados dos demais catalisadores são apresentados nas tabelas 19, 20, 21 e 22.

Tabela 19: Resultados da análise textural dos catalisadores de prata.

Catalisador	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)
AgY 5%	563	0,25
AgY 25% Imp	289	0,12
AgY 25% Troca	617	0,27

Tabela 20: Resultados da análise textural dos catalisadores de Estanho.

Catalisador	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)
SnY 5%	630	0,27
SnY 25% Imp	442	0,18
SnY 25% Troca	380	0,13

Tabela 21: Resultados da análise textural dos catalisadores de Ferro.

Catalisador	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)
FeY 25% Imp	62	0,09
FeY 25% Troca	436	0,13

Tabela 22: Resultados da análise textural dos catalisadores de Zinco.

Catalisador	Área Superficial BET (m^2/g)	Volume dos Poros (cm^3/g)
ZnY 25% Imp	407	0,18
ZnY 25% Troca	651	0,28

Nota-se que quanto maior a quantidade de metal nas zeólitas impregnadas menor tende a ser a área superficial. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da quantidade de metal, que acarreta uma maior ocupação dos poros, sendo esses preenchidos e ocasionando a diminuição da área superficial. Como a quantidade de metal é alta, há possibilidade da deposição na superfície da zeólita estar ocorrendo em várias camadas. Assim, as camadas depositadas mais próximas da zeólita poderiam não estar acessíveis aos reagentes, o que explicaria o menor rendimento de alguns catalisadores impregnados, quando se avalia a relação do rendimento ao número de mols do metal. Já que cátions de prata são maiores que os demais avaliados, sua sobreposição não afeta negativamente a atividade da zeólita impregnada. Assim, a sobreposição em camadas

possibilitaria a existência de lacunas, onde os reagentes seriam capazes de entrar.

Quando o processo de produção utilizado foi o de troca iônica, os valores encontrados para a área superficial e o volume dos poros foram maiores, com exceção apenas para os valores de zeólita com estanho. Isso ocorre devido à menor quantidade de metal presente na zeólita, de modo que há uma menor ocupação dos poros, que ficam acessíveis, tornando a superfície do material mais disponível.

As zeólitas de ferro apresentam uma área superficial muito baixa, o que está de acordo com o resultado da análise de DRX, onde se notou a total perda da estrutura da zeólita.

5.5 – Mecanismo Reacional

Na tentativa de explicar o caminho reacional, foi elaborada uma proposta de mecanismo que ocorre na superfície dos óxidos metálicos presentes no catalisador. A presença de óxidos metálicos na zeólita aumenta o caráter alcalino do material e possibilita a adsorção do CO_2 em sua superfície tornando-o mais reativo (OLIVEIRA *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2004). Em associação, ocorre a interação do glicerol com o óxido e a formação do alcóxido que posteriormente reage com a molécula de CO_2 adsorvida. Após dois ataques de oxigênios do glicerol ao carbono do dióxido de carbono, há a formação do carbonato cíclico.

Tal proposta se baseia no mecanismo reacional apresentado por Aresta (2006) e está representada na figura 37, onde, de forma genérica, utiliza-se o óxido de ferro como catalisador.

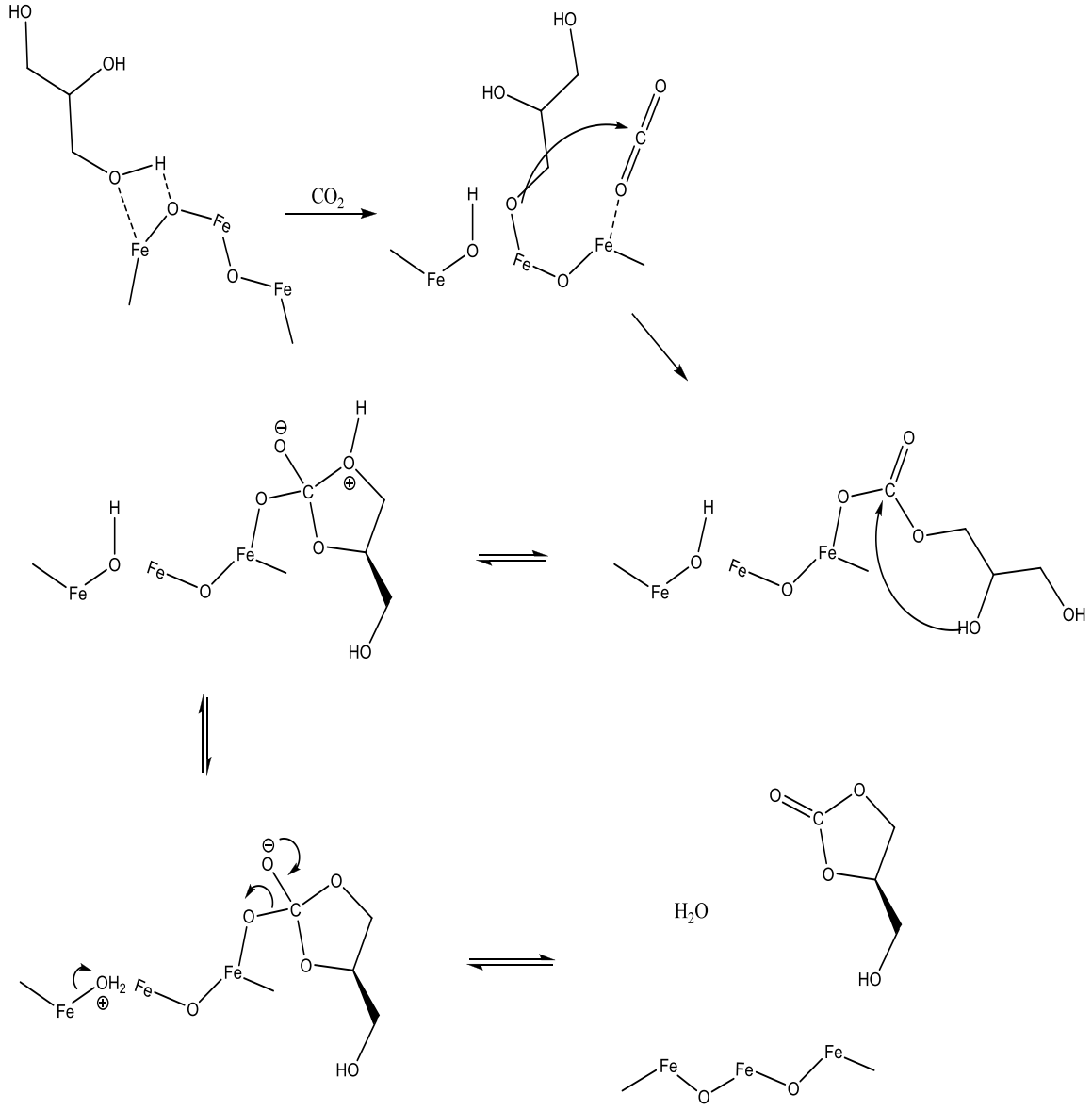


Figura 37: Proposta de mecanismo reacional para a reação de glicerol e CO_2, na presença de Fe_2O_3.

6 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo atingiram aos objetivos almejados. Foram produzidas zeólitas com diferentes metais, dentre os quais quatro apresentaram atividade para catálise da reação entre o glicerol e o dióxido de carbono, sendo eles a prata, o estanho, o ferro e o zinco.

Inicialmente, os maiores rendimentos, na produção de carbonato de glicerina, obtidos foram para as zeólitas produzidas pelo método de impregnação com teor de 25%, onde os resultados encontrados estavam na faixa de 4%-5,8%. No entanto, após a caracterização por fluorescência de raio-X e quantificação do teor de metal em cada zeólita, tornou-se possível avaliar o rendimento de glicerol em relação ao número de mols de metal em cada catalisador. Assim, os valores encontrados demonstram que o catalisador produzido que apresenta maior atividade é a zeólita AgY 25%, produzida por impregnação, mas, entre os demais catalisadores, o método de preparo com melhores resultados foi o de troca iônica.

Embora os valores de rendimento obtidos tenham sido baixos, são muito significativos, uma vez que, até o momento, a literatura relata a impossibilidade de zeólitas serem utilizadas para catalisar a reação estudada (VIEVILLE *et al.*, 1998). Outro dado da literatura que explica esses resultados refere-se à constante de equilíbrio, dizendo que ocorre uma ligeira diminuição da mesma com o aumento da temperatura reacional, e, como esta constante é muito pequena, a reação apresenta-se termodinamicamente desfavorável, tornando normal os baixos valores de rendimento (LI *et al.*, 2011).

Por meio de análises de difração de raio X, foi possível a identificação da principal forma em que esses metais se encontram na zeólita, sendo, na maioria,

encontrados na forma de óxidos, com exceção da prata que se manteve como nitrato. Acatando-se esses compostos como sendo os que apresentavam a atividade de catálise, foi possível propor mecanismos para as reações, buscando melhor entendimento das mesmas.

Análises texturais possibilitaram a noção de como os compostos dos metais estão dispostos na zeólitas, assim como as alterações causadas pela presença desses.

A utilização de zeólitas Y com metais abre caminho para o desenvolvimento de uma rota mais barata para o carbonato de glicerina, contribuindo também para a utilização de CO_2 oriundo de processos de queima de combustíveis fósseis.

7 – ESTUDOS FUTUROS

● Produzir e testar zeólitas impregnadas com prata, calcinadas a temperaturas superiores;

● Realizar testes catalíticos por períodos de tempo maiores;

● Realizar um teste com os catalisadores nas condições reacionais, porém sem a glicerina e, posteriormente, analisá-los;

● Realizar testes catalíticos utilizando um sistema semicontínuo, em condições próximas as empregadas neste estudo;

● Realizar testes catalíticos com nanopartículas dos óxidos;

● Avaliar a adsorção do CO_2 nos catalisadores utilizando espectrometria de infravermelho.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM, **Anuário da Indústria Química Brasileira**, 2007.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombústiveis); **Biodiesel – Introdução**; 2010. Acessado em: 22/05/12; site: http://www.anp.gov.br/?pg=17680&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1269359203875

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombústiveis); **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2011**; 2011. Acessado em: 22/05/12; site: http://www.anp.gov.br/?pg=58071&m=glicerina&t1=&t2=glicerina&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1337606450663#Se__o_4

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombústiveis); **Boletim Mensal de Biodiesel**, nº 51, Abril de 2012.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombústiveis); **Boletim Mensal de Biodiesel**, nº 60, Janeiro de 2013.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombústiveis); **Boletim Mensal de Biodiesel**, nº 61, Fevereiro de 2013.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; NOCITO, F.; PASTORE, C.; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 257, 2006, 149–153.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. A.; **Revista Analytica**, n. 26, 2007, 56-62.

ATKINS, P., LORETTA, J., **Princípios de Química,** Bookman, 2004, 695.

AYMES, D.; BALLIVET-TKATCHENKO, D.; JEYALASHMI, K.; SAVIOT, L.; VASIREDDY, S. **Catalysis Today**, vol. 147, 2009, 62–67.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, vol. 9, n. 4, 2005, 368-378.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROCH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. P.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPEARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B. SCHLENKER, J. L. **Journal of American Chemical Society**, vol. 114, 1992, 10834-10843.

BERTINI, E.P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. New York: Plenum Press, 1970.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, E.; TELLER, E. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 62, 1940, 1723.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. **Catalysis Today**, vol. 77, 2003, 299-314.

CONTI, J. B. **Revista do Departamento de Geografia**, vol. 16, 2005, 70-75.

CO_2NOW.ORG; **Atmospheric CO_2**, Acessado em: 30/08/13; site: http://co2now.org/

Da LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**, 2ª edição, CETEM/MCT, 2008.

Da SILVA, P. R. F.; De FREITAS, T. F. S. **Ciência Rural**, vol. 38, n. 3, 2008, 843-851.

DAVIS, R. J. **Journal of Catalysis**, vol. 216, 2003, 396-405.

FERREIRA, M. O. **Dissertação de Mestrado**, UFRN, PPGEQ, 2009.

GIANNETO, P.; **Síntese de Zeólitas**; Editorial Inovación Tecnológica, 1989.

GUEZI, L.; KIRIESI, I. **Applied Catalysis A: General**, vol. 186, 1999, 375-394.

HAMMOND, C.; LOPEZ-SANCHEZ, J. A.; RAHIM, M. H. A.; DIMITRATOS, N.; JENKINS, R. L.; CARLEY, A. F.; HE, Q.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. **Dalton Transactions**, vol. 40, 2011, 3927-3937.

HILGEMBERG, E. M.; GUILHOTO, J. J. M. **Nova Economia**, vol. 16, n. 1, 2006, 49-99.

HOFMANN, D. J.; BUTLER, J. H.; TANS, P. P. **Atmospheric Environment**, vol. 43, 2009, 2084–2086.

LELOVSKY, M.; KASZONYI, A. **44th International Petroleum Conference**, Bratislava, Slovak Republic, 2009.

LI, J.; WANG, T. **Journal of Chemical Thermodynamics**, vol. 43, 2011,

731-736.

LUNA, F. J.; ULF, S. **Química Nova**, vol. 24, n. 6, 2001, 885-892.

MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A. **Química Nova**, vol. 27, n. 1, 2004, 10-16.

MITCHELL, J. F. B. **Reviews of Geophysics**, vol. 27, 1989, 115-139.

MORRISON, L. R. **Encyclopedia of Chemical Technology**, 1994, 921-932.

MOTA, C. J. A.; Da SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, 2009, 639-648.

MULLER, R. O. **Spectrochemical Analysis by X-Ray Fluorescence**, New York: Plenum Press, 1972.

MUMPTOM, F. A. **Reviews in Mineralogy**, vol.4, 1981, 1-17.

OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMIREZ-LOPEZ, C. A.; NIETO-MESTRE, J.; MAESTRO-MARDUGA, B.; BELSUE, **M. Chemical Engineering Journal**, vol. 175, 2011, 505– 511.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Química Nova**, vol. 36, n. 1, 2013, 123-130.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**; McGraw-Hill, 2002.

PEREGO, C.; VILLA, P. **Catalysis Today**, vol. 34, 1997, 281-305.

PINTO, A. C.; GUARIERO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; et al. **Journal of Brazilian Chemical Society**, vol.16, n.6B, 2005, 1313-1330.

PLASMAN, V.; CAULIER, T.; BOULOS, N.; **Plastics Additives & Compounding**, vol. 7, 2005, 30-33.

ROUSSEFF, D. **Apresentação da Ministra de Minas e Energia no lançamento do PNPB**, 06/12/2004. www.biodiesel.gov.br.

SAKAKURA, T.; CHOI, J. C.; YASUDA, H. **Chemical Reviews**, vol. 107, n. 6, 2007, 2365-2387.

SCHNEIDER, S. H. **Science**, vol. 243, 1989, 771-781.

SIMANJUNTAK, F. S. H.; KIM, T. K.; LEE, S. D.; AHN, B. S.; KIM, H. S.; LEE,H. **Applied Catalysis A: General**, vol. 401, 2011, 220-225.

VIEVILLE, C.; YOO, J. W.; PELET, S.; MOULOUNGUI, Z. **Catalysis Letters**, vol. 56, 1998, 245–247.

WANG, L.; Ma, Y.; WANG, Y.; LIU, S.; DENG, Y. **Catalysis Communications,** vol .12, 2011, 1458–1462.

WEITKAMP, J. **Solid State Ionics**, vol. 131, 2000, 175-188.

YOO, J-W.; MOULOUNGUI, Z. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 146, 2003, 757-760.

ZEOLYST INTERNATIONAL, **CBV 100 Zeolite NaY POWDER**. Informações obtidas em: www.zeolyst.com/web/uploads/assets/files/cbv100.pdf

ZEVENHOVEN, R.; ELONEVA, S.; TEIR, S. **Catalysis Today,** vol. 115, 2006, 73-79.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. **Chemical Society Reviews**, vol. 37, 2008, 527-549.

ZHOU, Y.; XIAO, M.; WANG, S.; HAN, D.; LU, Y.; MENG, Y. **Chinese Chemical Letters**, vol. 24, 2013, 307–310.