UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
JOSÉ FAUSTINO SOUZA DE CARVALHO FILHO

DESIDRATAÇÃO EM FASE GASOSA DE GLICERINA EMPREGANDO SÓLIDOS ÁCIDOS MESOPOROSOS COMO CATALISADORES

RIO DE JANEIRO
2015

José Faustino Souza de Carvalho Filho

DESIDRATAÇÃO EM FASE GASOSA DE GLICERINA EMPREGANDO SÓLIDOS ÁCIDOS MESOPOROSOS COMO CATALISADORES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores:

Cláudio José de Araújo Mota, D.Sc.
Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

RIO DE JANEIRO
2015

S719d Souza de Carvalho Filho, José Faustino

Desidratação em fase gasosa de glicerina empregando sólidos ácidos mesoporosos como catalisadores. -- 2015

Dissertação (Mestrado acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

103 f.

Orientadores: Donato Alexandre Gomes Aranda e Cláudio José de Araújo Mota

1. Glicerina. 2. Desidratação. 3. Al-MCM-41 – Teses.
I Donato Alexandre Gomes Aranda. (Orient.), Cláudio José de Araújo Mota (Orient.).
II Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química - Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

José Faustino Souza de Carvalho Filho

DESIDRATAÇÃO EM FASE GASOSA DE GLICERINA EMPREGANDO SÓLIDOS ÁCIDOS MESOPOROSOS COMO CATALISADORES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2015 por:

(Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc., EQ/UFRJ)

(Cláudio José de Araújo Mota, D.Sc., EQ/UFRJ)

(Fernando Wypych, D.Sc., IQ/UFPR)

(Ana Maria Rocco, D.Sc., EQ/UFRJ)

(Célia Machado Ronconi, D.Sc., IQ/UFF)

Dedico este trabalho a Deus, a minha mãe
Gildete e a meu irmão Ícaro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus pela oportunidade e força para desenvolver este trabalho, só ele conhece o caminho que tive que percorrer para chegar até este momento. À minha família, especialmente minha mãe Gildete, meu irmão Ícaro, minha tia Cris, meu tio Fransérgio e meus primos Netinho e Brenda por todo incentivo e amor que me dedicam mesmo de longe. Sem vocês eu não sou nada, amo muito todos!

Agradeço à minha eterna orientadora, Profa. Rosenira Serpa, pelo carinho e incentivo que sempre me dedicou, principalmente pela participação neste trabalho. A meus amigos-irmãos Felipe, Rafael, Gênisson, Alan, e Antônio pelo privilégio de realizar a minha graduação com vocês, ao Prof. Ivon Lôbo pela amizade e ajuda com as dúvidas sobre química analítica e à Profa. Miriam Tokumoto pela amizade, consideração e pela realização das análises de DRX, muito obrigado Miriam! A minha pequena (Robertinha) pela amizade e consideração sempre que ligava para pedir ajuda, a meu amigo-irmão Felippe e à sua família carioca (Dª Jô, Igor, Samuel e Spike) por terem me acolhido quando cheguei ao Rio de Janeiro, amo muito vocês.

Agradeço ao meu orientador Prof. Donato Aranda pela confiança e amizade, sem dúvida o Sr. é uma das pessoas mais legais que já tive o prazer de conhecer e trabalhar, foi um privilégio fazer parte do seu grupo e poder chamá-lo de orientador. Agradeço também ao Prof. Cláudio Mota pela coorientação neste trabalho, muito obrigado pela ajuda e confiança, sem dúvida o meu respeito pelo seu trabalho é muito grande.

A todos os meus colegas e amigos do laboratório Greentec pelo carinho e respeito com o qual me receberam, principalmente Alex, Laíza e Vinícius pelas dicas e conselhos logo quando cheguei ao Rio. Agradeço também aos meus amigos e colegas do LARHCO, principalmente à Ana Lúcia e Carolina Pestana por me ajudarem na execução deste trabalho.

Agradeço à PROCAT por me ceder à estrutura para a realização das sínteses dos meus sólidos, pelas análises de FRX e a todos os amigos que fiz durante o período que passei com vocês. Agradeço a Cris e a Carlinha pelas análises de área específica e à Profa. Rosane Aguiar pelas análises de RMN. Agradeço também a CAPES pelo apoio financeiro.

"Ora, a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas que não se veem" (Hebreus 11, 1).

RESUMO

FILHO, José Faustino Souza de Carvalho. **Desidratação em fase gasosa de glicerina empregando sólidos ácidos mesoporosos como catalisadores**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O presente trabalho teve como objetivo principal sintetizar e avaliar a atividade catalítica da MCM-41 e da Al-MCM-41 (30) na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol. Além disso, realizou-se um comparativo com zeólitas mesoporosas através da reação de dessilicação empregando o NaOH. Os sólidos foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), análise textural (BET) e ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al RMN). A reação de desidratação do glicerol foi realizada num reator de leito fixo operando a uma temperatura de 350 °C, a pressão atmosférica, fluxo constante de N_2 a 20 mL/min durante 3 h. As sínteses da MCM-41 e da Al-MCM-41 puderam ser comprovadas através da análise de DRX, além disso, foi possível comprovar a eficiência do processo de mesoporização das zeólitas empregadas no estudo através da análise textural. Através da análise de ^{27}Al RMN foi possível identificar as duas espécies de alumínio presentes nos sólidos, o que comprovou o sucesso da substituição isomórfica na síntese da Al-MCM-41. No estudo realizado, a zeólita ZSM-5 mesoporizada exibiu a maior seletividade à acroleína (71,5 %), contudo a Al-MCM-41 se mostrou um catalisador muito estável e seletivo, obtendo-se aproximadamente 100% de conversão do glicerol e 60% de seletividade à acroleína durante 10 h de reação.

Palavras-chave: Gliceroquímica. Desidratação. Glicerol. Al-MCM-41.

ABSTRACT

FILHO, José Faustino Souza de Carvalho. **Desidratação em fase gasosa de glicerina empregando sólidos ácidos mesoporosos como catalisadores**. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The aim of this study was to synthesize MCM-41 and Al-MCM-41 (30) and to evaluate the catalytic activity of these solids in the gas phase glycerol dehydration. Moreover, a comparison was made with mesoporous zeolites synthesized through the dessilication reaction using NaOH. The solids were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), surface area measurement (BET) and ^{27}Al nuclear magnetic resonance (NMR ^{27}Al). The glycerol dehydration reaction was carried out in a fixed bed reactor operating at 350 °C, at atmospheric pressure, with a constant flow of N_2 at 20 ml/min for 3 h. The synthesis of MCM-41 and Al-MCM-41 could be confirmed by XRD analysis, besides, it was possible to prove the efficiency of the zeolite mesoporization process by textural analysis. It was possible to identify the two aluminum species present in the solids by ^{27}Al NMR analysis, confirming the success of isomorphic substitution in the synthesis of Al-MCM-41. Among the solids synthesized in this study, the mesoporized ZSM-5 zeolite exhibited the highest selectivity to acrolein (71.5%). On the other hand, the Al-MCM-41 proved to be a very stable and selective catalyst: it was achieved about 100% glycerol conversion and 60% acrolein selectivity during 10 h of reaction.

Keywords: Glycerochemistry. Dehydration. Glycerol. Al-MCM-41.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fosfatidilcolina (R^1 = heptadecanil, R^2 = (E)-6-heptadecenil)..... **28**
Figura 2.2 – Processo de obtenção da glicerina a partir do propeno (BEATRIZ, et. al., 2011)..... **30**
Figura 2.3 – Rotas de obtenção do glicerol a partir da utilização do triacilglicerol como precursor, (1) triacilglicerol; (2) glicerol)..... **30**
Figura 2.4 – Mercado de glicerol (volumes e usos industriais) (adaptado de BEATRIZ, et. al., 2011)..... **32**
Figura 2.5 – Estimativa de produção da glicerina crua em diferentes países (AYOUB e ABDULLAH, 2012)..... **33**
Figura 2.6 – Principais rotas de conversão da glicerina na gliceroquímica (adaptado de KATRYNIOK, et. al., 2010)..... **34**
Figura 2.7 – Acetilação do glicerol com ácido acético (KATRYNIOK, et. al., 2010)..... **35**
Figura 2.8 – Produção seletiva de monoacilgliceróis usando grupo de proteção (MOTA, et. al., 2009)..... **38**
Figura 2.9 – Produtos químicos que podem ser produzidos a partir da acroleína (adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014)..... **41**
Figura 2.10 – Mecanismo de oxidação do propeno a acroleína sobre $Bi_2Mo_3O_{12}$ (ZHAI, et. al., 2013)..... **43**
Figura 2.11 – Proposta mecanística de oxidação do propeno a acroleína sobre $Bi_2Mo_3O_{12}$ (ZHAI, et. al., 2013)..... ..... **44**
Figura 2.12 – Proposta mecanística simplificada de desidratação do glicerol sobre sítios ativos de Brönsted (POSSATO, et. al., 2013) **45**
Figura 2.13 – Representação esquemática da deposição de coque nas zeólitas antes e após a dessilicação (POSSATO, et. al., 2013)..... **49**
Figura 2.14 – Fragmento da estrutura do galoaluminofosfato cloverita (modificado de MASCARENHAS, et. al., 200..... **52**
Figura 2.15 – Representação esquemática dos direcionadores de estrutura dos sólidos **a)** MCM-41, **b)** MCM-48 e **c)** MCM-50 (MASCARENHAS, et. al., 2001).... **52**
Figura 2.16 – Representação esquemática da SBA-15 antes e após a calcinação (MEYEN, et. al., 2009). **53**

Figura 2.17 – Representação esquemática dos métodos de síntese empregados para sólidos mesoporosos. A) moldes de cristal líquido, B) auto-organização cooperativa, C) blocos de construção nanométrica, D) dobramento de folhas de nanotubos de titânio (MEYEN, et. al., 2009)..... **54**
Figura 3.1 – Unidade de avaliação catalítica com cromatógrafo a gás operando em linha (PESTANA, 2010)..... **65**
Figura 4.1 – Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 não calcinadas sintetizadas com diferentes tempos de reação (modificado de ULF e PAULINO, 2002)..... **68**
Figura 4.2 – Difratograma de raios X da amostra de MCBNC..... **69**
Figura 4.3 – Difratograma de raios X da amostra de MCBC..... **69**
Figura 4.4 – Difratograma de raios X da amostra de AMCC..... **70**
Figura 4.5 – Difratograma de raios X das amostras de **a)** ZZSM5 e **b)** HZZMCT. **71**
Figura 4.6 – Difratograma de raios X das amostras de **a)** ZB e **b)** HZBMCT..... **72**
Figura 4.7 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da ZB..... **73**
Figura 4.8 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da ZZSM5..... **73**
Figura 4.9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da HZBMCT..... **74**
Figura 4.10 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da HZZMCT..... **74**
Figura 4.11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da MCBC..... **75**
Figura 4.12 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da AMCC..... **75**
Figura 4.13 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra MCBC..... **77**
Figura 4.14 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra AMCC..... **78**
Figura 4.15 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra ZB..... **79**
Figura 4.16 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra HZBMCT..... **80**
Figura 4.17 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra ZZSM5..... **81**
Figura 4.18 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra HZZMCT..... **82**
Figura 4.19 – Conversão do glicerol no emprego da HZZMCT como catalisador..... **83**
Figura 4.20 – Seletividade à acroleína no emprego da HZZMCT como catalisador..... **84**
Figura 4.21 – Conversão do glicerol no emprego da ZZSM5 como catalisador..... **85**
Figura 4.22 – Seletividade à acroleína no emprego da ZZSM5 como **85**

catalisador.....
Figura 4.23 – Conversão do glicerol no emprego da HZBMCT como catalisador..... **86**
Figura 4.24 – Seletividade à acroleína no emprego da HZBMCT como catalisador..... **86**
Figura 4.25 – Conversão do glicerol no emprego da ZB como catalisador..... **87**
Figura 4.26 – Seletividade à acroleína no emprego da ZB como catalisador..... **88**
Figura 4.27 – Seletividade à acetaldeído no emprego da ZB como catalisador..... **88**
Figura 4.28 – Conversão do glicerol no emprego da MCBC como catalisador..... **89**
Figura 4.29 – Seletividade à acroleína no emprego da MCBC como catalisador..... **89**
Figura 4.30 – Conversão do glicerol no emprego da AMCC como catalisador..... **90**
Figura 4.31 – Seletividade à acroleína no emprego da AMCC como catalisador..... **90**
Figura 4.32 – Conversão do glicerol no emprego da AMCC como catalisador após 10 h de reação..... **91**
Figura 4.33 – Seletividade à acroleína no emprego da AMCC como catalisador após 10 h de reação..... **91**
Figura 4.34 – Comparação da seletividade dos sólidos após 3h de reação às mesmas condições reacionais..... **92**
Figura 4.35 – Comparação da conversão dos sólidos após 3h de reação às mesmas condições reacionais..... **92**

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C (BEATRIZ, et. al., 2011)..... **29**

Tabela 2.2 – Diferentes classificações comerciais para a glicerina (adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012)..... **31**

Tabela 2.3 – Classificação comercial da glicerina purificada (adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012)..... **32**

Tabela 3.1 – Identificação dos sólidos empregados no estudo..... **63**

Tabela 4.1 – Valores da razão silício/alumínio calculadas com base nos dados obtidos na análise de FRX..... **67**

Tabela 4.2 – Espaçamento interplanar para $d_{(100)}$ e parâmetro de rede para as amostras de zeólita e MCM-41..... **68**

Tabela 4.3 – Valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos a partir da fisissorção de N_2..... **72**

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 17

1.2 - Objetivos 24

1.2.1 – Objetivo geral 24

1.2.2 – Objetivos específicos.....24

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 25

2.1 – O Biodiesel 25

2.2 – O Glicerol 28

2.3 – Gliceroquímica 33

2.3.1 – Acetilação.....34

2.3.2 – Eterificação.....36

2.3.3 – Esterificação.....37

2.3.4 – Hidrogenólise 39

2.3.5 – Desidratação 40

2.3.5.1 – A Acroleína.....40

2.3.5.2 – Produção de acroleína a partir de derivados fósseis.....41

2.3.5.3 – Produção de acroleína a partir da glicerina 43

2.3.5.3.1 – Catalisadores 45

2.3.5.3.1.1 – Heteropoliácidos suportados 45

2.3.5.3.1.2 – Zeólitas.....47

2.3.5.3.1.3 – Óxidos metálicos e fosfatos.....50

2.4 – Materiais mesoporosos 51

2.4.1 – Métodos de síntese 53

2.4.2 – Sólidos mesoporosos na desidratação de álcoois.....55

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....58

3.1 – Reagentes.....58

3.2 – Preparação dos sólidos.....58

3.2.1 – Síntese da MCM-41 e da Al-MCM-41.....58

3.2.2 – Dessilicação das zeólitas 60

3.1 – Caracterização dos sólidos 62

3.1.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) 62

3.1.2 – Difratometria de Raios X (DRX) 63

3.1.3 – Análise textural.....64

3.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (^{27}Al RMN).....64

3.3 – Avaliação catalítica.....64

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 67

4.1 – Caracterização dos sólidos 67

4.1.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....67

4.1.2 – Difratometria de Raios X 67

4.1.3 – Análise textural.....72

4.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al 75

4.2 – Avaliação catalítica 83

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 93

5.1 - Conclusões 93

5.2 - Perspectivas 94

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 95

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	-	Associação Brasileira da Indústria Química
AC	-	Carvão Ativado
ANP	-	Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
BEN	-	Balanço Energético Nacional
BET	-	Método de Brunauer-Emmet-Teller
BJH	-	Método de Barret-Joyner-Halenda
CNPE	-	Conselho Nacional de Política Energética
DRX	-	Difratometria de Raios X
EDXFR	-	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
FCC	-	Código dos Produtos Químicos Alimentícios
FID	-	Detector de Ionização de Chama
FRX	-	Fluorescência de Raios X
LARHCO	-	Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise
MDIC	-	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
MME	-	Ministério de Minas e Energia
OPEP	-	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PNPB	-	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROCAT	-	Unidade Protótipo de Catalisadores
SAR	-	Razão Silício Alumínio
SDI	-	Sistema Dinâmico de Informações
USP	-	Farmacopeia dos Estados Unidos
^{27}Al RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Em face dos possíveis, porém ainda exaustivamente discutidos e muitas vezes desacreditados, esgotamento das grandes reservas naturais de petróleo e agravamento dos impactos ambientais (causados principalmente por uma utilização pouco estratégica dos recursos fósseis) a busca por fontes alternativas de energia, menos poluentes e renováveis em curto prazo, tem se tornado um dos principais objetivos das pesquisas científicas de diversas áreas nos últimos anos. Em diferentes períodos da economia moderna, houve tentativas de se promover uma maior utilização de insumos e tecnologias renováveis, contudo, em face da massiva oferta dos recursos minerais (principalmente durante a década de 1950, a qual ficou conhecida como “idade do petróleo”), quase todas acabaram se tornando “O plano B” da Indústria. Por outro lado, as constantes oscilações do preço do barril do petróleo (principalmente durante a década de 1970 quando o embargo realizado pelos países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) lançou a América do Norte e a Europa numa prolongada recessão, desestabilizando assim a economia mundial e permitindo que num intervalo de apenas seis meses, por exemplo, fossem registrados aumentos de 400% no preço do barril) tornou a pesquisa de tecnologias “limpas” e a produção dos biocombustíveis altamente promissoras, pois evidenciou o fato de que investir em tecnologias limpas não é somente uma forma de tentar quitar uma dívida antiga contraída com o meio ambiente no início da segunda metade do século XIX com a instauração da Segunda Revolução Industrial, representa também prospectar divisas para uma economia, que assim como na década de 1970, ainda é explicitamente centralizada na utilização dos derivados do petróleo, como reforça os dados do mais recente Balanço Energético Nacional (BEN), onde este insumo mineral ainda representa a maior fonte de energia primária produzida no mundo (31,5 %), bem como ainda é a mais consumida (40,8 %) (BEN, 2014 e FILHO, J. F.S.C., 2012, MME, 2015, STANFORD, 2015).

Neste cenário, o Brasil se destaca em relação ao restante do mundo, pois como mostra o BEN, a matriz energética brasileira é a mais renovável, tendo uma produção de energia primária de mais de 46 % deste insumo. Além disso, o Brasil produz a energia elétrica mais limpa do mundo, o que equivaleu a 79,3 % do total

gerado no país em 2013 (somando-se às importações que também são de origem renovável), sendo as hidrelétricas nacionais responsáveis por 64,9 % deste total. Além disso, como é notório principalmente ao setor automobilístico, o Brasil é pioneiro no estudo e utilização de biocombustíveis, fato este alcançado com o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) criado em 14 de novembro de 1975 com a promulgação do Decreto-lei Nº 76.593. Em menos de cinco anos a partir da data de lançamento do Proálcool mais de 90 % dos automóveis vendidos no país eram movidos a etanol. Apesar do subsequente declínio do programa (motivado principalmente pelas quedas no preço do barril do petróleo no final da década de 1980, fazendo com que o álcool perdesse competitividade no mercado) o Brasil continua sendo referência na pesquisa e utilização de biocombustíveis, sendo ainda hoje o maior produtor e consumidor de álcool combustível do mundo. Outro exemplo notável desta liderança é o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB), o qual através da lei Nº 11.097 de 1° de janeiro de 2005 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, neste aspecto ficou instituída a obrigatoriedade da incorporação do teor mínimo de 2 % de biodiesel em todo diesel comercializado em postos de abastecimento no país a partir de janeiro de 2008 e também tornou obrigatória a elevação do teor para 5 % até 2013. Contudo, um pouco mais cedo do que se imaginava, em 1° de julho de 2009 o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE) aumentou o percentual obrigatório para 3 % através da resolução N° 2/2008 e em 1°de janeiro de 2010 o CNPE instituiu um percentual de adição obrigatório de 5 % através da Resolução Nº 6/2009, o que tornou o Brasil um dos maiores produtores e o principal consumidor de biodiesel do mundo (BEN, 2014, ANP, 2014, LÔBO, et. al., 2009).

Em 2013 o Brasil importou o equivalente a US$ 8,3 bilhões em óleo diesel, o que representou um aumento de 24 % em relação a 2012 segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comercio Exterior (MDIC), uma vez que a Petrobras (hoje a maior produtora nacional de biodiesel) opera no limite da sua capacidade de refino de petróleo e com apenas metade da capacidade instalada de produção de biodiesel. Desse modo, uma elevação para 7 % de biodiesel na mistura (conforme proposta encaminhada pelo Ministério de Minas e Energia (MME) ao planalto no final de 2013) ocasionaria num consumo de 4,2 bilhões de litros de biodiesel, bem como uma economia de no mínimo R$ 2,3 bilhões à Petrobras Biocombustível (PBio), que

como é notório ao setor fechou o ano de 2013 com a maior perda da história, piorando em 17 % o prejuízo registrado em 2012 (BEN, 2013; MME, 2014; BIODIESEL BR, 2014; REUTERS, 2013). Em face ao exposto, em 28/05 de 2014 o governo federal pôs em vigor a medida provisória que aumentou o percentual de adição de biodiesel ao diesel de 5 % para 6 % em 07/2014, e garantiu um aumento para 7 % em 11/2014. Segundo o MME a medida permitirá a redução da importação de diesel em 1,2 bilhões de litros/ano, a criação de 132.942 novos postos de trabalho e um crescimento de R$ 13,5 bilhões do Produto Interno Bruto (PIB), transformando o Brasil no segundo maior mercado produtor de biodiesel do mundo (O GLOBO, 2014).

Diferentemente de outros países, o PNPB não priorizou nenhum tipo de matéria-prima, a produção brasileira foi propositalmente descentralizada, pois segundo as diretrizes do programa a inclusão da agricultura familiar seria um dos pilares de sustentação do mesmo. Desse modo, graças à enorme variedade de oleaginosas existentes no território brasileiro, diferentes amostras de biodiesel poderiam ser produzidas e comercializadas, desde que obviamente atendessem aos parâmetros de qualidade especificados na Resolução Nº 7/2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Por outro lado, como já e recorrente nos relatórios do MME, a matéria-prima mais utilizada na produção desde o lançamento do programa é a soja (68,6 %) seguida do sebo bovino (17,3 %), o que em 2013 totalizou uma produção de 2,9 bilhões de litros de biodiesel (BEN, 2014).

Atualmente, as pesquisas na produção de biodiesel têm se concentrado na utilização das chamadas microalgas. Estas são classificadas com microrganismos algais que possuem clorofila e outros pigmentos fotossintéticos que permitem a realização da fotossíntese oxigênica, e apesar de possuírem estrutura celular procariótica e eucariótica (através de diferentes representações) possuem perfis fisiológicos similares entre si e metabolismo análogo ao das plantas. Entre alguns dos principais atrativos das microalgas mais citados na literatura estão: **a)** a elevada produtividade de óleo (podendo ser até 30 vezes superior à maioria das oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel), **b)** maior eficiência no “sequestro” de carbono, **c)** produção contínua graças à isenção de sazonalidade, **d)** menor área de cultivo e

e) a não competição por água e nutrientes com as oleaginosas de cultivo terrestre, uma vez que estas podem crescer em tanques contendo água com diferentes perfis de composição de nutrientes. Contudo, alguns entraves técnicos, como, por exemplo, a lenta taxa de crescimento e o baixo rendimento da biomassa, tem retardado o cultivo em grande escala das microalgas. Além disso, as baixas eficiências de extração do óleo e colheita das microalgas (uma vez que as técnicas de colheita são muito onerosas e geralmente causam contaminação na biomassa) têm se tornado alguns dos principais desafios econômicos na produção de biodiesel a partir desta matriz (RASHID, et. al. 2013).

Segundo a ANP, o biodiesel pode ser definido como uma mistura de alquil ésteres de cadeia linear. Industrialmente, a principal forma de produção se dá através da transesterificação de gorduras animais e/ou vegetais ricas em triacilgliceróis (mais de 97 % da composição destas) empregando o metanol (um álcool de cadeia curta altamente reativo) na presença de um catalisador alcalino em fase homogênea (geralmente alcóxidos de sódio ou potássio). Os principais produtos desta reação são o biodiesel e a glicerina numa estequiometria de 3:1, respectivamente. Esta reação além de ser endergônica é limitada pelo equilíbrio, o que exige a utilização de um catalisador e o emprego de excesso de metanol, sendo as muitas etapas de purificação dos efluentes líquidos e a explícita impossibilidade de reutilização do catalisador, alguns dos principais entraves técnicos da produção de biodiesel (ANP, 2014 e ARANSIOLA, et. al., 2014).

É evidente que qualquer tecnologia com finalidade energética, renovável ou não, sempre enfrentará diversos obstáculos técnicos nas diferentes etapas que precedem e sucedem à sua implementação, com o biodiesel não foi diferente. Como supracitado, o mercado nacional absorve hoje quase que totalmente a produção de biodiesel regulada pela ANP graças às mais recentes medidas do MME. Contudo, desde o início do PNPB um dos grandes problemas encontrados pelas usinas de biodiesel foi o grande excedente de produção de glicerina, pois para cada metro cúbico de biodiesel sintetizado são produzidas simultaneamente 100 litros de glicerina, em média. Neste aspecto, segundo a edição mais recente do Relatório do Sistema Dinâmico de Informações (SDI) da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) a demanda brasileira de glicerina gira em torno de 40 mil

toneladas/ano (com uma capacidade de produção instalada de 50 a 60 mil toneladas/ano), o que quando somada à produção nacional de biodiesel gera um excedente, em 2011, por exemplo, de mais de 260 mil toneladas de glicerina (ABIQUIM, 2014, VASCONCELOS, Y., 2012).

Os efeitos da superoferta de glicerina foram sentidos logo nos primeiros anos do PNPB. Segundo matéria publicada em 02 de maio de 2007 pelo site BiodieselBR, de 2005 a 2007 os preços haviam despencado 48 %, uma vez que muitas usinas de biodiesel optaram por se livrar dos seus estoques de glicerina, inundando o mercado com glicerina de baixo custo, o que fez com que os principais compradores nivelassem o preço por baixo, reduzindo o valor de mercado do produto. Desse modo, a alternativa mais rentável encontrada por alguns consumidores (que também eram produtores de glicerina) foi a compra da glicerina de outros produtores e o refino desta em suas próprias instalações. Entretanto, como obviamente o mercado nacional não conseguiu absorver todo o excedente de produção, e como a glicerina de biodiesel não é viável a todos os setores (principalmente o alimentício e o farmacêutico), a principal estratégia adotada pelas usinas produtoras foi exportar a glicerina. Neste aspecto, a principal e hoje maior compradora da glicerina brasileira é a China (maior consumidora mundial de glicerina) (BIODIESELBR, 2007, QUÍMICA, 2014).

Com o amadurecimento do PNPB, apesar dos transtornos causados nos primeiros anos do programa, de forma surpreendente (principalmente para os mais incrédulos) hoje a glicerina é vista com um olhar extremamente próspero. Conforme dados divulgados recentemente pelo MDIC, o mercado de exportação da glicerina está muito aquecido e em 2014 bateu todos os recordes, tanto em volume quanto em faturamento (240,7 mil toneladas), possibilitando um crescimento de 33,2 % em relação a 2013. A grande oferta da glicerina despertou a criatividade de diversos setores da indústria, o que tem transformado a glicerina numa matéria-prima extremamente versátil e cada vez mais nobre, motivando, inclusive, as usinas produtoras de biodiesel a investir em unidades de refino para a destilação da glicerina, principalmente pela maior demanda da indústria de tintas e vernizes, que atualmente prefere a glicerina bidestilada de biodiesel. Por outro lado, ainda não há expressiva procura pela glicerina crua de biodiesel (80 % de pureza), desse modo a

principal “válvula de alívio” da produção nacional ainda é a exportação, que apesar de hoje ser mais valorizada ainda agrega pouco valor à glicerina (QUÍMICA, 2014, MDIC, 2014, BIODIESELBR, 2015).

O grande interesse da indústria pela glicerina estimulou sobremaneira as pesquisas na área. Dentre as possibilidades de usos mais em evidência atualmente, estão a utilização como fluido de perfuração em poços de petróleo, como plastificante para massa de concreto e como fonte de energia para nutrição de aves e suínos (substituindo itens caros como o óleo de frango e óleo de soja degomado). As pesquisas na área não param, e atualmente concentram-se não apenas na utilização da glicerina bidestilada ou crua, mas principalmente nas inúmeras possibilidades de conversões químicas, o que fez aflorar as pesquisas dentro da chamada “Gliceroquímica”, onde através de diversas reações catalisadas por uma série de sólidos é possível produzir espécies como, carbonatos, éteres, acetais, hidrogênio, metanol, etanol, propileno glicol, gás de síntese ($CO + H_2$), etc., onde algumas espécies podem funcionar até mesmo como aditivos e antioxidantes para o próprio biodiesel (MOTA et. al., 2009). Neste aspecto, um dos exemplos nacionais mais significativos na área da gliceroquímica foi a pesquisa e produção do chamado “Propeno verde”, fruto de uma parceria firmada pela empresa Quattor Petroquímica (hoje controlada pela Braskem) e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 2008 por intermédio do grupo de pesquisa do Professor Dr. Cláudio José A. Mota.

Dentre as diferentes rotas de conversão realmente possíveis e aplicáveis para a glicerina a produção de ácido acrílico é uma das mais promissoras, haja vista os mais de 20 tipos diferentes de derivados com alto valor comercial que podem ser produzidos (superabsorventes, tintas, adesivos, selantes, etc.). Neste aspecto, segundo o *Transparency Market Research* a demanda pelo ácido acrílico e seus derivados gerou cerca de US$ 13,6 bilhões em 2012 e está caminhando para US$ 20,0 bilhões em 2018 (com uma produção de 4 milhões de toneladas em 2011). Vale a pena ressaltar, que o Brasil não tem produção local de ácido acrílico, desse modo todo ácido acrílico, bem como seus principais derivados, são importados (PRWEB, 2013 e TRANSPARENCYMARKETRESEARCH, 2013). Atualmente, a principal forma de produção do ácido acrílico é através da oxidação parcial em fase gasosa

do propeno empregando óxidos mistos à base de Bi, Mo e V. O processo é feito em duas etapas consecutivas, onde há a opção de se trabalhar com um sistema contínuo ou batelada. Apesar de alguns esforços relatados na literatura (CHIEREGATO, et. al., 2012), os catalisadores empregados para a oxidação do propeno não são significativamente ativos na conversão da glicerina à acroleína (principal precursor na formação do ácido acrílico), uma vez que há a necessidade de se desidratar primeiramente a glicerina à acroleína por intermédio de um sólido ácido.

Nesta perspectiva, a meta física desta dissertação foi avaliar a atividade catalítica de sólidos mesoporosos ácidos na desidratação seletiva em fase gasosa da glicerina, uma vez que a utilização deste tipo de sólido nesta reação ainda é pouco estudada pela literatura especializada. Neste aspecto, havia bases teóricas que permitiram inferir sobre uma possível sinergia das propriedades texturais deste tipo de material, o que conferiria maior resistência à desativação e permitiria a formação dos centros ativos mais próximos aos identificados como sendo os principais responsáveis pela desidratação da glicerina, visando à produção de acroleína. No capítulo 2 é apresentado um apanhado bibliográfico que fornece bases teóricas para um melhor entendimento das características físico-químicas do glicerol, bem como são apresentadas as principais rotas de conversão catalítica dentro da gliceroquímica, enfocando obviamente a reação de desidratação. Além disso, são apresentadas as principais características texturais de silicatos mesoporosos, como a MCM-41 e a SBA-15.

O capítulo 3 detalha os reagentes e métodos empregados no trabalho, bem como descreve resumidamente as técnicas de caracterização utilizadas. Além disso, o sistema de avaliação catalítica é esquematizado e as variáveis empregadas são sumarizadas. O capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos no estudo e o capítulo 5 as principais conclusões extraídas dos dados experimentais. Por fim, o capítulo 6 refere-se à apresentação das referências bibliográficas utilizadas no trabalho. Em face do exposto, é importante ressaltar que os métodos de síntese empregados, bem como as condições reacionais utilizadas na avaliação catalítica não foram otimizadas, haja vista que o objetivo do trabalho foi avaliar a aplicação de uma classe de sólidos pouco estudada frente à desidratação da glicerina, como

supracitado. Desse modo, as condições usadas e os métodos de síntese empregados foram baseados em referências literárias e estudos prévios do Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO) coordenado pelo Prof. Cláudio J. A. Mota.

1.2 - Objetivos

1.2.1 – Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica de diferentes sólidos mesoporosos sintetizados a partir de diferentes rotas, frente à reação de desidratação em fase gasosa do glicerol.

1.2.2 – Objetivos específicos

- Sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica da Al-MCM-41 na desidratação do glicerol;
- Realizar a dessilicação alcalina de amostras das zeólitas NH_4-β e NH_4-ZSM-5, caracterizar e avaliar a atividade catalítica dos sólidos na desidratação do glicerol;
- Comparar o desempenho dos sólidos empregados no estudo, tomando como base a área específica, diâmetro e volume de poros médios e o tipo de sítio ativo predominante em cada um dos sólidos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

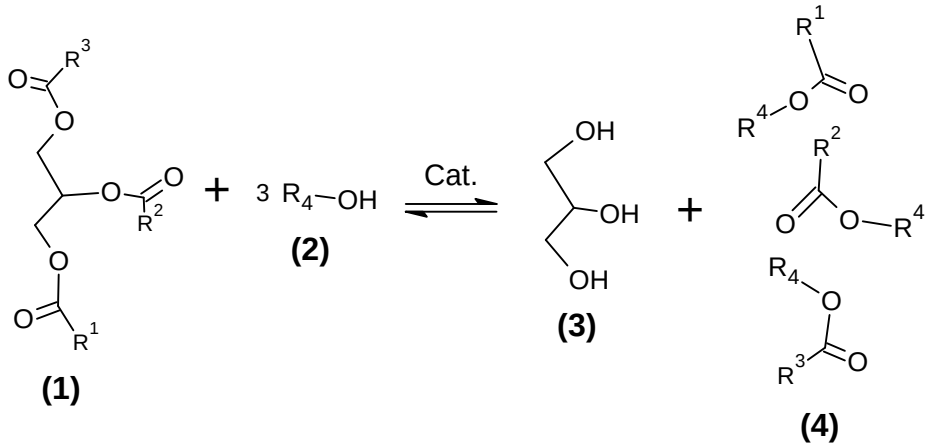
2.1 – O Biodiesel

Apesar da utilização dos óleos vegetais como combustíveis veiculares ter ganhado notoriedade há pouco tempo, tal uso teve início em 1900 com a apresentação de um protótipo de motor de ignição por compressão criado pelo engenheiro mecânico alemão Rudolf Christian Karl Diesel e apresentado pela companhia OTTO na Exposição Universal de Paris. O motor, que mais tarde em homenagem levaria seu nome, foi desenvolvido e testado por Diesel utilizando óleo de amendoim como combustível, uma oleaginosa originária da América do Sul cuja cultura era amplamente difundida entre as colônias francesas na África. Entretanto, por motivos econômicos e técnicos a utilização do insumo vegetal perdeu espaço para o derivado mineral, a superoferta de petróleo no início do século XX ditou o ritmo do mercado, favorecendo a escolha do diesel de petróleo como combustível principal. Além disso, a utilização do óleo vegetal compromete o desempenho do motor, uma vez que há formação de depósitos de carbono nos cilindros e bicos injetores, originários principalmente das reações de oxidação e polimerização, facilitadas pela significativa viscosidade, baixa volatilidade e pronunciado perfil poliinsaturado dos óleos vegetais e gorduras animais (LEUNG, et. al., 2010, LÔBO, 2009, KNOTHE, et. al., 2006.).

Por outro lado, como mencionado anteriormente, a instabilidade do mercado de petróleo fez com que a busca por combustíveis renováveis ganhasse maior notoriedade no final da década de 1970. Desse modo, as principais deficiências apresentadas pelos óleos vegetais, quando utilizados como combustíveis em motores do ciclo diesel, passaram a ser mais bem estudadas, permitindo que diferentes técnicas que visavam principalmente à redução da viscosidade cinemática dos óleos e gorduras fossem investigadas. Dentre estas, a transesterificação, a pirólise, a diluição em óleo diesel mineral e a microemulsificação foram as mais citadas, neste aspecto os melhores resultados foram obtidos no emprego da reação de transesterificação (KNOTHE, et. al., 2006).

Industrialmente, a transesterificação dos triacilgliceróis ou triésteres de ácido graxo e glicerol, ocorre através da reação de óleos vegetais e/ou gorduras animais

com o álcool metílico via catálise homogênea alcalina. A reação de transesterificação (**Reação 2.1**) ocorre em três etapas distintas seguindo um mecanismo de substituição nucleofílica do tri, di e monoacilglicerol, sucessivamente. Como produto principal da reação é obtido uma mistura de alquil ésteres de cadeia linear (biodiesel) e como coproduto a glicerina bruta ou “glicerina loira”, que possui aproximadamente 80% de pureza, tendo como principais contaminantes, água, sais inorgânicos e materiais de origem não graxa (KNOTHE, et. al., 2006, HELWANI, et. al., 2009).



Reação 2.1 – Transesterificação (1) triacilglicerol, (2) álcool de cadeia curta, (3) glicerol, (4) alquil ésteres lineares (biodiesel).

As moléculas dos alquil ésteres lineares formadas a partir da transesterificação possuem uma estrutura menos complexa, o que reduz significativamente a viscosidade cinemática do produto final e confere maior lubricidade ao combustível, permitindo assim uma maior homogeneidade na queima e maior fluidez dentro do motor. No que tange à utilização do metanol como álcool reagente, esta se justifica pela elevada reatividade da molécula em função de sua curta cadeia alquílica, contudo há estímulos à utilização do etanol como reagente na produção do biodiesel, haja vista que o álcool etílico traz consigo vantagens como, menor toxicidade, produz um biodiesel com maior índice de cetano e lubricidade, além do fato de ser obtido geralmente a partir de fontes renováveis. Entretanto, a reatividade do álcool na reação de transesterificação é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia alquílica (exceto nos carboxilatos lamelares, onde a reatividade é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia) (BRUGNATO, 2011), desse modo para se obter rendimentos mais satisfatórios é necessário adaptar os

parâmetros críticos da reação (temperatura, tempo e razão molar álcool/óleo), o que reflete diretamente nos custos de produção, tornando o processo ainda mais oneroso. Além disso, o etanol promove uma maior dispersão da glicerina na fase do biodiesel, o que dificulta o processo de purificação após o término da reação (LÔBO, 2009).

Como supracitado, além de ser endergônica a reação de transesterificação é limitada pelo equilíbrio, o que exige a utilização de um catalisador e o emprego de excesso de metanol (entre 6:1 e 9:1 $_{mol/mol}$). Industrialmente, a catálise homogênea é a mais utilizada devido aos maiores rendimentos (>98 %) e a necessidade de condições reacionais mais brandas, desse modo os alcóxidos de sódio e potássio são os mais empregados (**Reação 2.2**), contudo matérias primas com teores de acidez e umidade acima do aceitável (1,0 % e 0,5 $\%_{m/m}$, respectivamente) tendem a consumir o catalisador através da reação de saponificação, desse modo os óleos e gorduras refinados representam aproximadamente 80 % dos custos de produção (HELWANI, et. al., 2009).

$$MOH_{(s)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3OM_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (M = Na, K, etc.)$$ **Reação 2.2**

Apesar dos melhores rendimentos, a catálise em fase homogênea na produção de biodiesel por rota alcalina apresenta grandes entraves técnicos, dentre estes se destacam a impossibilidade de recuperação do catalisador e a geração de grandes volumes de efluentes líquidos, desse modo a pesquisa relativa ao emprego de catalisadores em fase heterogênea têm sido um dos principais “carros-chefes” na produção de biodiesel, vantagens como possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, simplificação das etapas de purificação do biodiesel e geração de menos resíduos e efluentes, têm sido algumas das principais ambições das pesquisas na área. Neste aspecto, a atividade catalítica de uma imensa gama de sólidos têm sido estudada, dentre os catalisadores mássicos mais recorrentes nas pesquisas destacam-se o óxido de zircônio (ZrO_2), o óxido de titânio (TiO_2), o óxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO), dentre outros óxidos mistos. Além disso, espécies como zeólitas, heteropoliácidos, argilas, compósitos de silicatos meso/microporosos são amplamente reportados na literatura (SANI, et. al., 2014, CORDEIRO, et. al., 2011).

Outra classe de catalisadores que desperta o interesse de vários autores são as enzimas imobilizadas em matriz sólida. Dentre as principais vantagens deste tipo de material destaca-se a possibilidade de reação à temperatura ambiente, recuperação e reuso das enzimas, alta seletividade, possibilidade do emprego de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos livres, transesterificação e esterificação simultânea, menores razões álcool/óleo, fácil separação e recuperação do biodiesel, além do perfil biodegradável das enzimas. Por outro lado, o elevado custo das enzimas e as baixas conversões continuam sendo os principais entraves técnicos na utilização deste tipo de material (LAM, et. al., 2010).

2.2 – O Glicerol

O propan-1,2,3-triol ou mais popularmente conhecido como glicerina ou glicerol, é um composto orgânico pertencente à classe dos álcoois (OH ligada à um carbono saturado). Líquido à temperatura ambiente, altamente viscoso, translúcido, inodoro e de sabor adocicado (**Tabela 2.1**), o glicerol foi descoberto em 1779 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele enquanto fazia experimentos envolvendo óleos vegetais e metais alcalinos, segundo Carl houve a formação de um líquido incolor de sabor adocicado, o qual chamou de “o doce princípio das gorduras”. Em 1811 o composto seria batizado pelo químico francês Michel Eugene Chevreul de “glicerol”, para o nome Eugene usou como base a palavra grega “glykos”, que em livre tradução significa “doce” (IUPAC, 2015, BEATRIZ, et. al., 2011). Vale ressaltar que assim como compõe os triacilgliceróis, o glicerol também participa da formação da membrana celular das células vegetais e animais sob a forma de fosfolipídios (**Figura 2.1**).

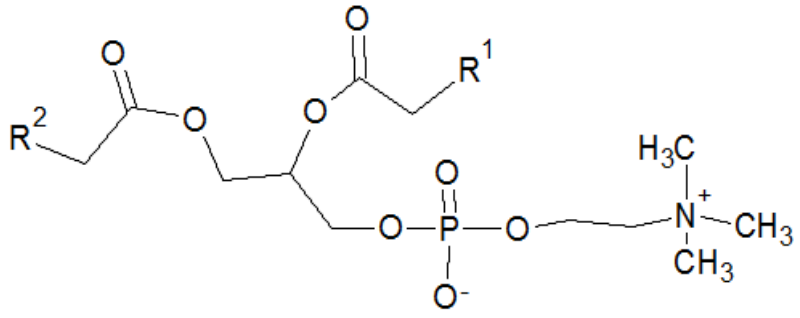


Figura 2.1 – Fosfatidilcolina (R^1 = heptadecanil, R^2 = (E)-6-heptadecenil).

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do glicerol a 20 °C (BEATRIZ, et. al., 2011).

Fórmula química	**$C_3H_8O_3$**
Massa molar ($g.mol^{-1}$)	92,09383
Densidade ($g.cm^{-3}$)	1,261
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de fusão (°C)	18,2
Ponto de ebulição (°C)	290
Calorias ($kcal.g^{-1}$)	4,32
Ponto de fulgor (°C)	160
Tensão superficial ($mN.m^{-1}$)	64,00
Coeficiente de temperatura [$mN.(mK)^{-1}$]	-0,0598

O glicerol é higroscópico, totalmente miscível com a água e altamente solúvel em compostos polares devido aos três grupos OH presentes na molécula. Além disso, a “flexibilidade” advinda da baixa resistência à torção da molécula permite a formação de mais de 126 confôrmeros diferentes, bem como a ocorrência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. O primeiro relato histórico da utilização de um derivado produzido a partir da glicerina refere-se a 1847 com a obtenção do trinitrato de glicerina (mais conhecido como nitroglicerina) pelo químico italiano Ascanio Sobrero. A partir da nitração do glicerol Sobrero conseguiu sintetizar aquilo que devido a seu caráter altamente explosivo inicialmente chamou de piroglicerina. Entretanto, somente em 1867 após da criação da dinamite pelo químico sueco Alfred Bernhard Nobel, a nitroglicerina viria a se tornar um “produto” com grande usabilidade, sendo amplamente empregada durante o século XIX na construção de canais, ferrovias, exploração de minas, etc. Nobel decidiu incorporar a glicerina a diferentes materiais porosos inertes, como argilas, carvões e terras diatomáceas, obtendo assim um material com boa moldabilidade, mas conservando seu potencial explosivo. Como base para a nomenclatura Nobel usou a palavra grega “dunamis”, que em livre tradução significa “conectado com a força” (BEATRIZ, et. al., 2011).

A principal forma de síntese industrial do glicerol desde o fim da década de 1940 tem sido a partir da conversão da epicloridrina. Neste aspecto, o processo é

constituído basicamente de três etapas distintas e têm como molécula precursora o propeno (**Figura 2.2**). Por outro lado, a glicerina também pode ser produzida a partir do processo de fermentação microbiana, esterificação, transesterificação e saponificação de óleos e gorduras (**Figura 2.3**) (BEATRIZ, et. al., 2011, MOTA, et. al., 2009, AYOUB e ABDULLAH, 2012).

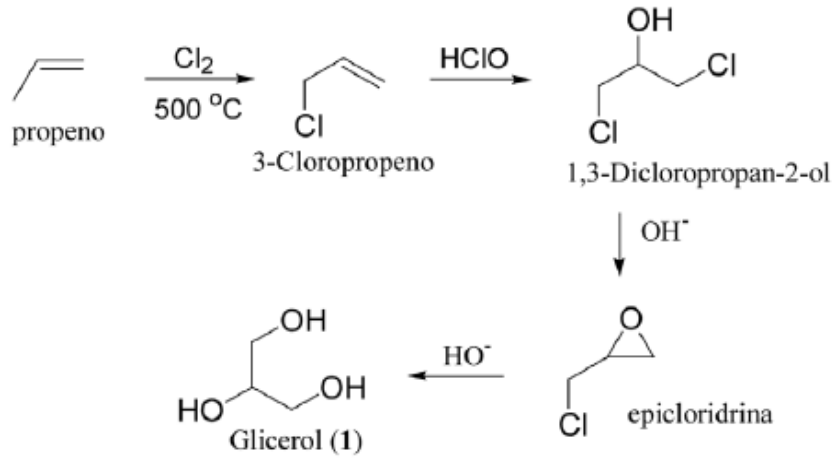


Figura 2.2 – Processo de obtenção da glicerina a partir do propeno (BEATRIZ, et. al., 2011).

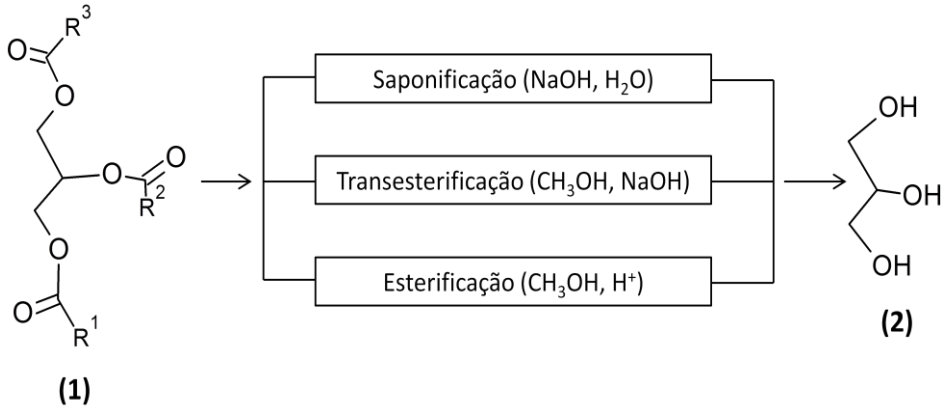


Figura 2.3 – Rotas de obtenção do glicerol a partir da utilização do triacilglicerol como precursor, (1) triacilglicerol; (2) glicerol).

O glicerol pode ser comercialmente classificado em três grandes gêneros distintos, tomando como base a pureza e aplicação do produto final, como mostra a **Tabela 2.2**. O termo “glicerina” geralmente refere-se ao produto comercializado com no mínimo 95 $\%_{m/m}$ de pureza, enquanto o termo “glicerol” refere-se ao composto

químico propan-1,2,3-triol. As diferenças entre a glicerina purificada e a refinada são realmente mínimas em termos de contaminantes, enquanto a pureza da glicerina crua advinda geralmente da transesterificação é realmente significativa. A glicerina de biodiesel purificada ou bidestilada é geralmente comercializada com 99,5 % a 99,7 % de pureza (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Tabela 2.2 – Diferentes classificações comerciais para a glicerina (adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012).

	Glicerina		
Parâmetro	**Crua**	**Purificada**	**Refinada**
Glicerol (%)	60 - 80	99,1 - 99,8	99,2 - 99, 98
Umidade (%)	1,5 - 6,5	0,11 - 0,8	0,14 - 0,29
Cinzas (%)	1,5 - 2,5	0,054	<0,002
Sabão (%)	3,0 - 5,0	0,56	N/A
Acidez (mgKOH/g)	0,7 - 1,3	0,10 - 0,16	0,04 - 0,07
Teor de Cl (ppm)	ND	1,0	0,6 - 9,5
Coloração (APHA)	Escuro	34 - 45	1,8 - 10,3

A glicerina purificada tem um grande número de aplicações em diversos setores da indústria química, dentre estas se destacam a formulação de produtos de higiene pessoal, cosméticos, gêneros alimentícios, elaboração de fármacos, síntese de resinas, explosivos, etc. (**Figura 2.4**) (BEATRIZ, et. al., 2011, MOTA, et. al., 2009). Dentre os parâmetros técnicos de pureza inerentes às amostras de glicerina purificada disponíveis no mercado é possível categorizá-las em três grupos distintos, tomando como base mais uma vez a pureza e aplicação do produto final, como mostra a **Tabela 2.3**. Segundo AYOUB e ABDULLAH (2012), a glicerina purificada Grau I corresponde à glicerina sintética **(Figura 2.2)** com pureza de aproximadamente 99,5 %, e tem como utilização principal a formulação de compostos químicos de um modo geral. A glicerina Grau II corresponde àquela cuja pureza está entre 96% e 99,5, também conhecida como glicerina grau USP (USP - *United States Pharmacopeia*), obtida a partir de gordura animal ou vegetal cuja principal utilização é na produção de fármacos, gêneros alimentícios e cosméticos, sendo esta a mais utilizada pela indústria de um modo geral. A glicerina purificada

Grau III, também conhecida como glicerina Kosher ou Kashrut (atende às Leis dietéticas judaicas) ou USP/FCC (FCC – *Food Chemical Codex*) corresponde ao produto obtido a partir de gordura vegetal, cuja pureza está em torno de 99,5 % a 99,7 %, e tem como principal aplicação a elaboração de alimentos e bebidas Kosher (AYOUB e ABDULLAH, 2012).

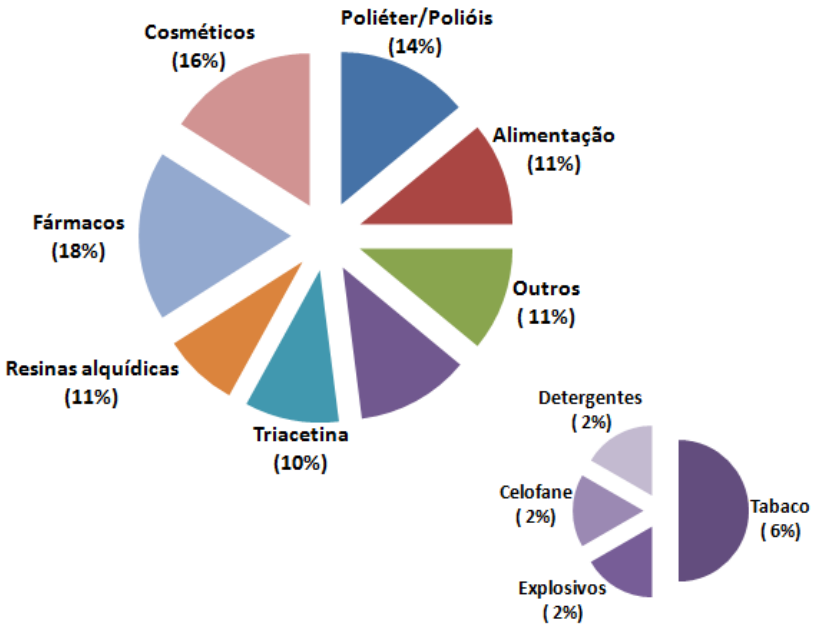


Figura 2.4 – Mercado de glicerol (volumes e usos industriais) (adaptado de BEATRIZ, et. al., 2011).

Tabela 2.3 – Classificação comercial da glicerina purificada (adaptado de AYOUB e ABDULLAH, 2012).

Grau	Tipo de glicerina	Preparação e uso
Grau - I	Uso técnico, ~ 99,5 %	Obtenção sintética, utilizado na obtenção de vários produtos químicos, mas não aplicável para fármacos e alimentos.
Grau - II	Grau USP, entre 96 % e 99,5 %	Obtenção a partir de gorduras animais e/ou vegetais, aplicável na elaboração de fármacos, cosméticos e gêneros alimentícios.
Grau - III	Kosher ou USP/FCC, entre 99,5 % e 99,7 %	Obtenção a partir de gordura vegetal, usado na elaboração de alimentos e bebidas segundo a Kashrut.

Dentre as diferentes rotas de síntese do glicerol citadas anteriormente, sem dúvida a que mais tem ganhado força nos últimos anos é a transesterificação, haja vista a explícita tendência mundial de crescimento da produção de biodiesel. Como citado por AYOUB e ABDULLAH (2012), há estimativas de que, se mantida a tendência de crescimento atual, até 2020 a quantidade de glicerina crua advinda dos principais países produtores de biodiesel atingirá a marca de 5,8 bilhões de libras ou 8 bilhões de galões (**Figura 2.5**).

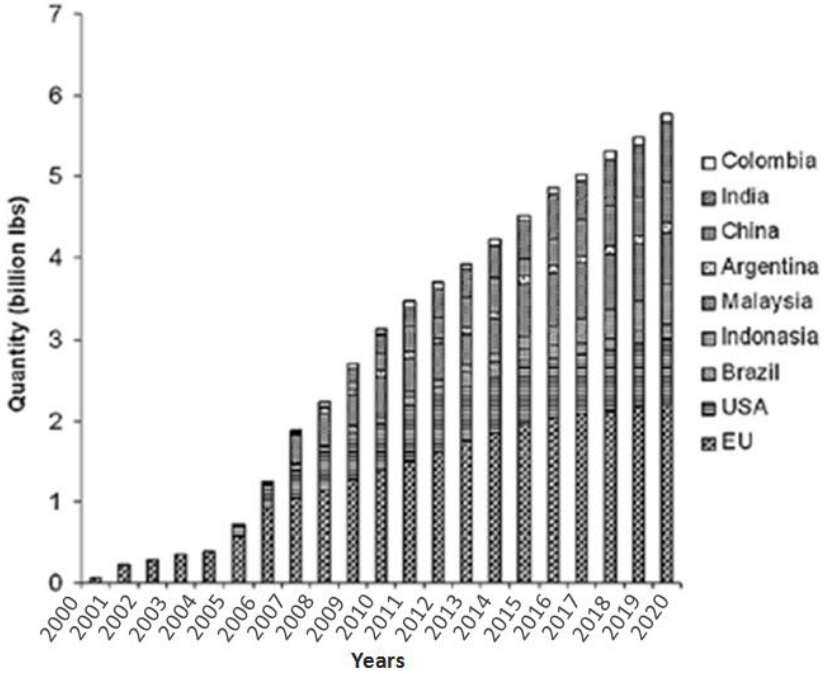


Figura 2.5 – Estimativa de produção da glicerina crua em diferentes países (modificado de AYOUB e ABDULLAH, 2012).

2.3 – Gliceroquímica

Como mencionado no capítulo 1, o grande interesse da indústria estimulou sobremaneira as pesquisas na área de conversão da glicerina. As pesquisas não param, e atualmente concentram-se não apenas na utilização da glicerina bidestilada ou crua em destinações primárias, mas principalmente nas inúmeras possibilidades de conversões catalíticas, o que fez aflorar as pesquisas dentro uma nova área denominada de “Gliceroquímica”, onde através de diversas reações catalisadas por uma série de sólidos é possível produzir espécies como, carbonatos, éteres, acetais, hidrogênio, metanol, etanol, propileno glicol, gás de síntese ($CO + H_2$) (**Figura 2.6**).

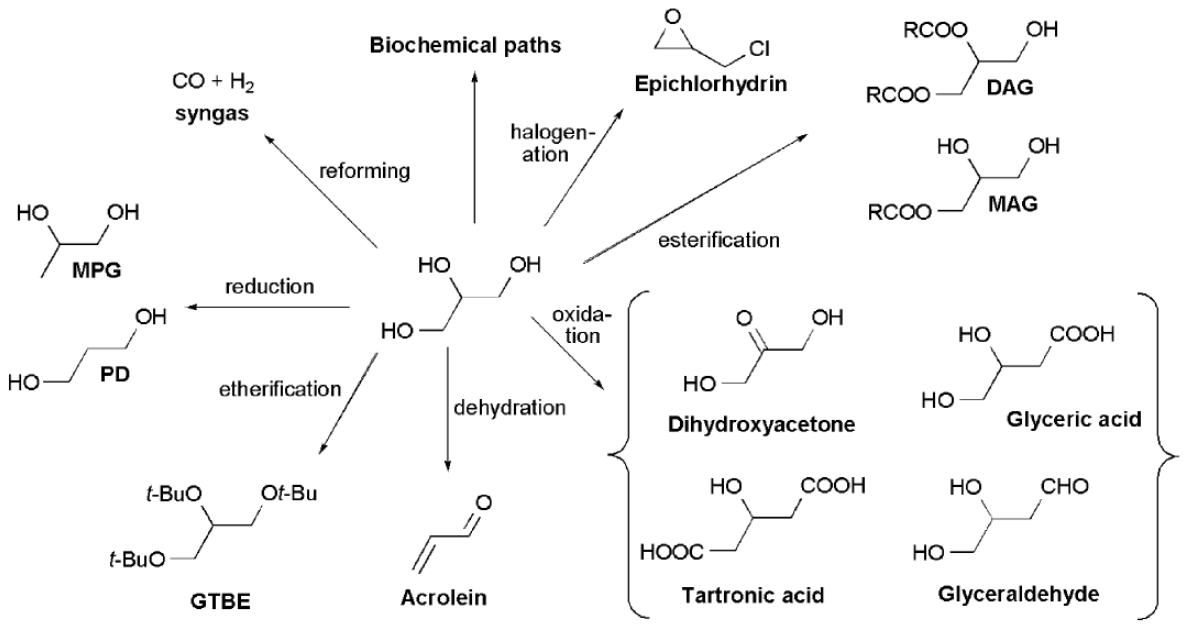


Figura 2.6 – Principais rotas de conversão da glicerina na gliceroquímica (adaptado de KATRYNIOK, et. al., 2010).

2.3.1 – Acetilação

Acetais ou cetais são classificadas como moléculas derivadas da reação entre álcoois com aldeídos ou cetonas, que apresentam um átomo de carbono ligado covalentemente a dois átomos de oxigênio, que por sua vez geralmente encontra-se ligado a radicais arila ou alquila. Neste aspecto, quando um dos oxigênios está ligado a um hidrogênio tem-se um hemicetal. Os acetais derivados do glicerol possuem uma grande gama de aplicações, dentre estas se destacam a utilização como aditivos para combustíveis, surfactantes, flavorizantes e solventes (MOTA, et. al., 2009).

Dentre os derivados que podem ser obtidos a partir da acetilação da glicerina, sem dúvida alguns dos mais visados são obtidos a partir da reação da glicerina com o ácido acético, neste aspecto, há a formação do monoacetato de glicerina (GMA), do diacetato de glicerina (GDA) e do triacetato de glicerina (GTA) (**Figura 2.7**). O GTA é um derivado muito conhecido e amplamente utilizado como solvente, aditivo para gêneros alimentícios, excipiente para fármacos, plastificante e aditivo para gasolina. Além disso, o GTA também pode ser usado como aditivo para o biodiesel, uma vez que melhora as propriedades a frio e reduz a viscosidade do combustível (KATRYNIOK, et. al., 2010).

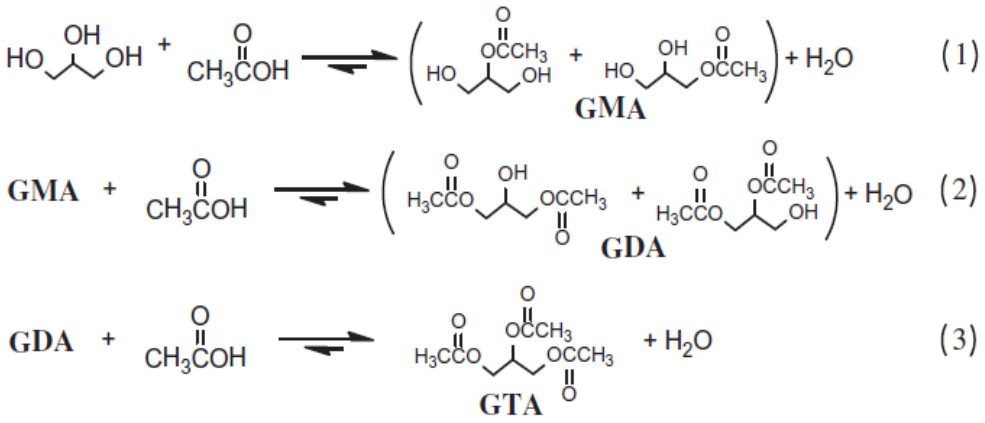


Figura 2.7 – Acetilação do glicerol com ácido acético (KATRYNIOK, et. al., 2010).

Huang e colaboradores (2014) avaliaram a atividade catalítica de uma série de catalisadores que operam em fase homogênea sintetizados a partir do ácido tungstofosfórico (TPA - $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$), da piridínio propril sulfobetaína (PPS - $C_8H_{11}NO_3S$) e do ácido acético (HOAc - CH_3COOH), frente à reação de acetilação da glicerina (Gl). Segundo os autores, a força ácida, as razões molares PPS/TPA, TPA/Gl, HOAc/Gl e a temperatura reacional foram avaliadas. Como resultado principal, os autores perceberam que para razões de PPS/TPA ≤ 2,0, TPA/Gl ≤ 0,075, HOAc/Gl ≥ 10, a uma temperatura reacional < 125 °C e remoção constante do excesso de água formado no sistema, obteve-se uma conversão de 100 % da glicerina e seletividade de 98,9% à GTA.

Zhou e colaboradores (2013) realizaram um estudo no qual avaliaram a atividade catalítica da resina de troca iônica Amberlyst 15 e das zeólitas protônicas H-ZSM-5 e H-USY frente à reação de acetilação do glicerol com ácido acético. Segundo os autores, dentre os sólidos estudados a Amberlyst 15 foi a mais ativa e seletiva à GDA e GTA graças a maior força ácida e diâmetro de poros apresentados pelo sólido, o que facilitou a formação dos intermediários eletrofílicos e deu origem a moléculas de grande volume, como a GDA e a GTA. Além disso, os autores observaram que a razão molar ácido acético/glicerina e a temperatura reacional influem diretamente na conversão e seletividade a GTA, sendo os valores ótimos de conversão do glicerol e seletividade às espécies GDA+GTA modelados para uma razão de 9:1 e uma temperatura reacional de 110 °C, de 98,47% e 91,35%, respectivamente.

Reddy e colaboradores (2010) avaliaram a atividade catalítica dos sólidos ZrO_2, TiO_2-ZrO_2, WO_x/TiO_2-ZrO_2 e MoO_x/TiO_2-ZrO_2 e a influência dos fatores tempo de reação, razão molar ácido acético/glicerol, massa de catalisador e tempo de reação frente à reação de acetilação do glicerol com ácido acético. Segundo os autores, o MoO_3/TiO_2-ZrO_2 exibiu os melhores resultados, sendo possível obter 100% de conversão da glicerina e um máximo de seletividade de ~80% à GTA após 60h de reação. Neste aspecto, as condições otimizadas ficaram em torno de uma temperatura reacional de 220 °C, razão ácido acético/glicerina de 6:1 e 5% em massa de catalisador.

2.3.2 – Eterificação

A eterificação é sem dúvida uma das mais interessantes rotas de conversão para o glicerol, haja vista que há a possibilidade de se obter compostos com potencial aplicação como aditivos para o diesel e o biodiesel. A eterificação do glicerol com o álcool tert-butílico (TBA) por catálise ácida resulta numa mistura de mono-tert-butil glicerol (MTBG), di-tert-butil glicerol (DTBG) e tri-tert-butil glicerol (TTBG). Neste aspecto, misturas de DTBG e TTBG têm a capacidade de reduzir as emissões de materiais particulados, monóxido de carbono e aldeídos durante a queima dos combustíveis citados, além disso, promovem uma redução na viscosidade do biodiesel, possibilitando assim uma queima ainda mais homogênea. Apesar de o MTBG ser o principal produto obtido na eterificação do glicerol, a mistura de DTBG e TTBG (h-GTBE) possui uma maior eficiência na aditivação do diesel e do biodiesel, e pode substituir a utilização do éter metil-terc-butílico (MTBE), conhecidamente mais agressivo ao meio ambiente (CELDEIRA, et. al., 2014, GONZÁLEZ, et. al., 2014).

González e colaboradores (2014) avaliaram a atividade catalítica de diferentes sólidos mesoporosos (MCM-41, SBA-15 e HMS) com modificação da acidez pela introdução de espécies como alumínio, fosfato e sulfonato, frente à reação de eterificação do glicerol com isobuteno. Segundo os autores, foi possível observar que a incorporação de alumínio à MCM-41 e à SBA-15 aumentou a densidade de sítios de Brönsted do sólido, e, por conseguinte possibilitou uma elevada conversão da glicerina quando comparada a seus análogos silicatos, contudo a baixa força ácida apresentada promoveu uma baixa seletividade a h-GTBE. Por outro lado, a

incorporação do grupo fosfato aos sólidos permitiu a obtenção de di e tri-éter em baixas quantidades, neste aspecto, a força ácida apresentada pelos sólidos não foi significativa para promover uma alta seletividade. O melhor resultado obtido pelos autores foi com a utilização da HMS sulfonada, onde se obteve 100 % de conversão e 84 % de seletividade a h-GTBE (26 % de tri-) após 24h de reação.

Gholami e colaboradores (2014) avaliaram a atividade catalítica do óxido misto de cálcio e lantânio suportado na MCM-41 frente à reação de eterificação do glicerol a diglicerol. Segundo os autores, para o sólido 20 %$Ca_{1.6}La_{0.6}$/MCM-41, trabalhando a uma temperatura reacional de 250 °C durante um período de 8h, obteve-se uma conversão do glicerol de aproximadamente 90 % e uma seletividade de 43 % a diglicerol. Além disso, os autores puderam concluir que a estrutura da MCM-41 se mostrou altamente estável e seletiva na reação de oligomerização do glicerol, sendo as superfícies externas e internas usadas durante a reação, o que propiciou uma melhor difusão intra/extrapartícula.

Xiao e colaboradores (2011) avaliaram a atividade catalítica da zeólita HY tratada com quantidades distintas dos ácidos nítrico e cítrico frente à reação de eterificação do glicerol com isobuteno. Segundo os autores, quando comparada à zeólita HY comercial o sólido gerado a partir do tratamento com ácido cítrico apresentou o dobro de conversão de glicerina e seletividade à DTGB e TTGB. A uma temperatura reacional de 70 °C durante um período de 7h obteve-se 85 % de conversão e 58 % de seletividade. Contudo, os autores observaram que o tratamento ácido da HY promove uma desaluminização do sólido, mas não compromete a cristalinidade do mesmo. Por outro lado, houve um aumento da força ácida do material, além da geração de mesoporos, o que possibilitou um aumento da área específica e do volume de poros, permitindo assim uma melhor transferência de massa no sólido.

2.3.3 – Esterificação

Como mostrado no capítulo 1, os triacilgliceróis são responsáveis por mais de 97 % da composição de óleos e gorduras. Num material graxo que sofreu uma hidrolise parcial dos triacilgliceróis é possível encontrar espécies como mono e diacilgliceróis, que além de serem passíveis de esterificação para a produção de

glicerina e alquil ésteres, podem ser usados como surfactantes. O processo de obtenção seletiva de monoacilgliceróis é geralmente realizado em três etapas distintas (**Figura 2.8**), na primeira delas as duas hidroxilas livres do glicerol são protegidas por um acetal oriundo da reação com acetona. Em seguida, a hidroxila livre é funcionalizada com um éster de ácido graxo através de uma transesterificação. Por fim, o acetal é hidrolisado para a formação do monoacilglicerol (MOTA, et. al., 2009).

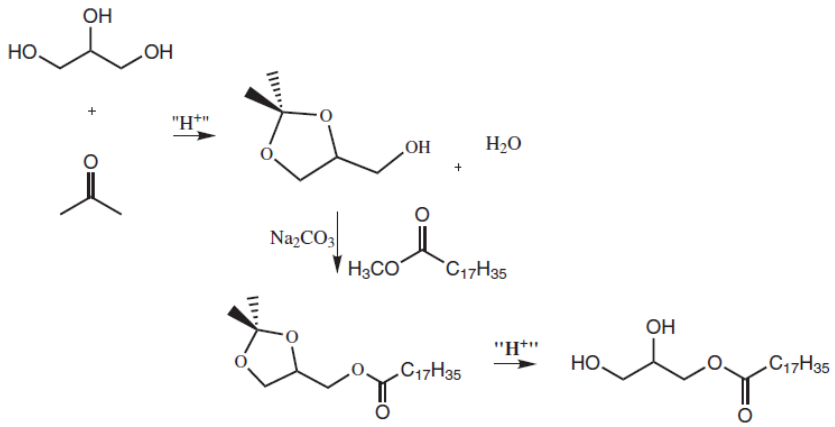


Figura 2.8 – Produção seletiva de monoacilgliceróis usando grupo de proteção (MOTA, et. al., 2009).

Os trabalhos mais recorrentes dentro da esterificação do glicerol costumam avaliar a atividade catalítica de diferentes classes de sólidos funcionalizados com o ácido 12-tungstofosfórico. Neste aspecto, Hoo e Abdullah (2014) realizaram um estudo no qual avaliaram a atividade catalítica de catalisadores formados a partir funcionalização da SBA-15 com o ácido 12-tungstofosfórico (HPW) em diferentes concentrações (20, 30 e 40 $\%_{m/m}$) frente à reação de esterificação de glicerol e ácido láurico à monolaurato. Segundo os autores, a presença do HPW nos mesoporos do material conferiram ao mesmo uma maior estabilidade térmica, contudo as cargas de 30 e 40 % de HPW conferiram significativos defeitos ao sólido. Neste aspecto, para uma temperatura reacional de 160 °C durante um período de 6h foi obtido no estudo uma alta conversão do ácido láurico (70 %), bem como uma alta seletividade à monolaurato (50 %).

2.3.4 – Hidrogenólise

A reação de hidrogenólise pode ser definida como uma redução na qual uma ligação carbono-carbono ou carbono-heteroátomo (geralmente nitrogênio, oxigênio ou enxofre) é quebrada, resultando na formação de um substrato orgânico e outras moléculas, às quais é simultaneamente adicionado hidrogênio. No que se refere à hidrogenólise do glicerol, é possível formar o 2-propanodiol (propilenoglicol), 1-propanol, 2-propanol, etanol e o etilenoglicol. Além disso, o glicerol também pode dar origem ao 1,2-propanodiol e ao 1,3-propanodiol. Vale ressaltar que o 1,3-propanodiol é considerado um dos três mais importantes produtos químicos advindos da glicerina, sendo aplicável na produção de polímeros, gêneros alimentícios, fármacos, cosméticos e lubrificantes. A produção do 1,3-propanodiol além de ser limitada e demasiadamente dispendiosa, neste aspecto, atualmente sua produção é baseada na hidroformilação do óxido de etileno a 3-hidroxipropanal seguido pela hidrogenação a 1,3-propanodiol (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014, DE FREITAS, 2013).

Li e colaboradores (2014) avaliaram o efeito da dopagem do óxido misto de níquel e alumínio frente à reação de hidrogenólise do glicerol. Segundo os autores, a introdução do zinco no sólido dobrou a atividade e seletividade do sólido a 1,2-propanodiol, quando comparado ao sólido sem zinco. Isto pôde ser explicado devido a um aumento da velocidade de quebra das ligações C-O do glicerol, graças à coordenação formada entre o Zn e o Ni.

Zhu e colaboradores (2015) estudaram o efeito promotor do SiO_2 na $Pt/WO_x/ZrO_2$ preparada via o método de deposição-precipitação seguido por uma posterior impregnação na hidrogenólise do glicerol. Segundo os autores, a introdução da SiO_2 promoveu uma maior dispersão das espécies WO_3 e Pt em toda a massa ativa do sólido, sendo que o 5PtW/ZrSi forneceu os melhores resultados, permitindo um máximo de 54,3 % de conversão da glicerina e 52,0 % de seletividade ao 1,3-propanodiol.

Rekha e colaboradores (2014) realizaram a síntese de uma série de sólidos à base de Co-ZnO através do método de coprecipitação, e avaliaram o efeito da variação das concentrações de Co e Zn na hidrogenólise seletiva do glicerol a 1,2-

propanodiol. Segundo os autores, para o sólido composto por 50 % de Zn e 50 % de Co obteve-se 70 % de conversão do glicerol e 80 % de seletividade ao 1,2-propanodiol. Além disso, os autores puderam perceber que a atividade do sólido correlacionou-se diretamente com a area metálica do Co, bem como com a concentração do ZnO.

2.3.5 – Desidratação

Sem dúvida, uma das rotas de conversão dentro da gliceroquímica que mais tem recebido atenção é a desidratação do glicerol, uma vez que juntamente com o 1,3-propanodiol e o hidrogênio, a acroleína (produto principal da desidratação do glicerol) compõe o grupo dos produtos químicos com maior valor agregado obtidos a partir da glicerina.

2.3.5.1 – A Acroleína

Um fato relativamente bem conhecido é que se mantido a elevadas temperaturas sob um longo período de tempo o glicerol tende a se decompor formando acroleína, água e certa quantidade de coprodutos oxigenados. Entretanto, para se obter bons rendimentos e uma elevada seletividade à acroleína, é necessária a utilização de um catalisador com propriedades ácidas bem definidas. Segundo Katryniok e colaboradores (2010) a primeira patente registrada sobre a produção de acroleína refere-se a 1930, quando empregando um sólido suportado à base de fosfato de lítio Schering realizou a desidratação em fase gasosa do glicerol, obtendo uma seletividade de 75 % à acroleína. Mais tarde em 1943, Groll e Hearne patentearam, por intermédio da companhia Shell, um processo de desidratação em fase líquida do glicerol na presença de ácido sulfúrico. Segundo Groll e Hearne, após a recuperação em fase gasosa dos produtos, foi possível obter uma seletividade à acroleína de 50 %. Um fato interessante apontado por Katryniok e colaboradores (2010) é que até o fim do século XX os processos de desidratação catalítica do glicerol permaneceram estagnados, contudo com o advento do biodiesel o interesse na obtenção de acroleína a partir do glicerol “tomou um novo fôlego”, e em 1994 e 1995 foram publicadas duas patentes por Neher e colaboradores, onde os autores realizaram a desidratação em fase gasosa do glicerol usando o ácido fosfórico suportado em alumina. Os resultados obtidos para

uma solução aquosa a 40 % de glicerol e a uma temperatura reacional de 300 °C indicaram uma seletividade de 75 % à acroleína e uma conversão de 100 % do glicerol. Como coproduto principal obtido na reação foi observado a formação do acetol ou hidroxicetona (cerca de 10 %).

2.3.5.2 – Produção de acroleína a partir de derivados fósseis

Atualmente, a principal forma de produção industrial da acroleína é através da oxidação parcial do propeno na presença do óxido misto de $BiMoO_X$. Neste processo, geralmente obtêm-se aproximadamente 85 % de seletividade à acroleína e uma conversão de 95 % do propeno. Em virtude da alta toxicidade da acroleína, os processos industriais tendem a convertê-la diretamente em seus produtos de interesse (**Figura 2.9**), desse modo é praticamente impossível citar a produção industrial da acroleína sem fazer menção a seu principal derivado, o ácido acrílico (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014).

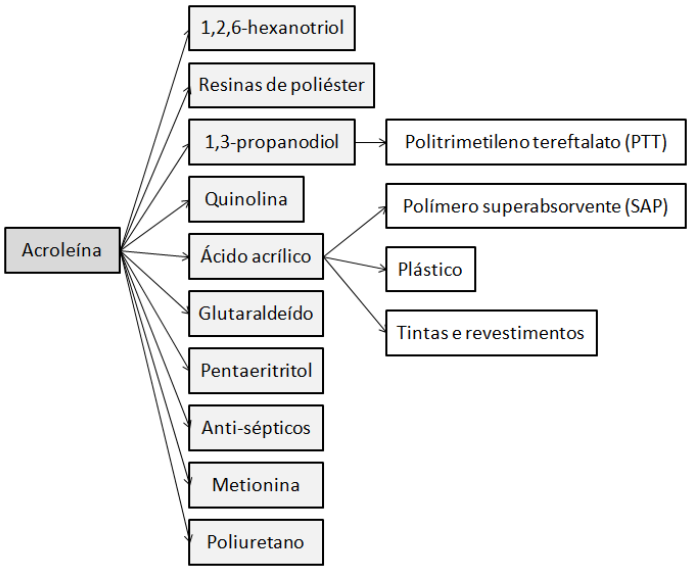


Figura 2.9 – Produtos químicos que podem ser produzidos a partir da acroleína (adaptado de TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014).

Como introduzido no capítulo 1, dentre as diferentes rotas de conversão realmente possíveis e aplicáveis para a glicerina a produção de ácido acrílico é uma das mais promissoras, haja vista os mais de 20 tipos diferentes de derivados com alto valor comercial que podem ser produzidos (superabsorventes, tintas, adesivos, selantes, etc.). Industrialmente, a forma mais eficiente de produção do ácido acrílico é feita a partir da oxidação parcial do propeno em dois reatores de leito fixo

instalados em série. No primeiro, o propeno é oxidado à acroleína e no segundo a acroleína é oxidada a ácido acrílico (ambas as reações ocorrem em fase gasosa). No que se refere ao emprego do catalisador, sabe-se que o óxido misto de $BiMoO_x$ é o mais ativo na produção de acroleína a partir do propeno e que o óxido misto de $MoVO_y$ é o mais ativo na conversão da acroleína a ácido acrílico (>90 %), por esta razão quase todos os processos utilizavam estes sólidos como catalisadores para a síntese do ácido acrílico até o início da década de 1990. Contudo, o registro da patente 5.380.933 (US) em 1995 pela *Mitsubishi Chemicals* mostrou ser possível a produção direta do ácido acrílico a partir da oxidação parcial do propano utilizando como catalisador o óxido misto de $MoVTeNbO_z$ (~50 % de seletividade ao ácido acrílico) (RAMLI et. al., 2011).

Segundo a maior parte das referências literárias o $MoVTeNbO_z$ é composto majoritariamente por duas fases distintas, M_1 e M_2 de estrutura ortorrômbica e hexagonal, respectivamente, contudo contrariando o que inicialmente se imaginava sobre o mecanismo da reação somente a fase M_1 mostrou-se ativa para a chamada oxidesidrogenação do propano. Neste aspecto, trabalhos recentes revelaram que a estrutura ortorrômbica original da M_1 não é conservada durante a reação (principalmente graças à atmosfera altamente oxidante utilizada), há transição de fase e os sítios ativos estão presentes em todos os planos terminais formados, relacionando-se diretamente com a redução numérica dos sítios Mo^{6+} e aumento dos sítios V^{5+} e Te^{4+} vicinais, sendo que o V^{5+} forma uma espécie oxo (V=O), que foi identificada pelos autores como sendo o sítio ativo do catalisador (HÄVEECKER, et. al., 2012; JEKEWITZ, et. al. 2012).

Segundo Zhai e colaboradores (2013) o mecanismo que rege a oxidação parcial do propeno pode ser dividido basicamente em cinco etapas distintas (**Figura 2.10**). Inicialmente ocorre a adsorção física do propeno sobre o catalisador, em seguida ocorre uma abstração de um dos hidrogênios da metila por um dos grupos Mo=O do sólido, o que provoca a redução do Mo^{6+} a Mo^{5+}. Além disso, ocorre a formação de um radical π-alil que rapidamente se desfaz através da inserção de um oxigênio ao radical, nesse momento outro grupo Mo=O tem o Mo^{6+} reduzido a Mo^{5+} e consequentemente há a formação das ligações Mo-OH e $Mo\text{-}OCH_2\text{-}CH{=}CH_2$. Na terceira etapa do mecanismo ocorre a abstração de mais um hidrogênio, dando

origem a acroleína e a dois grupos hidroxil através da redução dos Mo^{5+} a Mo^{4+}. Na quarta etapa do mecanismo ocorre a dessorção da acroleína e a eliminação de uma molécula de água formada a partir dos grupos hidroxila, provocando assim a formação de dois sítios Mo^{4+}. A quinta e última etapa do mecanismo consiste na regeneração dos sítios ativos através da reoxidação do Mo^{4+} com o oxigênio presente na fase gasosa.

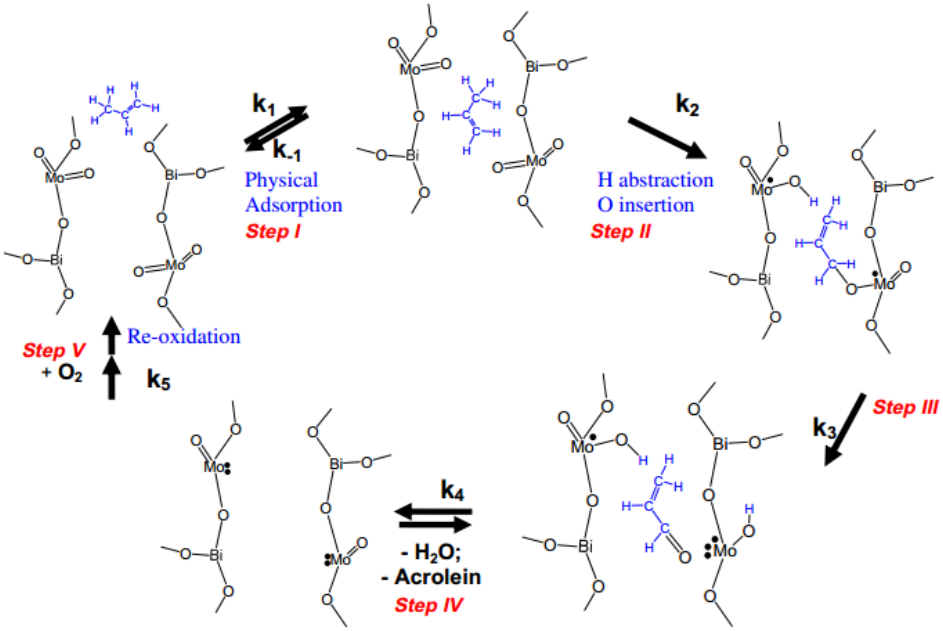


Figura 2.10 – Mecanismo de oxidação do propeno a acroleína sobre $Bi_2Mo_3O_{12}$ (ZHAI, et. al., 2013).

2.3.5.3 – Produção de acroleína a partir da glicerina

Dentro do campo da gliceroquímica a produção do ácido acrílico geralmente é realizada a partir das subsequentes desidratação e oxidação da glicerina, onde ambas as reações ocorrem em fase gasosa. Na desidratação, se obtêm majoritariamente a acroleína e algumas frações de acetol, acetaldeído e ácido acético (KIM, et. al., 2011).

A acidez do catalisador desempenha um papel crítico na desidratação do glicerol. Segundo Katryniok e colaboradores (2010) o primeiro a estudar este efeito foi Dubois em 2006 através da aplicação de diferentes sólidos com acidez bem definida (acidez de Hammett variando entre -9 e -18), como, por exemplo, zeólitas protônicas, o Nafion (copolímero baseado no tetrafluoroetileno sulfonado),

heteropoliácidos e diferentes óxidos metálicos impregnados com espécies ácidas, na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol. Os resultados do estudo mostraram que a seletividade à acroleína está diretamente ligada à acidez do sólido, uma vez que para o óxido de tungstênio suportado em zircônia (acidez de Hammett = -14,5) obteve-se 70 % de seletividade à acroleína, enquanto que para catalisadores zeolíticos (acidez de Hammett < +2) a seletividade à acroleína não ultrapassou 60 %.

Como esquematizado por Possato e colaboradores (2013), caso a molécula de glicerina interaja com um sítio ácido de Brönsted (**Figura 2.11**) e tenha a hidroxila do carbono secundário protonada, haverá a formação do 1,3-dihidroxipropeno, um intermediário que logo se desfaz através de um rearranjo do tipo ceto-enol originando o 3-hidroxipropanal. Em seguida, o β-hidroxialdeído formado ao se quimisorver sobre outro sítio de Brönsted, tem a sua hidroxila remanescente protonada, o que com a liberação de uma molécula de água e a formação de uma insaturação terminal, dará origem à acroleína (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014, KATRYNIOK, et. al., 2010).

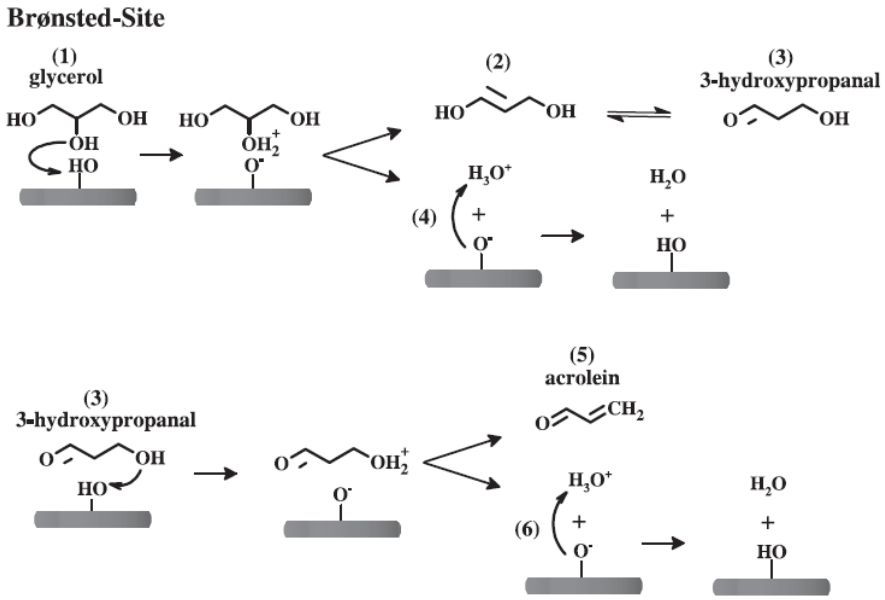


Figura 2.11 – Proposta mecanística de desidratação do glicerol sobre sítios ativos de Brönsted (POSSATO, et. al., 2013).

Por outro lado, caso a interação entre a molécula de glicerina e o sítio ocorra a partir da uma hidroxila ligada a um dos carbonos primários, o que acontece

principalmente em sítios ácidos de Lewis (**Figura 2.12**), haverá uma migração de hidrogênio do carbono secundário da molécula de glicerina para oxigênio do sítio, e em seguida através da formação de uma insaturação entre os carbonos 1 e 2 dará origem ao 2,3-dihidroxipropeno, que por sua vez sofrerá um rearranjo do tipo ceto-enol dando origem a α-hidroxicetona (acetol), reduzindo assim significativamente a seletividade do catalisador à acroleína (POSSATO, et. al., 2013, TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014, KATRYNIOK, et. al., 2010).

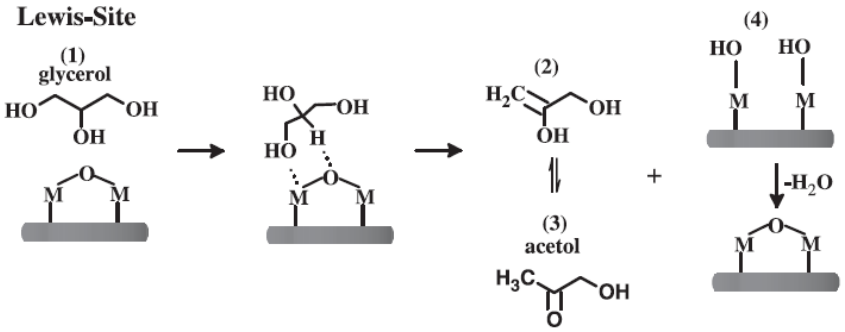


Figura 2.12 – Proposta mecanística de desidratação do glicerol sobre sítios ativos de Lewis (POSSATO, et. al., 2013).

2.3.5.3.1 – Catalisadores

2.3.5.3.1.1 – Heteropoliácidos suportados

Segundo Talebian-Kiakalaieh e colaboradores (2014), a utilização dos heteropoliácidos (HPAs) como catalisadores em fase heterogênea tem recebido grande atenção nos últimos anos, tanto na aplicação na produção de biodiesel como em diferentes rotas de conversão do glicerol, uma vez que estes sólidos podem ser usados em reações que exijam sítios ácidos ou oxidantes. Os HPAs são altamente estáveis e resistentes a umidade, possuem baixa toxicidade, são menos corrosivos e mais seguros ao operador. O ácido tungstofosfórico (TPA) é um dos heteropoliácidos mais utilizados nas pesquisas, haja vista ser o HPA com estrutura de Keggin (polioxometalato) mais fácil de sintetizar, quando comparada a outros HPAs. Além disso, o TPA é mais estável termicamente (> 400 °C) e mais ácido quando impregnado em diferentes suportes, tais como zircônia (ZrO_2), alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), carvão ativo (AC), etc.

Katryniok e colaboradores (2010) estudaram a desidratação do glicerol através do emprego do ácido silicotungstico ($H_4[Si(W_3O_{10})_4]_xH_2O$) suportado na SBA-15 modificada com zircônia. Segundo os autores, a interação eletrônica entre o HPA e a zircônia reduziu a força dos sítios ácidos de Brönsted, o que tornou o sólido um catalisador mais estável. Além disso, os autores observaram que a quantidade de zircônia, o tamanho de poro do suporte e a quantidade de HPA são os variáveis mais influentes na atividade do sólido. Para o sólido com tamanho de poro de 8 nm, com 20 % de zircônia e 20 % do ácido silicotungstico, obteve-se 71 % de seletividade à acroleína após 5h de reação e 60 % após 24h (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014).

Alhanash e colaboradores (2010) realizaram a síntese do $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (CsPW) e avaliaram a atividade catalítica do sólido frente a reação de desidratação em fase gasosa do glicerol. Segundo os autores, sob as condições de 1 bar de pressão e a uma temperatura reacional de 275 °C obteve-se uma conversão inicial de 100 % do glicerol e uma seletividade de 98 % à acroleína, contudo após 6h de reação houve uma queda de 40 % na conversão do glicerol devido à desativação do catalisador através da formação de coque, entretanto a seletividade à acroleína permaneceu constante. Além disso, os autores realizaram a dopagem da CsPW com 0,5 % de paládio e inseriram hidrogênio no sistema, o que resultou num sólido mais resistente à desativação e capaz de fornecer uma conversão de 96 % do glicerol e 79 % de seletividade à acroleína durante um período de 5h de reação. Segundo os autores, os sítios ativos responsáveis pela seletividade à acroleína puderam ser investigados, e um dado extraído do estudo foi a importância dos sítios ácidos de Brönsted presentes no sólido.

Liu e colaboradores (2013) realizaram um estudo no qual avaliaram a atividade catalítica do CsPW suportado no pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) frente a reação de desidratação do glicerol. Segundo os autores, foi explícita a constatação de que os sítios ácidos de Lewis foram responsáveis pela formação dos coprodutos da reação, enquanto que os sítios ácidos de Brönsted com acidez média foram responsáveis pela seletividade à acroleína. Neste aspecto, o sólido com 20 % de CsPW reagindo a uma temperatura de 300 °C durante um período de 10h, conseguiu converter 96 % de glicerol com uma seletividade à acroleína de 80 %.

2.3.5.3.1.2 – Zeólitas

As zeólitas protônicas têm sido aplicadas numa grande gama de processos industriais. Em reações que exigem um sítio ativo com características ácidas, a eficiência das zeólitas é mais do que comprovada, haja vista a característica acídica do hidrogênio presente nas pontes Si-(OH)-Al, além disso, a rede cristalina das zeólitas lhes confere uma alta seletividade de forma, o que as torna perfeitas para diversos processos onde esta propriedade textural é pré-requisito principal para evitar a formação de coprodutos indesejados. No que se refere à desidratação do glicerol empregando zeólitas como catalisadores, há um grande número de trabalhos dedicados ao estudo dos efeitos das propriedades texturais desta classe de sólidos sobre a conversão do glicerol e a seletividade à acroleína (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014).

Kim e colaboradores (2010) estudaram o efeito da razão silício/alumínio (SAR), da temperatura reacional e do teor de água, na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol empregando a zeólita ZSM-5 em sua forma sódica (Na-ZSM-5) e protônica (H-ZSM-5). Para a H-ZSM-5 a SAR foi estudada contemplando os valores de 30, 60, 150, 500 e 1000, enquanto que para a Na-ZSM-5 a SAR foi fixada em 23. Segundo os autores, dentre os sólidos estudados a H-ZSM-5 com uma SAR de 150 trabalhando a uma temperatura reacional de 315 °C apresentou os melhores resultados, obtendo-se uma seletividade de 63,8 % à acroleína. Além disso, um dado evidente no estudo foi que a quantidade e a força dos sítios ácidos decrescem com o aumento da SAR, o que influenciou diretamente a conversão e seletividade do sólido. A Na-ZSM-5 foi o sólido que mostrou a menor atividade na reação, fato este creditado pelos autores à moderada força ácida dos sítios ácidos de Lewis presentes no sólido.

A desidratação em fase gasosa do glicerol empregando zeólitas foi novamente conduzida por Kim e colaboradores (2011), neste estudo os autores avaliaram a atividade das zeólitas protônicas H-ferrierita, H-β, H-ZSM-5, H-Y e H-mordenita com diferentes razões Si/Al, bem como a SiO_2-Al_2O_3 e a γ-Al_2O para efeito de comparação. Segundo os autores, a uma temperatura reacional de 315 °C a eficiência na conversão do glicerol segue a seguinte ordem: SiO_2-Al_2O_3 > H-β (25), H-β (27) γ-Al_2O > H-mordenita (20) > H-ferrierita (55) > H-ferrierita (20) > H-ZSM-5

(23) ~ H-β (350) > H-β (38) > H-Y (5.1). Dentre todos os sólidos avaliados a H-ferrierita (55) exibiu a maior seletividade à acroleína (77,1 %), além disso, os pesquisadores concluíram que a conversão do glicerol é extremamente dependente da área externa do catalisador, no caso das zeólitas protônicas a maioria dos microporos foi bloqueada com carvão nos primeiros instantes da reação. A conversão do glicerol e a seletividade à acroleína crescem com o tempo de contato com o catalisador ($W/F_{glicerol}$) e o aumento da temperatura reacional, como foi possível observar quando se elevou de 290 °C para 340 °C a temperatura do sistema.

Outro trabalho extremamente interessante foi realizado por Possato e colaboradores (2013). Segundo os autores, o objetivo principal do estudo foi avaliar a atividade catalítica de zeólitas micro-mesoporosas sintetizadas através da técnica de dessilicação empregando o NaOH. Como principal resultado obtido pelos autores, foi destacado que os mesoporos gerados nas zeólitas foram responsáveis por minimizar as limitações difusionais e consequentemente aumentar a conversão do glicerol, contudo a formação de espécies com alumínio fora da rede da zeólita teve um impacto negativo sobre a conversão do glicerol. Além disso, foi destacado que a reação de dessilicação afeta negativamente os sítios ácidos presentes no sólido (tanto de Brönsted quanto de Lewis), pois provoca uma redução na concentração destes, o que consequentemente também interfere na conversão e seletividade do catalisador. Por outro lado, a presença de mesoporos no sólido não evitou o acúmulo de carvão nas superfícies do mesmo, contudo permitiu que o coque fosse depositado dentro do mesoporo, o que resultou em menos bloqueio dos microporos e conferiu maior estabilidade ao material (**Figura 2.13**). Este resultado corrobora com o supracitado para Kim e colaboradores (2011), onde os autores afirmaram que os microcanais das zeólitas são bloqueados pela formação de coque logo nos primeiros estágios da reação.

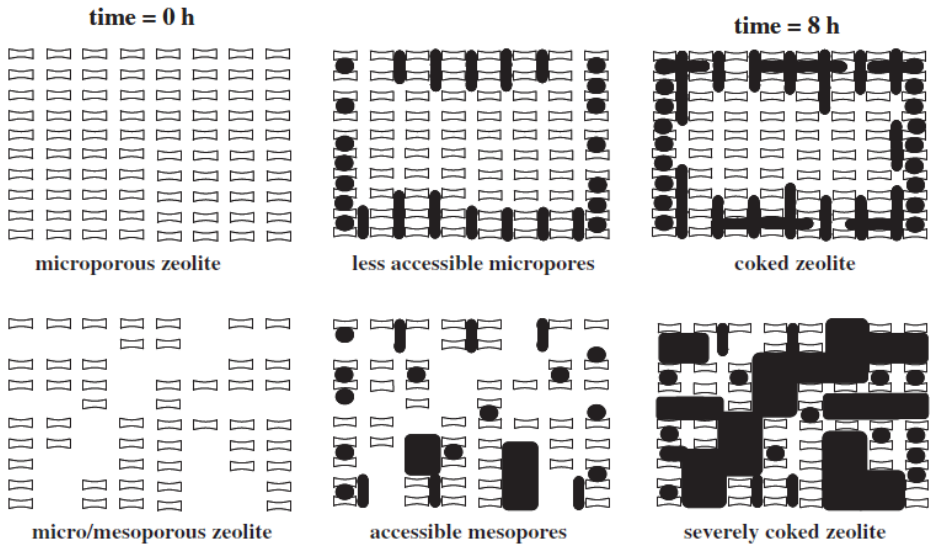


Figura 2.13 – Representação esquemática da deposição de coque nas zeólitas antes e após a dessilicação (POSSATO, et. al., 2013).

Carriço e colaboradores (2013) realizaram a modificação da SAR da MCM-22 com a finalidade de aplicá-la como catalisador na desidratação em fase gasosa do glicerol. Segundo os autores, a escolha deste sólido foi baseada numa patente registrada na China (CN 1010726A, 2007), onde o mesmo sólido foi empregado como catalisador na reação de desidratação do glicerol. O estudo desenvolvido pelo grupo focou a síntese da MCM-22 com diferentes valores de SAR (30, 50 e 80). Neste aspecto, o melhor resultado obtido foi para a MCM-22 (30), onde a 320 °C se obteve aproximadamente 100 % de conversão do glicerol e 50,1 % de seletividade à acroleína. Por outro lado, após 5h de reação a conversão do sólido caiu para 50 % e após 10h para 20 %. A seletividade teve um comportamento semelhante e após 10h caiu para 25 %. Para todos os outros fatores avaliados (tempo de contato (W/F), concentração da solução de glicerina e SAR) os resultados foram semelhantes, contudo mesmo assim ainda foram melhores que os da H-ZSM-5 com uma SAR de 30 que também foi sintetizada no trabalho. Segundo os autores, o principal responsável por este perfil de desativação do catalisador foi o bloqueio dos poros causado pela formação de coque, que segundo o balanço realizado representou cerca de 25 % da massa de produtos obtida. Vale a pena ressaltar que apesar da nomenclatura a MCM-22 é na realidade uma zeólita microporosa, que possui como atrativo principal uma sistema de poros que garantem uma maior eficiência na distribuição dos sítios ácidos quando comparada, por exemplo, à H-ZSM-5 (PERGUER, et. al., 2003).

2.3.5.3.1.3 – Óxidos metálicos e fosfatos

Assim como os heteropoliácidos suportados e as zeólitas, os óxidos metálicos e os fosfatos são amplamente utilizados na desidratação em fase gasosa do glicerol, principalmente pela possibilidade de controle da acidez do material na etapa de calcinação. Contudo, quando comparados às zeólitas e os HPAs, os óxidos mistos são menos seletivos à acroleína em virtude da alta concentração de sítios ácidos de Lewis (TALEBIAN-KIAKALAIEH, et. al., 2014).

Suprun e colaboradores (2011) realizaram um estudo no qual avaliaram o efeito na atividade catalítica da inserção de diferentes óxidos de metais de transição na alumina fosfatada (MeO_x-Al_2O_3-PO_4, onde Me = Ce, Mn, Cr, V, Fe, Cu, Mo e W) frente a desidratação em fase gasosa do glicerol. Segundo os autores, a conversão e a seletividade à acroleína crescem à medida que acidez total do sólido é elevada, obtendo-se a seguinte ordem crescente de atividade: Ce < Mn < Cr < V < Fe < Cu < Mo < W. Neste aspecto, a maior seletividade foi obtida após a inserção do óxido de tungstênio na alumina fosfatada, o que mesmo após 30h de reação permitiu uma seletividade de 54 % à acroleína. Para os sólidos que continham Ce, Fe e Cr foi observada uma baixa seletividade à acroleína (12 – 33 %), e para os sólidos com Cr, Mn e V houve uma grande formação de acetaldeído e Co_2. Por outro lado, o sólido que continha Cu apresentou uma grande seletividade à acetol (50 %). Um fato interessante observado no estudo foi a elevada resistência à desativação apresentada pelos catalisadores, o que foi creditado pelos autores às propriedades oxidantes dos metais de transição.

Kim e colaboradores (2011) avaliaram a atividade catalítica da sílica-alumina com diferentes SAR na reação de desidratação em fase gasosa do glicerol. Segundo os autores, a conversão do glicerol foi extremamente dependente da acidez total dos sólidos, neste aspecto, a seletividade à acroleína foi proporcional à concentração de sítios ácidos de Brönsted, e a seletividade a 1-hidroxicetona ou acetol foi proporcional à concentração de sítios ácidos de Lewis. Entre os sólidos testados o que forneceu os melhores resultados após 2h de reação foi a $Si_{0,8}Al_{0,2}O_x$, com 100 % de conversão do glicerol e 50 % de seletividade à acroleína. Como proposta de catalisador os autores sugeriram a aplicação de um sólido contendo sítios ácidos de Brönsted com acidez moderada.

Lauriol-Garbay e colaboradores (2011) avaliaram a atividade catalítica do óxido misto de zircônio e nióbio frente à reação de desidratação do glicerol a uma temperatura de 300 °C. Segundo os autores, o sólido exibiu uma seletividade de 72 % à acroleína e 100 % de conversão do glicerol. Além disso, um fato extremamente impressionante foi que mesmo após 177 h de reação a seletividade permaneceu inalterada, enquanto a conversão foi reduzida a 82 %. Baseados nos dados obtidos, os autores concluíram que grande eficiência do sólido deveu-se a predominante presença de sítios ácidos de Brönsted oriundos de uma interação polimérica entre o óxido de nióbio e a zircônia, neste aspecto, a zircônia também foi responsável por "cobrir" os sítios ácidos de Lewis, que como é notório nos trabalhos apresentados até aqui, são os principais responsáveis pela baixa seletividade à acroleína e desativação do catalisador.

2.4 – Materiais mesoporosos

Até o início da década de 1950 a zeólita com maior tamanho de poros era a H-Y, um análogo sintético da faujasíta que possuía um tamanho de poro de 8 Å. Contudo havia a necessidade da indústria de refino de petróleo, do processamento catalítico de moléculas cada vez mais volumosas, pois as frações mais pesadas e ramificadas eram desperdiçadas por falta de catalisadores. Desse modo, na busca por peneiras moleculares maiores em 1989 foi sintetizada a VPI-5 (*Virginia Polytechnic Institute number 5*), um aluminofosfato cristalino microporoso com um diâmetro de poros de 12 Å, contudo devido à baixa estabilidade térmica da VPI-5 a utilização industrial foi descartada. Um pouco depois, em 1991, foi sintetizada az cloverita, um galoaluminofosfato com diâmetro de poro de 30 Å, contudo, assim com a VPI-5 a cloverita apresentou baixa estabilidade térmica. Além disso, como é possível observar na **Figura 2.14**, dentro dos poros do cloverita existem quatro grupamentos OH que se projetam em direção do centro do material, o que acaba reduzindo de 30 Å para 13 Å o diâmetro útil do poro (MASCARENHAS, et. al., 2001).

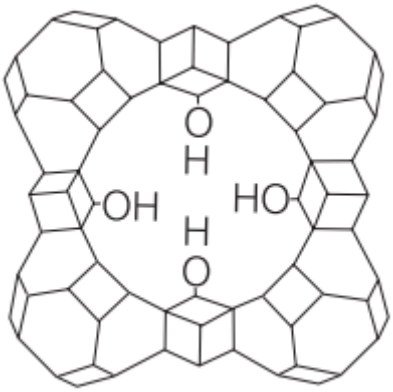


Figura 2.14 – Fragmento da estrutura do galoaluminofosfato cloverita (modificado de MASCARENHAS, et. al., 2001).

Somente em 1992 que surgiram as peneiras moleculares com tamanho de poros significativamente maiores e estáveis termicamente. A nova classe de sólidos composta por três materiais distintos (MCM-41, MCM-48 e MCM-50) foi criada por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* e ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*). **a)** A MCM-41 possui um arranjo mesoporoso hexagonal e um sistema de poros unidimensionais, **b)** a MCM-48 possui um arranjo de mesoporos cúbicos interconectados por um sistema de poros tridimensionais e a **c)** MCM-50 possui um arranjo lamelar alternado por camadas de sílica com um sistema de poros bidimensionais (**Figura 2.15**) (MASCARENHAS, et. al.).

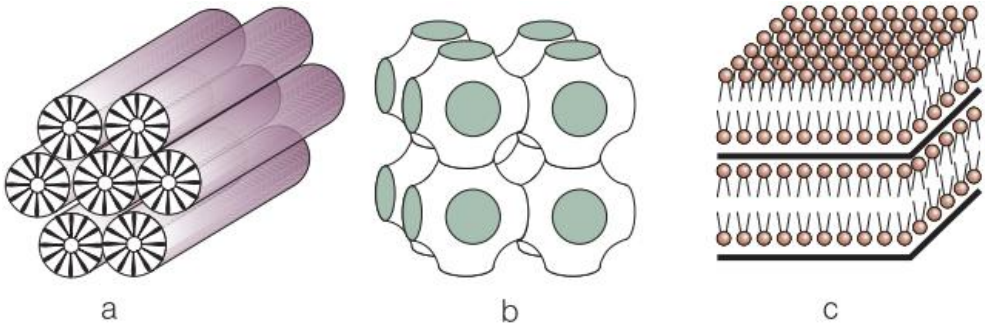


Figura 2.15 – Representação esquemática dos direcionadores de estrutura dos sólidos **a)** MCM-41, **b)** MCM-48 e **c)** MCM-50 (MASCARENHAS, et. al., 2001).

Como descrito por Mascarenhas e colaboradores (2001), “Os canais do MCM-41, os poros do MCM-48 e o espaço interlamelar no material bidimensional podem ser modulados para ter de 15 Å a 100 Å, isto é, cobrindo uma grande parte na faixa de mesoporidade. Essa foi uma descoberta espetacular na área de peneiras

moleculares, sendo comparada inclusive à síntese dos aluminofosfatos no começo da década de 1980" (MASCARENHAS, et. al., 2001, p. 29). Uma das principais diferenças existentes entre as zeólitas e os sólidos mesoporosos consiste no modo de ordenação dos poros, uma vez que os sólidos da família M41S apresentam poros longos e ordenados, contudo suas paredes são amorfas, enquanto que nas zeólitas microporosas a característica principal é um sistema de poros curtos, o que torna o sólido totalmente cristalino.

Outro sólido mesoporoso muito conhecido foi inventado seis anos após a família M41S, por pesquisadores da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara. O material denominado de SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous type material: 15*) combina uma rede de micro e mesoporos ordenados uniformemente e representa um análogo estrutural da MCM-41 (MEYEN, et. al., 2009) (**Figura 2.16**).

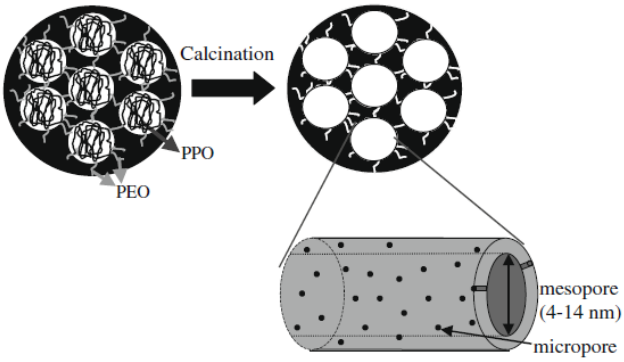


Figura 2.16 – Representação esquemática da SBA-15 antes e após a calcinação (MEYEN, et. al., 2009).

2.4.1 – Métodos de síntese

A maioria dos sólidos mesoporosos inorgânicos tem como rota de síntese principal a utilização de um direcionador de estrutura orgânico capaz de fornecer a geometria específica na qual o precursor orgânico irá se condensar, como mostra a **Figura 2.17**.

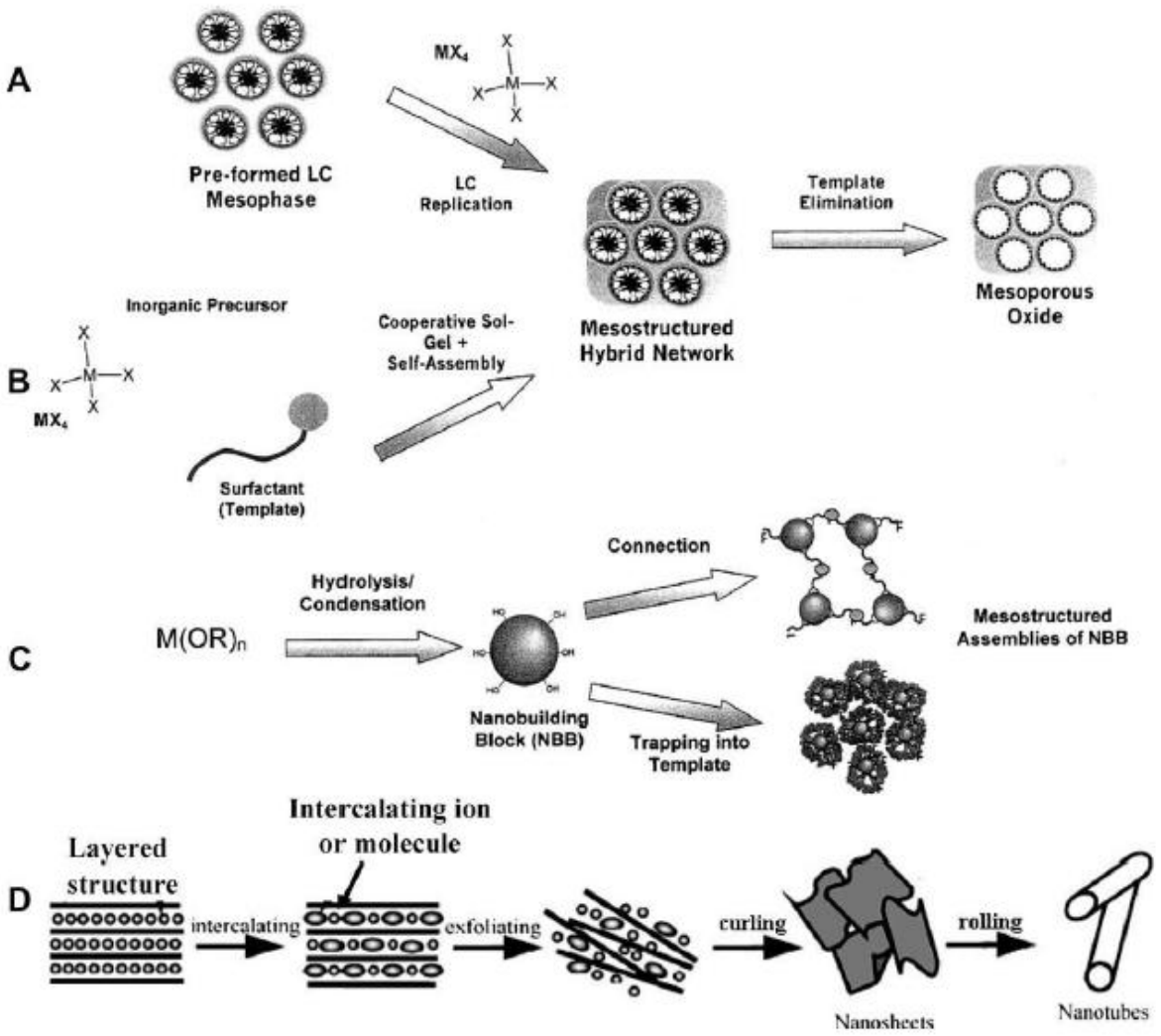


Figura 2.17 – Representação esquemática dos métodos de síntese empregados para sólidos mesoporosos. A) moldes de cristal líquido, B) auto-organização cooperativa, C) blocos de construção nanométrica, D) dobramento de folhas de nanotubos de titânio (MEYEN, et. al., 2009).

Dentre as rotas de síntese mais aplicadas a materiais porosos, sem dúvida a mais utilizada é a que segue o mecanismo formação por moldes de cristal líquido (*liquid cystal templating*). Este mecanismo baseia-se na utilização de soluções orgânicas monodispersas de espécies surfactantes, caracterizadas principalmente por conter uma parte hidrofóbica (geralmente compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos) e outra hidrofílica (geralmente formada por grupamentos carboxila, hidroxila ou aniônicos). Em solução aquosa, quando a concentração do surfactante atinge um nível crítico denominado de CMC_1 (*First Critical Micelle Concentration*) ocorre uma auto-organização destas espécies, dando

origem a micelas esféricas ou cilíndricas. Quando há a adição das espécies inorgânicas (silicatos ou aluminosilicatos) ocorre uma interação destes compostos com a parte polar do surfactante, o que propicia uma polimerização do material inorgânico sobre toda a extensão da micela, formando assim monocamadas. Neste aspecto, a razão direcionador/fonte de silício é o parâmetro responsável por definir organização da mesofase, caso esta razão seja menor que 1, a fase gerada será hexagonal (MCM-41), caso a razão esteja entre 1,0 e 1,5 a fase gerada será cúbica (MCM-48) e caso a razão esteja entre 1,2 e 2,0 a fase gerada será lamelar (MCM-50). Além disso, outros fatores responsáveis por influenciar a mesofase formada característica do sólido são: comprimento da cadeia carbônica do direcionador, tipo de solvente utilizado, temperatura reacional, pH do meio e natureza da fonte de silício (MEYEN, et. al., 2009).

2.4.2 – Sólidos mesoporosos na desidratação de álcoois

Dentre alguns dos trabalhos mais recorrentes envolvendo zeólitas em reações de desidratação, duas das estratégias mais interessantes são as chamadas “desaluminização” e “dessilicação”. Neste aspecto, dois trabalhos originários da China chamam bastante atenção, pois trazem como abordagem principal a utilização da H-ZSM-5/MCM-41 como catalisador para a produção de dimetil éter (DME) a partir da desidratação do metanol. O foco principal dos dois trabalhos foi a síntese de um compósito micro-mesoporoso que aliasse a elevada atividade da H-ZSM-5 à satisfatória área específica da MCM-41, visando principalmente a redução da resistência à difusão intrapartícula existente no processo. Vale ressaltar que tanto o sítio ácido de Brönsted como o de Lewis são seletivos à DME, entretanto uma predominância de sítios de Brönsted tende a formar mais compostos secundários devido à sua maior reatividade, reduzindo a seletividade e aumentando a desativação por deposição de coque. O método de síntese desenvolvido pelos autores nos dois trabalhos se baseou primeiro na fragmentação da ZSM-5 empregando uma solução aquosa de NaOH (0,5 $mol.L^{-1}$ a 3,5 $mol.L^{-1}$) e posterior rearranjo dos fragmentos gerados em torno da micela formada pelo direcionador de estrutura da MCM-41.

No trabalho realizado por Tang e colaboradores (2012) os dados de atividade e seletividade apresentados indicaram que ambos os catalisadores, H-ZSM-5 (Z-PAD)

e H-ZSM-5/MCM-41 modificado (Z-MOD), apresentaram conversões superiores a 80 %. Para um período de 30 dias (720 h) de reação contínua observou-se que Z-MOD apresentou uma estabilidade maior que Z-PAD. Durante todo o período do ensaio Z-MOD tratada com 1,5 $mol.L^{-1}$ de NaOH manteve uma conversão superior 85 %, enquanto Z-PAD se equiparou a Z-MOD apenas nos primeiros 15 dias, ao longo do período restante houve uma queda de 45 % na conversão. A seletividade apresentada por Z-MOD foi de 100 % durante os trinta dias de reação, enquanto Z-PAD caiu de 98 % para 86 %. Segundo os autores, as principais vantagens obtidas na utilização do compósito foram a comprovada redução das limitações difusionais e a redução da acidez superficial provocada pela modificação da H-ZSM-5, uma vez que o mecanismo principal de desativação apresentado foi o de entupimento dos poros causado pela deposição de coque.

No trabalho realizado por Li e colaboradores (2013) o foco principal foi a avaliação do efeito da aplicação de diferentes SAR nos catalisadores. Os compósitos sintetizados mostraram-se altamente estáveis, ativos e seletivos nos dois estudos, contudo é importante considerar também que o metanol é um álcool primário, totalmente desimpedido estericamente e altamente reativo, além disso, para esta reação tanto sítios de Brönsted quanto de Lewis são seletivos à DME, desse modo, os altos valores de seletividade observados são de fato justificáveis. Por outro lado, o mecanismo de desidratação do glicerol é específico a sítios ácidos de Brönsted, desse modo se catalisado por sítios ácidos de Lewis tendem a formar acetol, provocando assim baixa seletividade do catalisador, como frequentemente citado nas seções anteriores.

Outra estratégia utilizada é a substituição isomórfica de Si por Al na rede de sólidos mesoporosos, dentre o grande número de trabalhos disponíveis na literatura, o trabalho de Naik e colaboradores (2010) se mostra muito interessante, principalmente para comparação de resultados, uma vez que este também trata da síntese do DME a partir da desidratação do metanol. Desta vez trata-se de uma produção norte americana publicada em abril de 2010 na *Applied Catalysis A: General*. Segundo os autores, a proposta geral do trabalho era avaliar a atividade catalítica da Al-MCM-41 sintetizada a partir da adição de quantidades variadas de um cosurfactante no momento da síntese da MCM-41. O escolhido foi o hidróxido de

tetrapropilamônio (TPAOH), que representa o direcionador de estrutura da ZSM-5. Segundo os autores, a utilização do TPAOH numa razão molar de 0,2 (com o direcionador estrutural da MCM-41) favoreceu a formação de espécies Al^{IV} na rede da MCM-41, gerando assim a descompensação de cargas necessária para dar origem aos sítios de Brönsted no sólido. Numa temperatura reacional de 400 °C obteve-se uma conversão de 73 % do glicerol, com aproximadamente 97 % de seletividade a DME em 5h de reação.

Outro trabalho extremamente interessante foi realizado por Lourenço e colaboradores (2012). Segundo os autores, realizou-se a síntese e avaliação da SBA-15 sulfonada (HSO_3/SBA-15) como catalisador na desidratação em fase gasosa da glicerina. Como principais resultados alcançados no estudo, obteve-se 100% de conversão da glicerina e 80% de seletividade à acroleína, mantendo-se uma boa estabilidade do sólido graças à estrutura mesoporosa do material. Contudo, a formação de coque foi inevitável devido à alta densidade de sítios ácidos. Segundo os autores, este fato trouxe como principal preocupação a etapa de reativação do catalisador, uma vez que o sítio ativo é na verdade um ácido orgânico e certamente quando tratado a altas temperaturas terá os grupos HSO_3 ancorados ao sólido comprometidos.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Reagentes

- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTMAB, $C_{19}H_{42}NBr$ a 99 %) – Sigma Aldrich;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH, 28 a 30 % a base de NH_3) – Sigma Aldrich;
- Etanol anidro (CH_3CH_2OH a 99,8 % de pureza) – Fluka;
- Tetraetil orto-silicato (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$ a 98 %) – Sigma Aldrich;
- Aluminato de sódio ($NaAlO_2$ - 54 % de Al_2O_3 e 41 % de Na_2O) – Sigma Aldrich;
- Isopropóxido de alumínio ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$ a 98 %) – Sigma Aldrich,
- Hidróxido de sódio (NaOH, a 98 %) – Sigma Aldrich;
- Cloreto de amônio (NH_4Cl a 99,9 %) – Vetec;
- Gases – Linde Gás - AGA S/A:
  - Nitrogênio (N_2 a 99,9 %);
  - Ar sintético (20 % de O_2 + 80 % de N_2);
  - Hélio (He a 99,9 %)
- Zeólita Beta CP814E (NH_4-β, SAR = 25) – Zeolyst International;
- Zeólita ZSM-5 CB2314 (NH_4-ZSM-5, SAR = 23) - Zeolyst International.

3.2 – Preparação dos sólidos

3.2.1 – Síntese da MCM-41 e da Al-MCM-41

A metodologia de preparação da MCM-41 teve como base o trabalho desenvolvido por Naik e colaboradores (2010). Neste aspecto, as composições molares pretendidas para a Al-MCM-41 e para a MCM-41 foram **1,0Si : 0,033Al : 0,12CTMABr : 10NH_4OH : 80H_2O** e **1,0Si : 0,033Al : 0,12CTMABr : 10NH_4OH : 80H_2O**, respectivamente. A amostra de Al-MCM-41 foi sintetizada objetivando-se uma SAR de aproximadamente 30. As etapas empregadas na síntese estão sumarizadas a seguir.

Solução (A)

Aproximadamente 1,2 g de isopropóxido de alumínio foram dissolvidos em 37,3 g de TEOS. O sistema formado foi mantido sob agitação magnética vigorosa (~700 rpm) durante um período de 2 h a temperatura ambiente (~30 °C). O recipiente utilizado foi um béquer de polipropileno com capacidade para um volume máximo de 50 mL.

Solução (B)

Aproximadamente 7,8 g do CTMABr foram dissolvidos numa mistura de 232,5 mL da solução a 30 % de NH_4OH e 88,5 g de água deionizada. O sistema foi mantido sob agitação magnética vigorosa (~700 rpm) a temperatura ambiente durante um período de 2 h. O recipiente utilizado foi um béquer de polipropileno com capacidade para um volume máximo de 600 mL.

Solução (A+B)

Após a preparação das soluções A e B, a solução A foi adicionada sob gotejamento lento (~1 mL/min) ao recipiente com a solução B. Nesta etapa reduziu-se a agitação da solução B para 200 rpm e manteve-se esta constante durante um período de aproximadamente 1 h após o término da adição de todo o volume da solução A. Após o período determinado, a dispersão com aspecto de gel foi transferida para um reator Parr equipado com um copo de aço inox revestido com teflon com capacidade de 1 L. O sistema foi tratado hidrotermicamente a 100 °C, a uma agitação mecânica de 200 rpm (torque médio de 53 %), pressão autógena de 55 Psi durante um período de 72 h.

Após o tratamento hidrotérmico o sólido gerado foi lavado sucessivas vezes com água deionizada até que se obtivesse pH entre 5 e 7 do filtrado. Após a lavagem, o sólido foi posto para secar a temperatura ambiente (~30 °C) durante um período de 24 h. Em seguida, o material foi seco em forno mufla a uma temperatura de 110 °C durante um período de 1 h.

Após a secagem o material foi calcinado em forno mufla. Inicialmente a temperatura foi elevada da ambiente até 330 °C a uma taxa de 1 °C/min, onde

permaneceu durante um período de 3 h. Em seguida, a temperatura foi elevada de 330 °C para 550 °C a uma taxa de 1 °C/min, onde permaneceu por mais 3h. Após o término do processo o forno foi resfriado espontaneamente até temperatura ambiente.

A síntese da MCM-41 padrão foi realizada seguindo a mesma metodologia descrita acima, contudo como a amostra foi livre de alumínio a etapa de preparação da Solução (A) consistiu apenas na agitação magnética vigorosa (~700 rpm) durante um período de 2 h a temperatura ambiente de 37,3 g de TEOS. O recipiente utilizado também foi um béquer de polipropileno com capacidade para um volume máximo de 50 mL.

A identificação das amostras foi realizada da seguinte forma: a amostra de MCM-41 não calcinada foi chamada de **MCBNC**, a amostra de MCM-41 calcinada foi chamada de **MCBC** e a amostra de MCM-41 com uma SAR de 30 foi chamada de **AMCC**.

3.2.2 – Dessilicação das zeólitas

A metodologia de preparação das zeólitas micro-mesoporosas teve como base o trabalho desenvolvido por Tang e colaboradores (2010). As zeólitas empregadas nesta rota de síntese foram a NH_4-β e a NH_4-ZSM-5, ambas ainda em sua forma amoniacal. As etapas empregadas na síntese via dessilicação estão sumarizadas logo abaixo:

Aproximadamente 15,0 g da zeólita foram adicionados a 75,0 mL de uma solução padronizada de NaOH a uma concentração de 1,5 mol/L. O sistema formado foi mantido sob refluxo a uma temperatura de 40 °C e agitação magnética constante de 200 rpm durante um período de 1 h. O recipiente utilizado para o procedimento foi um balão de fundo chato de vidro com capacidade para um volume máximo de 250 mL.

Em seguida o material foi lavado sucessivas vezes com água deionizada até que se obtivesse pH entre 5 e 7 do filtrado. Após a lavagem, o sólido foi posto para secar a temperatura ambiente (~30 °C) durante um período de 24 h. Em seguida, o

material foi seco em forno mufla a uma temperatura de 110 °C durante um período de 1 h.

Após a secagem o material foi calcinado em forno mufla. Inicialmente a temperatura foi elevada da ambiente até 330 °C a uma taxa de 1 °C/min, onde permaneceu durante um período de 3 h. Em seguida, a temperatura foi elevada de 330 °C para 550 °C a uma taxa de 1 °C/min, onde permaneceu por mais 3h. Após o término do processo o forno foi resfriado espontaneamente até temperatura ambiente.

Após a calcinação realizou-se uma troca iônica nas zeólitas empregando uma solução de NH_4Cl a ~1,0 mol/L. A um béquer de polipropileno com capacidade máxima para um volume de 250 mL, foi adicionado a zeólita calcinada e 112,5 mL da solução de NH_4Cl. O sistema foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação uma agitação vigorosa (700 rpm) durante 12 h.

Após o período determinado, o sólido foi filtrado e lavado sucessivas vezes com água deionizada e em seguida calcinado em forno mufla a uma temperatura de 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, a qual foi mantida durante um período de 2 h.

A amostra protônica da zeólita foi obtida através da calcinação da zeólita em forno mufla da “zeólita trocada” em sua forma amoniacal a uma temperatura de 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min durante um período de aproximadamente 2 h.

A identificação das amostras foi realizada da seguinte forma: a amostra de zeólita beta em sua forma ácida foi chamada de **ZB**, a amostra da zeólita ZSM-5 em sua forma ácida foi chamada de **HZZSM5**, a amostra da zeólita beta mesoporizada foi chamada de **HZBMCT** e a amostra da zeólita ZSM-5 mesoporizada foi chamada de **HZZMCT**.

Os códigos atribuídos aos sólidos empregados no estudo estão sumarizados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 – Identificação dos sólidos empregados no estudo.

Código	Descrição
MCBNC	MCM-41 não calcinada
MCBC	MCM-41 calcinada
AMCC	MCM-41 substituída com alumínio
ZB	Zeólita beta comercial na forma ácida
ZZSM5	Zeólita ZSM-5 comercial na forma ácida
HZBMCT	Zeólita beta mesoporosa na forma ácida
HZZMCT	Zeólita ZSM-5 mesoporosa na forma ácida

3.1 – Caracterização dos sólidos

3.1.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X pode ser definida como um método de análise elementar qualitativa e/ou quantitativa, que de modo geral, se baseia na irradiação de uma amostra com uma fonte de radiação X provocando transições eletrônicas entre os níveis mais internos e externos dos átomos presentes na amostra de interesse, através do efeito fotoelétrico. Após a exposição à radiação, se alcançada a energia mínima para a ejeção, ocorre a “expulsão” de elétrons de níveis mais internos do átomo, provocando assim vacâncias que logo são preenchidas através da migração de elétrons de níveis mais externos para os níveis mais internos através da liberação de certa quantidade de energia com comprimento de onda característico à transição. Desse modo, o perfil das transições eletrônicas pode ser relacionado a um elemento específico, bem como a intensidade do sinal emitido para um determinado comprimento é proporcional à concentração do mesmo na amostra.

O emprego da técnica de fluorescência de raios X teve como objetivo principal a obtenção dos valores inerentes à SAR de cada um dos sólidos empregados no estudo. As análises de FRX das amostras foram realizadas na Unidade Protótipo de Catalisadores (PROCAT) num espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXFR) da Bruker, modelo S2 Ranger equipado com fonte de tubo de paládio com potência máxima de 50 W. Para as análises foram feitas pastilhas autosuportadas com massa de 5 g.

3.1.2 – Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X pode ser definida com uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Neste aspecto, a análise é realizada através do espalhamento da radiação eletromagnética provocada pela interação entre o feixe de raios X incidente sobre a amostra e os elétrons dos átomos que compõe a mesma. De acordo com o ângulo de incidência do feixe de raios X, valores máximos de intensidade podem ser obtidos, sendo obtido o perfil de difração característico do material analisado (VILLETH, 2014).

As análises de difratometria de raios X tiveram como objetivo principal a identificação da estrutura dos sólidos, bem como assegurar a integridade estrutural destes após as modificações realizadas. Neste aspecto, as aquisições dos difratogramas foram realizadas no Grupo Bioenergia e Meio Ambiente (UESC) num difratômetro de raios X da marca Rigaku modelo Miniflex 600 operando com radiação de Cu-Kα gerada sobre 40 kV, 30 mA. As análises das amostras de MCM-41 foram realizadas através de uma varredura de 1,5° a 10° (2θ), com um intervalo de 0,02° e um escaneamento de 1°/min. Por outro lado, as amostras de zeólitas foram realizadas através de uma varredura de 5° a 40° (2θ), com um intervalo de 0,02° e um escaneamento de 1°/min.

Para uma estrutura hexagonal o espaçamento interplanar é calculado segundo a **Equação 3.1.**

$$\frac{1}{d^2_{(h,k,l)}} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3{a_0}^2} + \frac{l^2}{c^2}$$ **Equação 3.1**

Onde a_0 e c são parâmetros da cela unitária; h, k e l são os índices de Miller de uma dada reflexão e $d_{(hkl)}$ é a distância interplanar correspondente. No caso particular da reflexão em $d_{(100)}$, a Equação 3.1 pode ser reduzida à **Equação 3.2**, que representa o parâmetro de rede para o sólido.

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$ **Equação 3.2**

A distância interplanar pode ser calculada com base na **Equação 3.3**, tomando como comprimento de onda de 1,5406 Å.

$$2d.sen(\theta) = \lambda$$ **Equação 3.2**

3.1.3 – Análise textural

A análise textural dos sólidos foi realizada através da técnica de fisissorção de nitrogênio. Todas as análises foram realizadas num equipamento da marca Micromeritics modelo Tristar 3000. Neste aspecto, a área específica foi calculada a partir do método BET (Brunauer – Emmet - Teller) e o volume específico e o diâmetro médio de poros pelo método BJH (Barret-Joyner-Halenda). Inicialmente as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a uma temperatura de 300 °C sob vácuo de 5.10^{-3} torr por um período de 24 h. Em seguida, a análise foi realizada a uma temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2.

3.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al (^{27}Al RMN)

As análises de ^{27}Al RMN no estado sólido foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFRJ. Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al foram adquiridos em espectrômetro de fabricação Bruker, modelo Avance III 4000, com campo magnético de 9,4 tesla, operando a 104,23 MHz (frequência de Larmor do ^{27}Al). Foi utilizada uma sonda de 4 mm da Bruker e rotores de zircônia de 4 mm com tampas de Kel-F para o empacotamento das amostras, que foram giradas a 14000 Hz em torno do ângulo mágico. As condições de aquisição foram: sequência de pulso simples, janela espectral de 100 KHz, intervalo entre os pulsos (D1) de 1 s e número de cumulações de 2048. Uma amostra de $AlCl_3.6H_2O$ (0,0 ppm) foi utilizada como frequência primária para os deslocamentos químico.

3.3 – Avaliação catalítica

A etapa de avaliação catalítica dos sólidos foi realizada numa unidade de fluxo contínuo (**Figura 3.1**) equipada com um reator tubular de vidro (em formato de U) alimentado com uma solução aquosa de glicerina a 50 $\%_{m/m}$, inserida no sistema a

uma vazão constante de 0,30 mL/h com o auxílio de uma bomba do tipo seringa. Em todas as reações foi utilizada uma massa fixa de catalisador de aproximadamente 0,1 g. Todos os sólidos foram pré-tratados a uma temperatura de 350°C (sendo esta também a temperatura reacional empregada em todos os experimentos) durante um período de 0,5 h sob um fluxo constante de 30 mL/min de N_2. Após o pré-tratamento a vazão de N_2 foi reduzida a 20 mL/min e iniciou-se a alimentação com a solução de glicerina. Neste aspecto, o tempo de reação foi fixado em 3 h para todos os sólidos, contudo o teste de desativação realizado com a AMCC foi monitorado durante um período de 10 h.

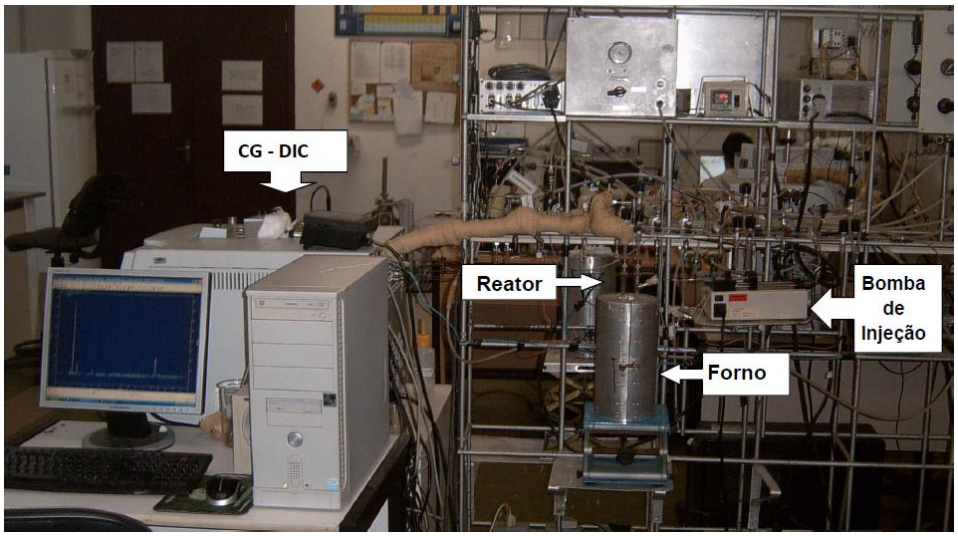


Figura 3.1 – Unidade de avaliação catalítica com cromatógrafo a gás operando em linha (PESTANA, 2010).

A corrente de saída do reator foi analisada continuamente com o auxílio de um cromatógrafo a gás da marca Thermo (modelo Trace GC Ultra), equipado com um sistema de detecção por ionização de chama (FID) e uma coluna capilar de fase estacionária 50 % cianopropil 50 % fenilmetilpolisiloxano, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, acoplado à unidade de avaliação catalítica por intermédio de um tubo de aço inox mantido a uma temperatura de 250 °C. O sistema de injeção utilizado foi do tipo split, contudo a amostragem da corrente de saída do reator foi realizada por uma válvula pneumática de seis vias programada para realizar aquisições a cada 20 min de reação acoplada ao cromatógrafo.

A identificação dos compostos obtidos na reação foi realizada a partir da comparação dos tempos de retenção obtidos para soluções-padrão de acroleína, acetaldeído, formaldeído, hidroxicetona (acetol), ácido acético e glicerina. O forno foi mantido a uma temperatura de 65 °C durante 2 min, em seguida elevou-se a temperatura até 200 °C a uma razão de 10 °C/min e manteve-se a mesma constante durante 2 min. Tanto o detector quanto o injetor foram mantidos a uma temperatura constante de 200°C e como gás de arraste utilizou-se o He a uma vazão de 1,2 mL/min.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização dos sólidos

4.1.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Como pode ser observado na **Tabela 4.1**, as amostras de zeólitas comerciais (ZB e ZZSM5) apresentaram uma SAR muito próxima ao fornecido na ficha de informações técnicas disponibilizadas pela fabricante dos sólidos. Por outro lado, as amostras de zeólitas mesoporosas (HZZMCT e HZBMCT) apresentaram uma grande redução da SAR, entretanto esta observação foi totalmente justificável, uma vez que estas amostras passaram por um processo de destruição parcial da estrutura para a criação dos mesoporos, desse modo, já era não só esperado, com também desejado, que parte do silício presente fosse lixiviado para o meio reacional. No que se refere à amostra de AMCC, a SAR obtida ficou muito próxima ao desejado, apresentando um erro de 17%. Neste aspecto, a diferença obtida pode estar relacionada a erros experimentais da etapa de preparação do sólido, uma vez que foi visível que parte do isopropóxido de alumínio ficou retida nas paredes da bureta durante a etapa de gotejamento.

Tabela 4.1 – Valores da razão silício/alumínio calculadas com base nos dados obtidos na análise de FRX.

	Teores encontrados		**Razão Si/Al**		
Sólido	**SiO_2 (%)**	**Al_2O_3 (%)**	**Teórico**	**Real**	**Dif. (%)**
HZZMCT	89.8	9.2	23	16	30
HZBMCT	87.7	9.3	25	16	36
ZZSM5	93.0	7.0	23	22	4
ZB	91.3	6.0	26	26	0
AMCC	95.2	4.6	30	35	17
MCBC	98.7	1.0	-	166	-

4.1.2 – Difratometria de Raios X

As primeiras análises de DRX foram empregadas para as amostras de MCM-41 (MCBNC, MCBC e AMCC). Segundo Ulf e Paulino (2002) a estrutura da MCM-41 geralmente é formada logo nos primeiros 15 min de reação, contudo para que haja a formação de um material termicamente estável são necessárias, no mínimo, 2 h de

reação. Segundo os autores, este fato pôde ser confirmado através da aquisição de difratogramas de raios X de amostras sintetizadas com 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 2 h e 20 h de tratamento, secas a 100 °C e calcinadas a 540 °C (1 °C/min.), 4 h sob atmosfera inerte e 6 h com a passagem de ar sintético, como mostra a **Figura 4.1**. Neste aspecto, um difratograma característico da estrutura da MCM-41 apresenta um padrão de difração clássico com quatro picos característicos, cujos índices de Miller são (100), (110), (200) e (210). A distância entre os centros dos poros da MCM-41 pode ser calculada a partir da Equação 3.2, e, geralmente, costuma-se utilizar o plano representado pelos índices (100) para o cálculo da distância interplanar (Equação 3.1). Em face ao exposto, os valores das distâncias interplanares ($d_{(100)}$) e dos parâmetros de rede (a_0) para os sólidos baseados na MCM-41 estão expressos na **Tabela 4.2**.

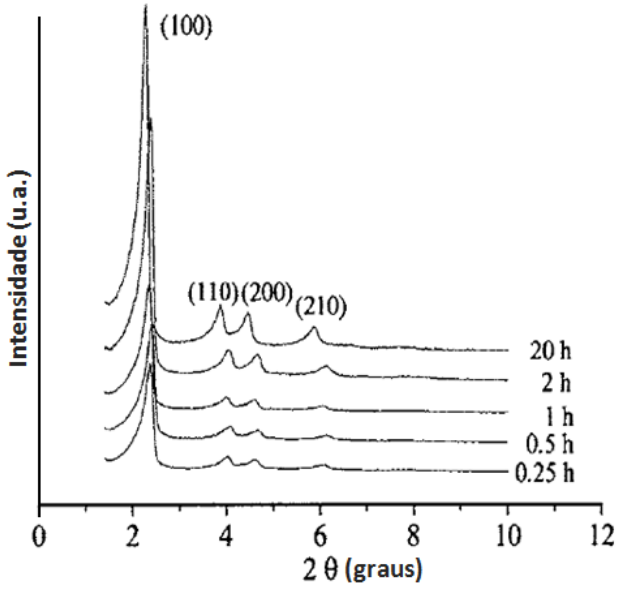


Figura 4.1 – Difratogramas de raios X das amostras de MCM-41 não calcinadas sintetizadas com diferentes tempos de reação (modificado de ULF e PAULINO, 2002).

Tabela 4.2 – Espaçamento interplanar para $d_{(100)}$ e parâmetro de rede para as amostras de zeólita e MCM-41.

Sólido	2θ (graus)	$d_{(100)}$ (Å)	a_0 (Å)
MCBNC	2.12	41.638	48.08
MCBC	2.25	39.102	45.15
AMCC	2.35	37.393	43.18

Como é possível observar no difratograma de raios X da amostra MCBNC, houve de fato a formação da estrutura da MCM-41 no sólido após as 72 h de tratamento hidrotérmico ao qual a mesma foi submetida (**Figura 4.2**). A identificação da estrutura pôde ser realizada utilizando-se como parâmetro de comparação os três principais planos de difração do sólido, representados pelos índices ❶ (100), ❷ (110) e ❸ (200).

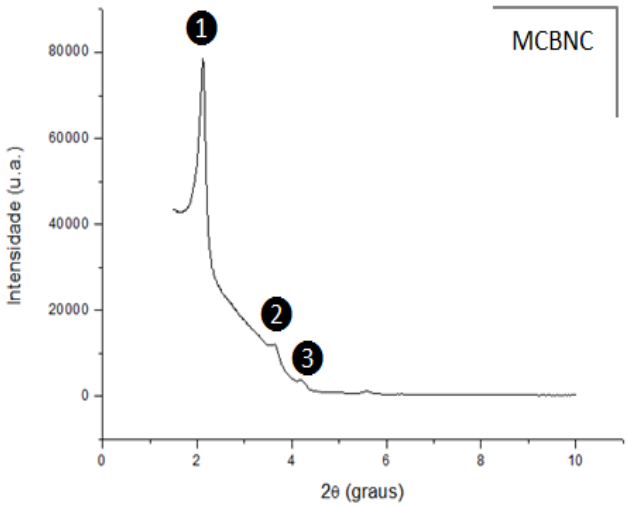


Figura 4.2 – Difratograma de raios X da amostra de MCBNC.

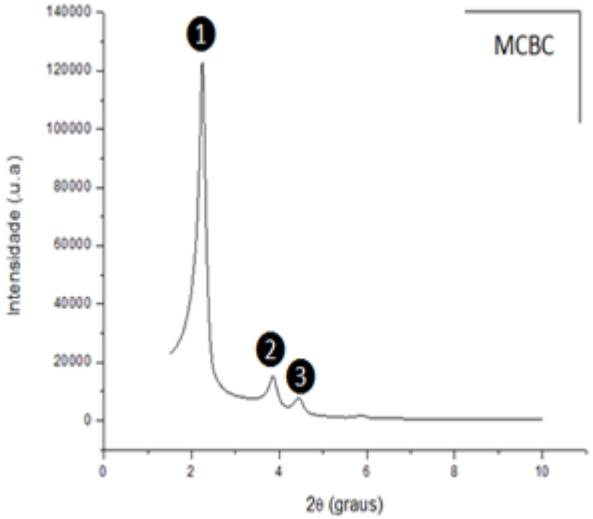


Figura 4.3 – Difratograma de raios X da amostra de MCBC.

Após o processo de calcinação, uma tendência observada para a MCM-41 é a redução nos valores do parâmetro de rede e distância interplanar, o que geralmente promove um deslocamento do pico característico ao plano (100) para valores mais

altos de 2θ. Este fato pode ser explicado devido à contração da estrutura do sólido (geralmente de 3 Å a 5 Å) promovida pela eliminação do direcionador de estrutura orgânico e consequente condensação dos grupos silanóis (FASOLO, 2006). Neste aspecto, como é possível observar na **Figura 4.3**, a etapa de calcinação que deu origem a MCBC foi de fato eficiente, não só mantendo a integridade estrutural da MCM-41 gerada no tratamento hidrotérmico, como também eliminando o direcionador de estrutura e aumentando a cristalinidade do sólido. Este fato pôde ser corroborado através da comparação dos valores de $d_{(100)}$ e a_0 presentes na Tabela 4.2, onde é possível identificar uma contração da estrutura do material após a calcinação. Por outro lado, é importante salientar que, no caso da MCM-41, uma redução ou aumento da intensidade dos picos após a calcinação não reflete necessariamente uma variação na regularidade do canal, mas correlaciona-se diretamente com a diferença de densidade de elétrons entre a parede e os poros da MCM-41.

No que se refere à síntese da AMCC, esta pôde ser comprovada através da análise da **Figura 4.4**. Como é possível observar no difratograma de raios X, apesar de ter reduzido a intensidade do sinal e afetado a resolução dos picos, devido a uma redução no grau de ordenamento do sólido (comprovada a partir da comparação dos valores de 2θ, $d_{(100)}$ e a_0), a substituição isomórfica de Si por Al com uma SAR de 35 não destruiu a estrutura da MCM-41.

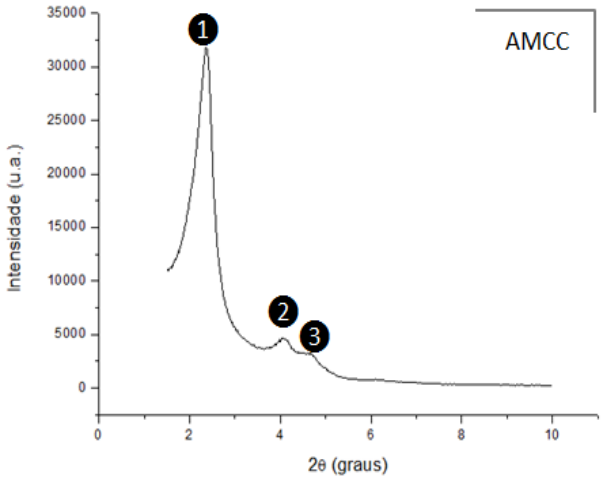


Figura 4.4 – Difratograma de raios X da amostra de AMCC.

No que se refere às amostras de zeólita, a aquisição dos dados de DRX eram de fato fundamentais para verificar se obteve-se êxito na dessilicação dos sólidos, uma vez que o tratamento alcalino do material poderia ter destruído a estrutura cristalina do mesmo, como evidenciado por Tang e colaboradores (2010). Neste aspecto, como é possível observar nas **Figuras 4.5a e 4.6a**, os difratogramas das amostras de ZZSM5 e ZB (zeólitas comerciais) mostraram-se concordantes com os dados literários, e ambos os sólidos exibiram os planos de difração característicos de suas respectivas estruturas zeolíticas. Além disso, a partir da análise das **Figuras 4.5b** e **4.6b**, é possível concluir que o tratamento alcalino das zeólitas comerciais não destruiu a estrutura cristalina dos sólidos, uma vez que os difratogramas das amostras HZZCMT e HZBMCT mantiveram-se idênticos aos obtidos para seus análogos comerciais, permanecendo os valores de 2θ constantes. Por outro lado, houve um a redução sutil da intensidade e resolução dos picos da amostra de HZBMCT, sugerindo uma queda no grau de ordenamento do material. Para a ZZSM5 foram usados três picos característicos para a comparação ❶ (501), ❷ (151) e ❸ (303), e para a ZB foram usados quatro picos ❹ (101), ❺ (116), ❻ (304) e ❼ (322).

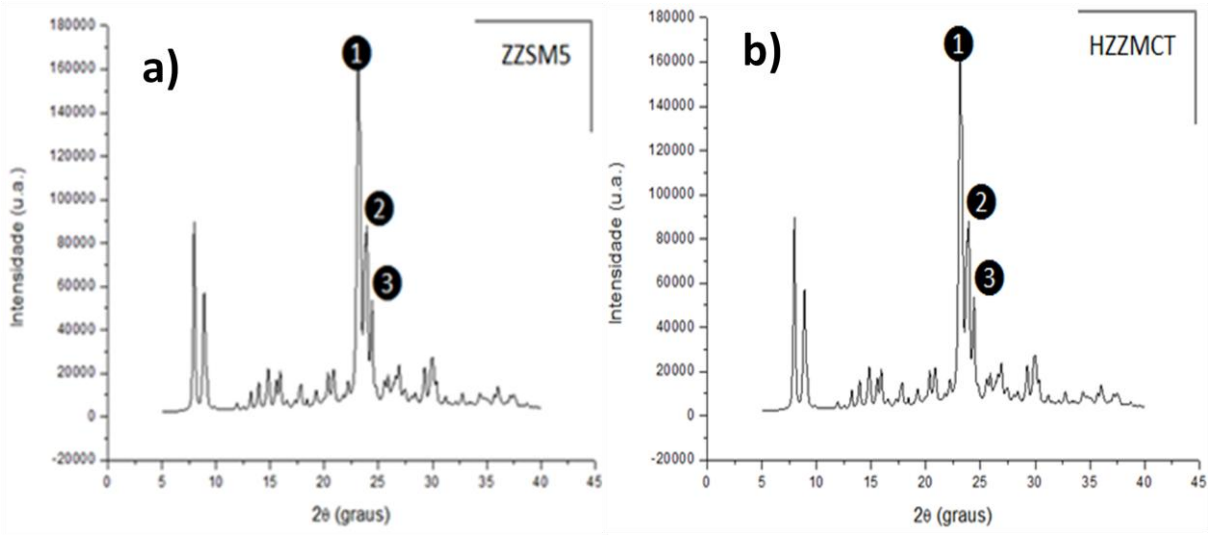


Figura 4.5 – Difratograma de raios X das amostras de **a)** ZZSM5 e **b)** HZZMCT.

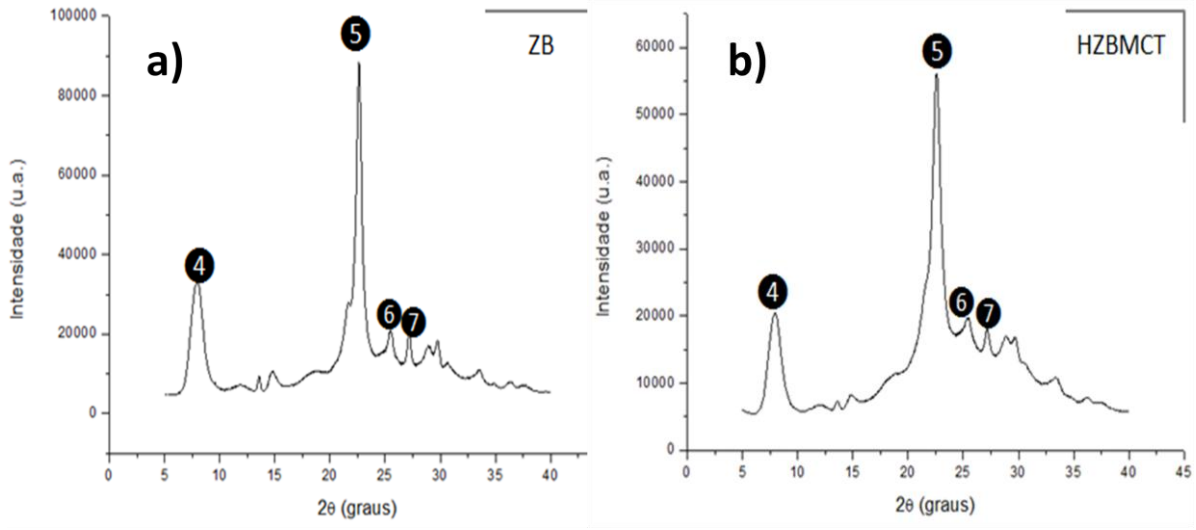


Figura 4.6 – Difratograma de raios X das amostras de **a)** ZB e **b)** HZBMCT.

4.1.3 – Análise textural

Além de fornecer informações sobre a área específica, volume e diâmetro médios de poros, a aplicação da técnica de fisissorção de N_2 teve como principal objetivo no estudo, permitir a comparação dos valores de área específica das zeólitas comerciais antes e após o processo de dessilicação. Neste aspecto, como pode ser observado na **Tabela 4.3**, houve um aumento da área específica, volume e diâmetro médios de poros tanto para a HZZMCT quanto para a HZBMCT quando comparadas a seus análogos comerciais. Diante do exposto, o resultado obtido se mostrou uma forte evidência de sucesso na tentativa mesoporização do sólido através do tratamento com NaOH. Além disso, dentre os sólidos analisados, aquele que apresentou a maior área específica foi a AMCC, sendo ainda desprezivelmente maior que a MCBC.

Tabela 4.3 – Valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos a partir da fisissorção de N_2.

Sólido	Área BET (m^2/gcat)	Volume médio de poros (m^3/gcat)	Diâmetro médio de poros (Å)
HZZMCT	384.2	0.34	35.5
HZBMCT	612.7	0.68	44.5
ZZSM5	253.2	0.14	23.7
ZB	546.5	0.56	41.0
AMCC	795.4	0.72	31.1
MCBC	786.5	0.77	30.9

No que se refere ao perfil das isotermas de adsorção/dessorção das amostras de ZB e ZZSM5, obteve-se um tipo incomum de isoterma para este tipo de material, geralmente associada ao tipo III (**Figuras 4.7** e **4.8**) característico de materiais não porosos ou macroporosos, onde a interação com o gás é fraca, promovendo a formação de multicamadas do gás, uma vez que a molécula de N_2 tende a interagir com ela mesma em detrimento do material. Diante do exposto, replicatas realizadas em equipamentos e condições diferentes foram obtidas, mas o perfil das isotermas se manteve o mesmo para ambos os sólidos.

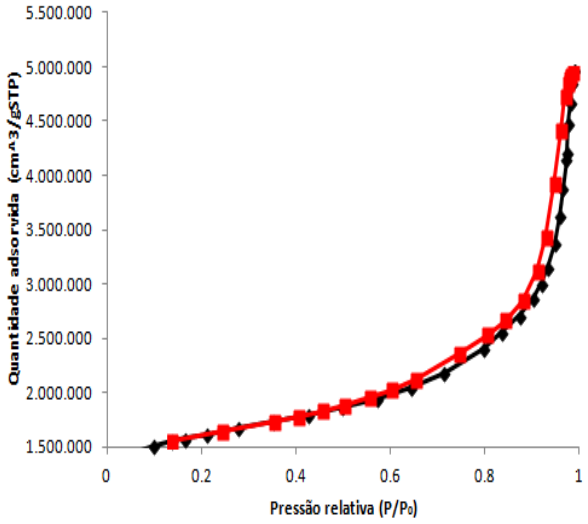


Figura 4.7 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da ZB.

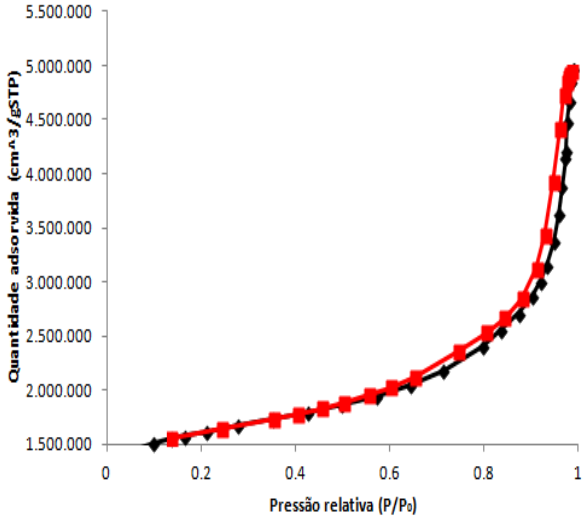


Figura 4.8 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da ZZSM5.

Por outro lado, para as amostras HZBMCT e HZZMCT foi possível observar a mudança no perfil das isotermas quando comparadas a seus análogos comerciais.

Em ambos os casos foi exibido um padrão tipo IV com histerese do tipo H4, característica de sólidos com estruturas mesoporosas não muito bem definidas (**Figuras 4.9** e **4.10)** (AMGARTEN, 2006). Perfis semelhantes aos das zeólitas mesoporosas também foram encontrados para as amostras MCBC e AMCC, como mostras as **Figuras 4.11** e **4.12**.

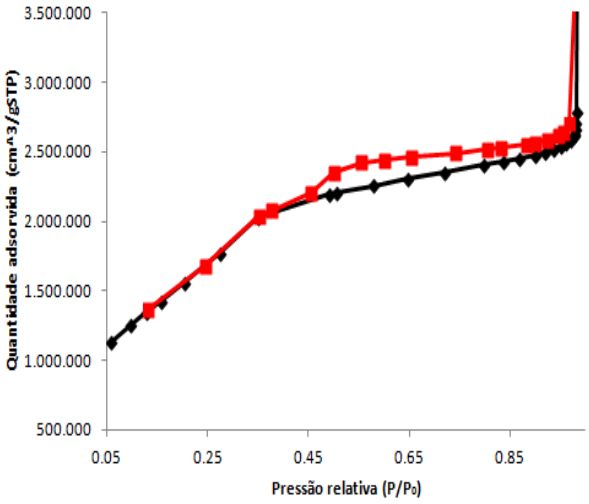


Figura 4.9 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da HZBMCT.

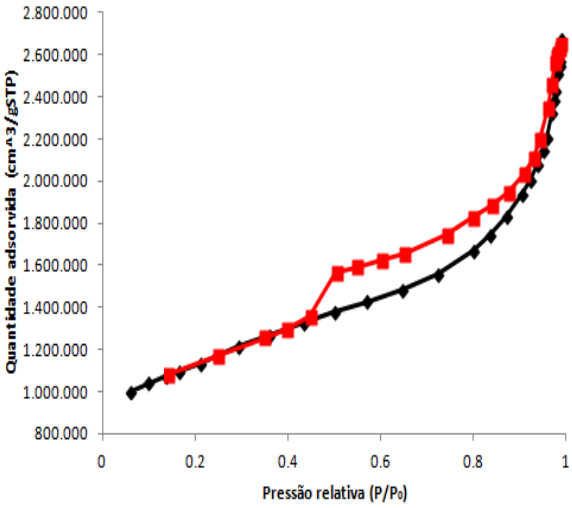


Figura 4.10 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da HZZMCT.

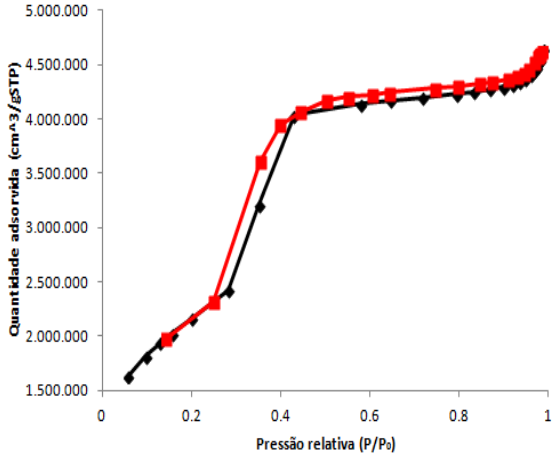


Figura 4.11 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da MCBC.

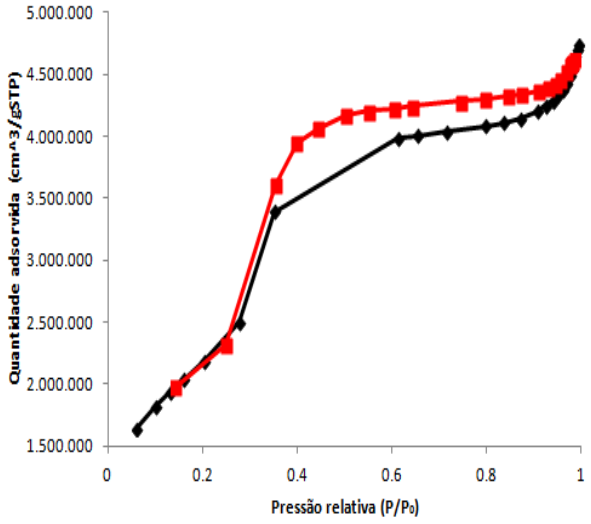


Figura 4.12 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da AMCC.

4.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

A partir dos espectros de ^{27}Al RMN foi possível identificar dois sinais de ressonância distintos para os sólidos empregados no estudo, que puderam ser atribuídos à duas coordenações diferentes do alumínio nos sólidos. Neste aspecto, o pico em 54 ppm foi relacionado às espécies Al^{IV}, que são aquelas de coordenação tetraédrica que fazem parte da rede do sólido e são responsáveis pela geração dos sítios ácidos de Brönsted. Por outro lado, o pico em 0 ppm foi relacionado às espécies Al^{VI} de hexacoordenados fora da rede dos sólidos, geralmente associados à geração dos sítios ácidos de Lewis.

Como mostra a **Figura 4.13**, para a MCBC não foram identificadas quantidades significativas de alumínio na amostra, uma vez que o sinal referente às duas formas do alumínio acabou se confundindo com o ruído e ficando muito abaixo do limite de quantificação do método.

No que se refere à amostra AMCC, foi possível identificar e quantificar as duas formas de alumínio presentes no sólido (**Figura 4.14**). Neste aspecto, a abundância do Al^{IV} na amostra foi de 71,77 %, enquanto que a quantidade de espécies Al^{VI} foi de 28,23 %. Este resultado evidenciou o sucesso na substituição isomórfica de Si por Al, uma vez que o objetivo era introduzir o máximo possível de Al na estrutura da MCM-41 sem destruir o sólido.

No que se refere às amostras de zeólita beta, também foi possível perceber e identificar as duas espécies de alumínio nos sólidos. Para a amostra ZB foi obtido um total de 68,98 % de espécies Al^{IV} e aproximadamente 30% de espécies Al^{VI}, por outro lado, para a amostra HZBMCT obteve-se 81,29% de espécies Al^{IV} e 18,71% de espécies Al^{VI} (**Figuras 4.15 e 4.16**). Esta diferença entre as duas amostras é justificável, uma vez que as espécies de alumínio extra-rede ficam mais expostas e suscetíveis ao ataque alcalino.

Por fim, também foram obtidos os espectros de ^{27}Al RMN para as amostras da zeólita H-ZSM-5. Para a amostra ZZSM5 foi obtido um total de 80,03 % de espécies Al^{IV} e aproximadamente 19,97% de espécies Al^{VI}, por outro lado, para a amostra HZZMCT obteve-se 80,84% de espécies Al^{IV} e 19,17% de espécies Al^{VI} (**Figuras 4.17 e 4.18**). Apesar de passar pelo processo de dessilicação que deu origem à amostra HZBMCT, a HZZMCT não foi afetada pelo tratamento alcalino, desse modo não houve diferença significativa entre os espectros de ^{27}Al RMN das amostras ZZSM5 e HZZMCT

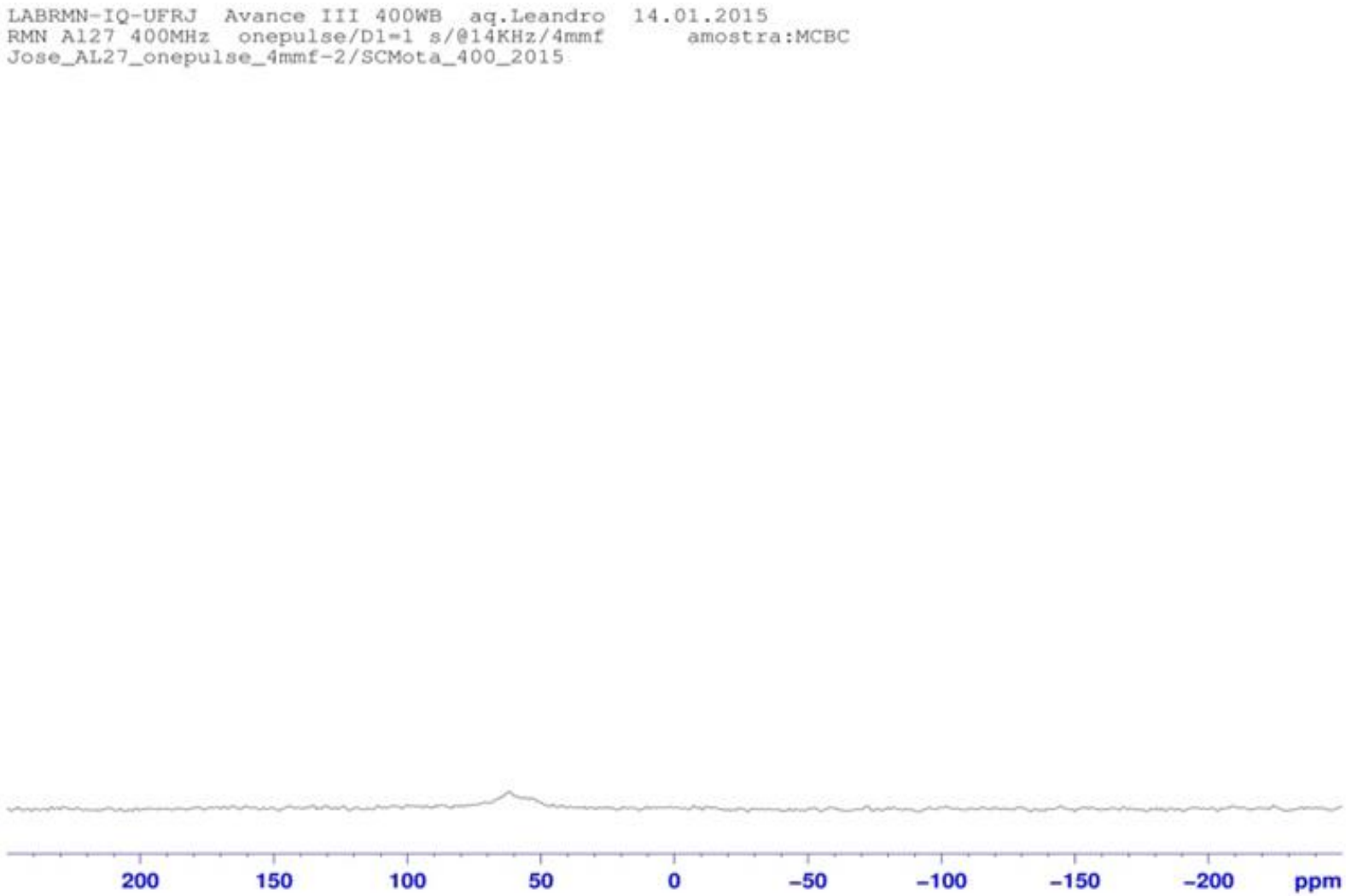


Figura 4.13 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra MCBC.

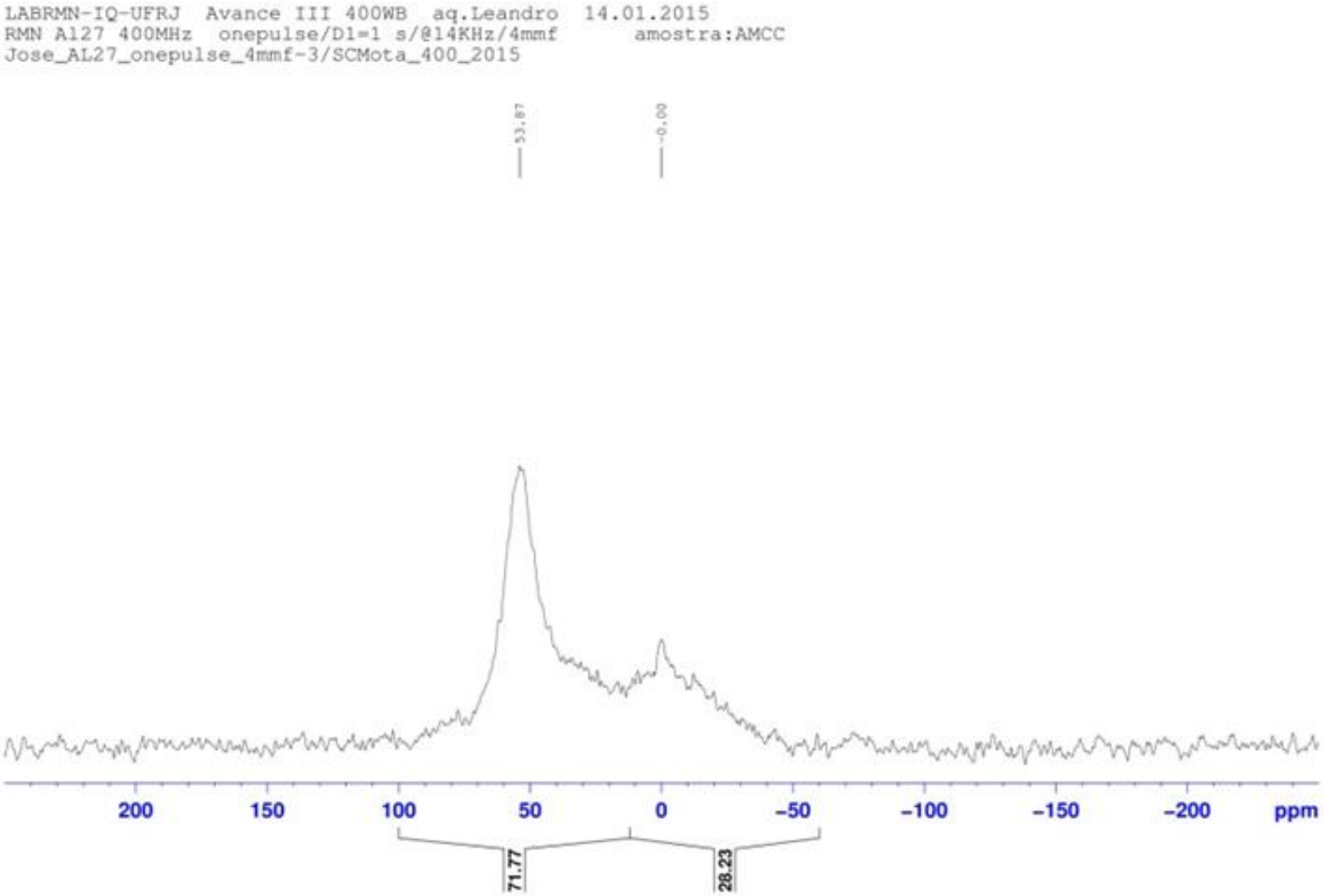


Figura 4.14 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra AMCC.

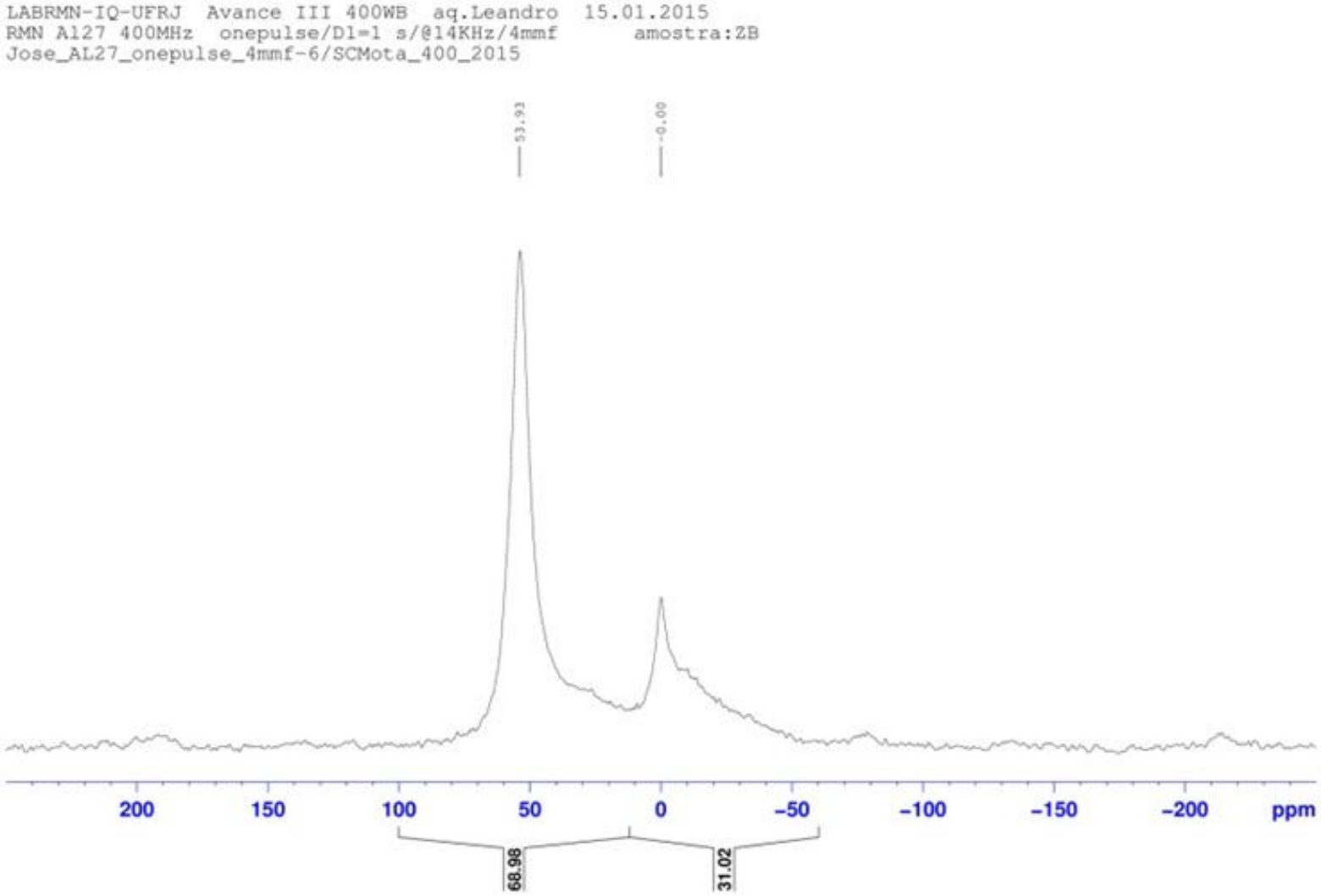


Figura 4.15 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra ZB.

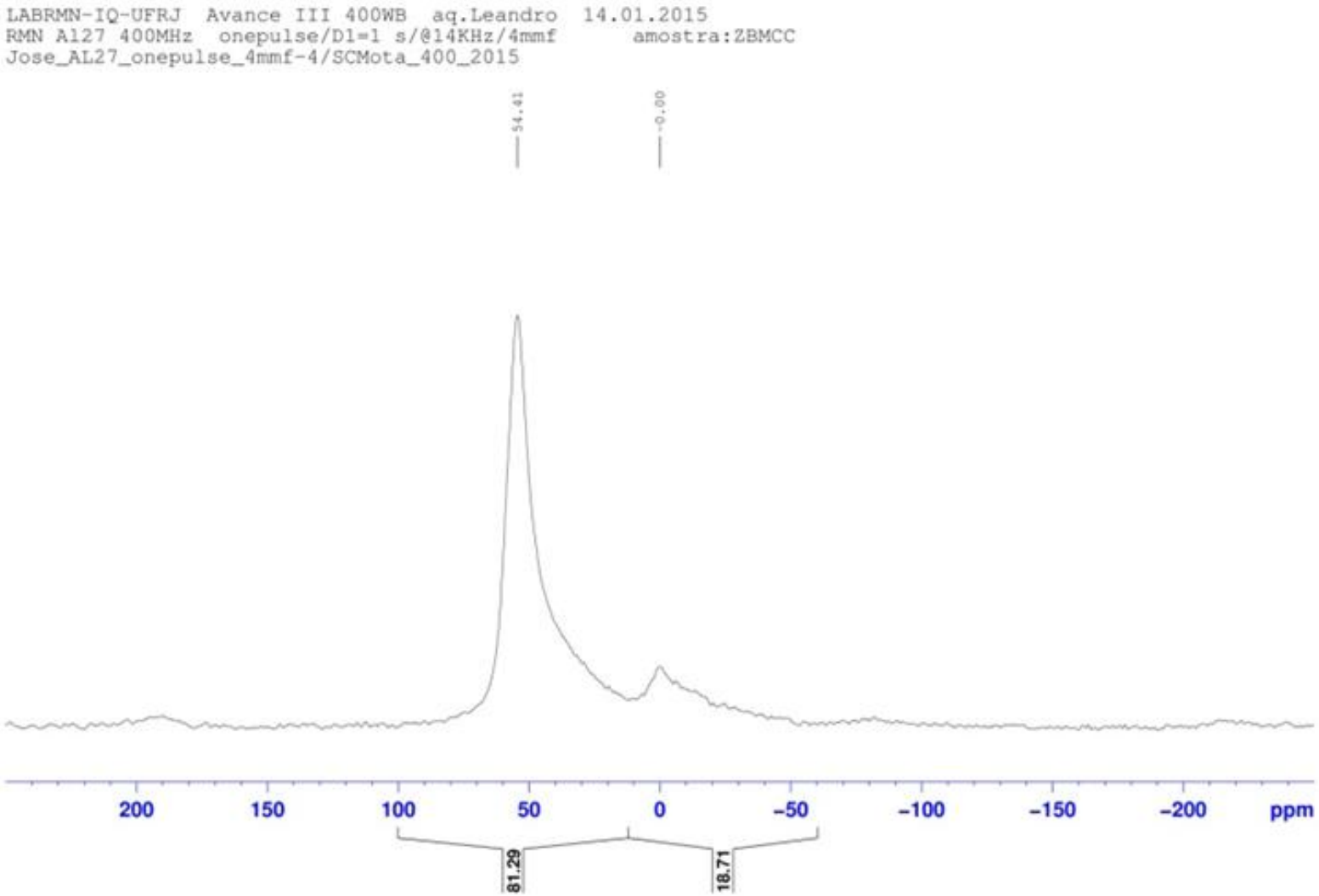


Figura 4.16 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra HZBMCT.

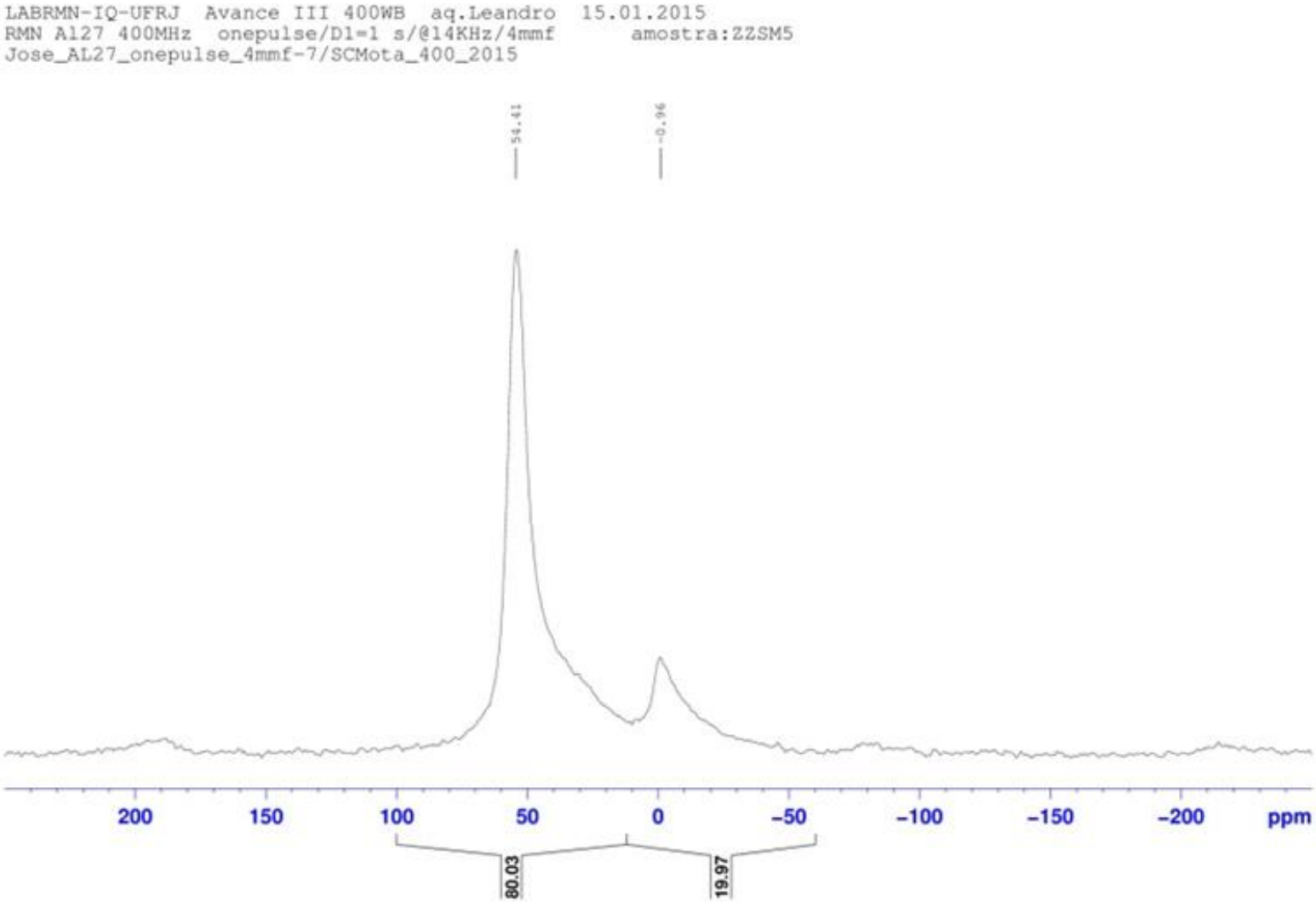


Figura 4.17 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra ZZSM5.

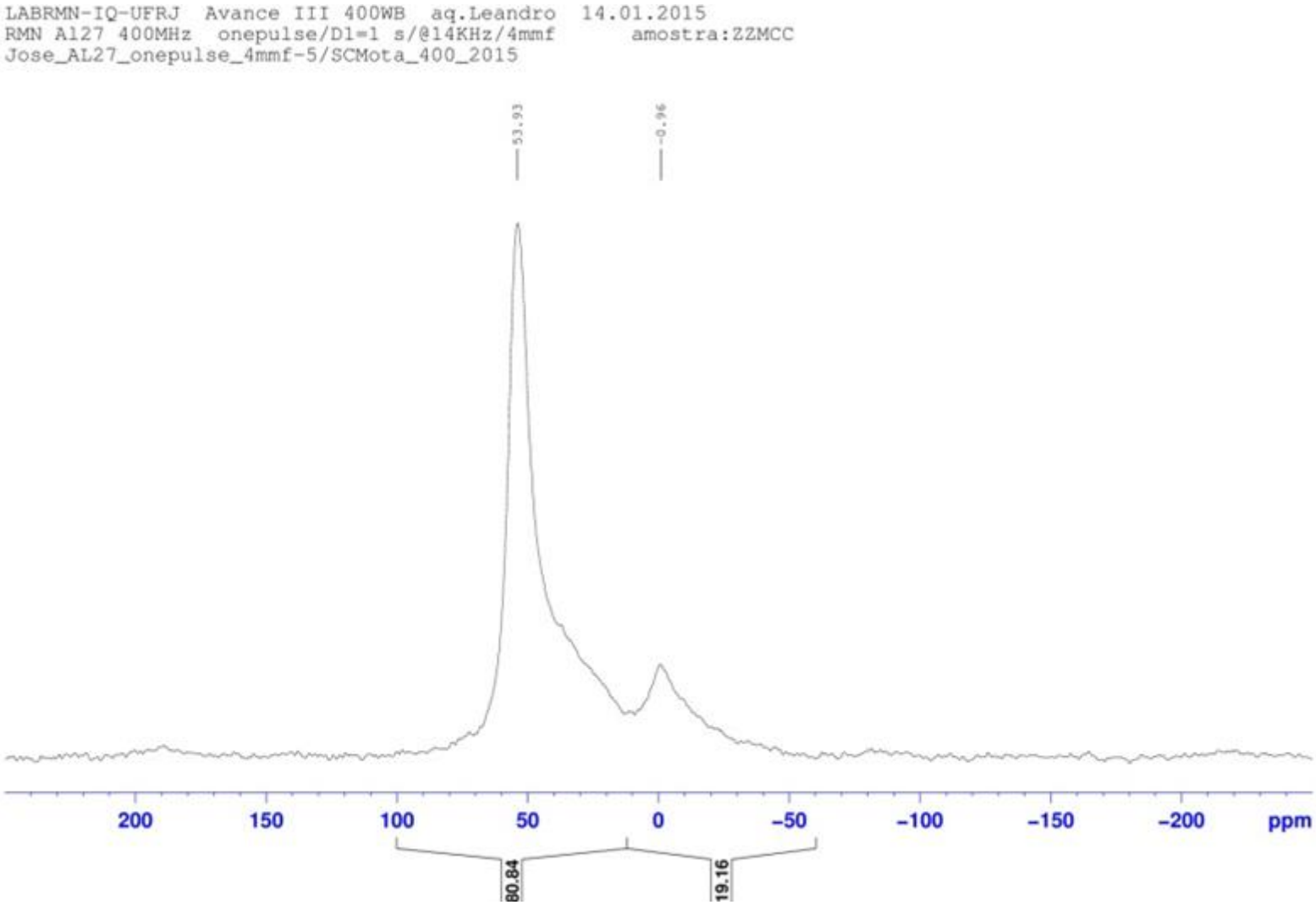


Figura 4.18 – Espectro de ^{27}Al RMN da amostra HZZMCT.

4.2 – Avaliação catalítica

Como mencionado no capítulo 3, todos os sólidos sintetizados e caracterizados neste estudo foram avaliados frente à reação de desidratação do glicerol em fase gasosa nas mesmas condições reacionais. Neste aspecto, o primeiro sólido estudado foi a HZZMCT. Como é possível observar na **Figuras 4.19** e **4.20**, respectivamente, a HZZMCT foi significativamente ativa e seletiva na desidratação do glicerol, sendo responsável por converter aproximadamente 100% do glicerol e garantir uma seletividade à acroleína acima de 70% durante praticamente todo o período avaliado. Somente após 2h de reação é possível perceber uma sutil queda em ambos os parâmetros monitorados, entretanto é notória a tendência de recuperação dos valores ao término da reação.

Desse modo, não há evidências concretas que permitam inferir sobre uma desativação do sólido dentro do período avaliado, contudo foi possível observar a formação de certa quantidade de coque no leito catalítico após o término da reação.

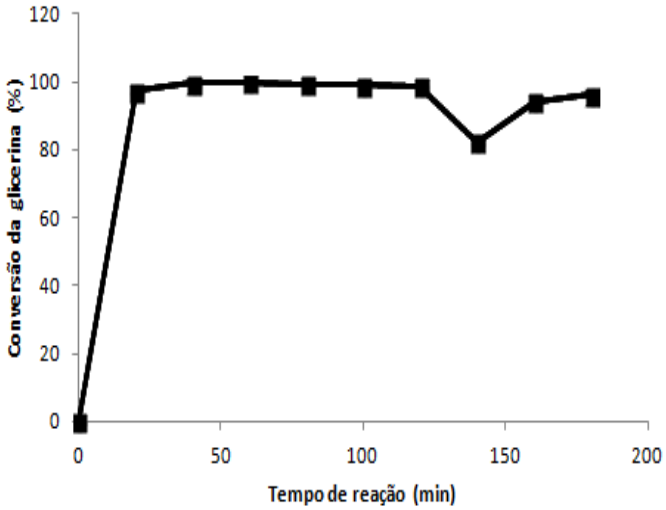


Figura 4.19 – Conversão do glicerol no emprego da HZZMCT como catalisado.

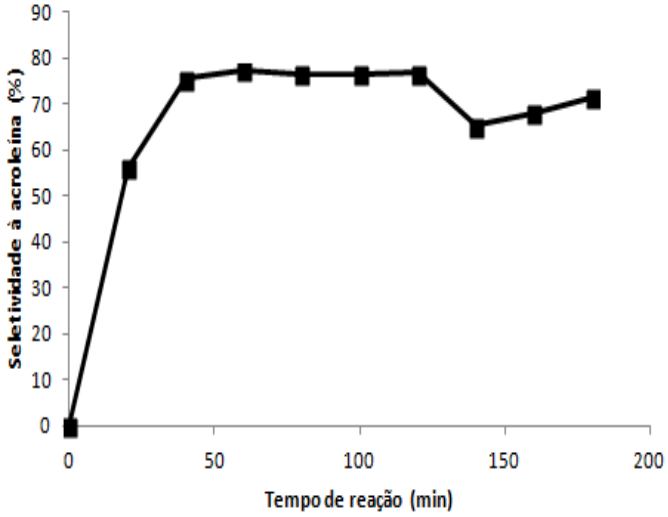


Figura 4.20 – Seletividade à acroleína no emprego da HZZMCT como catalisador.

Por outro lado, como é possível observar nas **Figuras 4.21** e **4.22**, respectivamente, a amostra ZZSM5 mostrou-se altamente instável ao longo de toda a reação. Apesar da conversão do glicerol se manter acima de 70 % durante um período aproximado de 2,5 h de reação, a seletividade à acroleína apresentou um perfil totalmente irregular desde o começo da aquisição dos dados. Apesar de confuso, este dado já era esperado, uma vez que como citado por Kim e colaboradores (2011), nas primeiras horas de reação há uma tendência de entupimento dos microporos da ZZSM5 através da formação de coque, o que possivelmente, neste caso, provocou a desativação do catalisador, pois como é possível observar na **Figura 4.21**, há uma grande queda na conversão do glicerol no último ponto da curva.

Diante do exposto, é possível afirmar que a mesoporização da zeólita ZSM-5 possibilitou uma melhor transferência de massa dentro da zeólita, o que atribuiu uma maior estabilidade à HZZMCT.

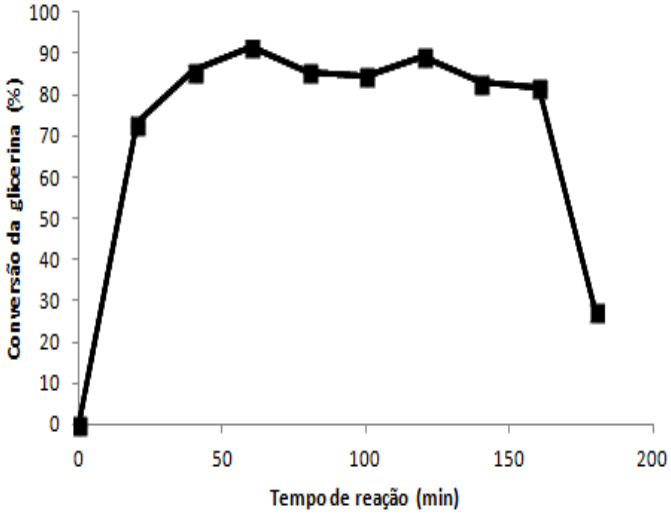


Figura 4.21 – Conversão do glicerol no emprego da ZZSM5 como catalisador.

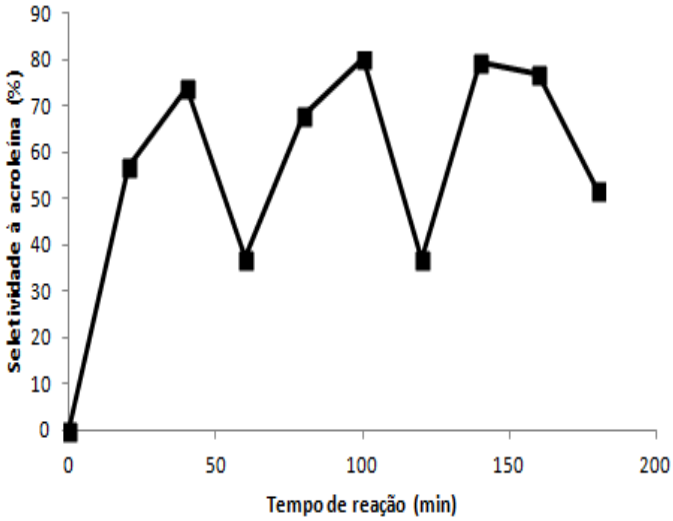


Figura 4.22 – Seletividade à acroleína no emprego da ZZSM5 como catalisador.

O terceiro sólido a ser avaliado foi a HZBMCT. Neste aspecto, como é possível observar nas **Figuras 4.23** e **4.24**, respectivamente, a conversão do glicerol foi significativamente alta, obtendo-se valores de aproximadamente 100% ao longo de todo o período avaliado. Por outro lado, a seletividade à acroleína foi instável, obtendo-se um máximo de 63,6% durante as aquisições com 100 min e 120 min, mas caindo bruscamente para 20,5% após 3 h de reação. O resultado inicialmente mostrou-se confuso, uma vez que, como mostrou o espectro de ^{27}Al RMN para a amostra HZBMCT (Figura 4.18), houve uma redução significativa das espécies de alumínio extra-rede quando comparado à ZB, desse modo, era de se esperar que

uma maior concentração de espécies Al^{IV} possibilitassem uma maior seletividade à acroleína. Contudo, como citado no capítulo 2 sessão 2.3.5.3.1.2, foi obtido no trabalho realizado por Kim e colaboradores (2011) um comportamento semelhante, uma vez que a 340 °C a zeólita beta (SAR de 25) foi a mais ativa na conversão do glicerol (95.2 %), mas apresentou uma seletividade máxima de apenas 44.7 %. Vale ressaltar, que após 3h de reação com a HZBMCT, obteve-se uma seletividade de 76,6 % à acetaldeído (**Figura 4.34**).

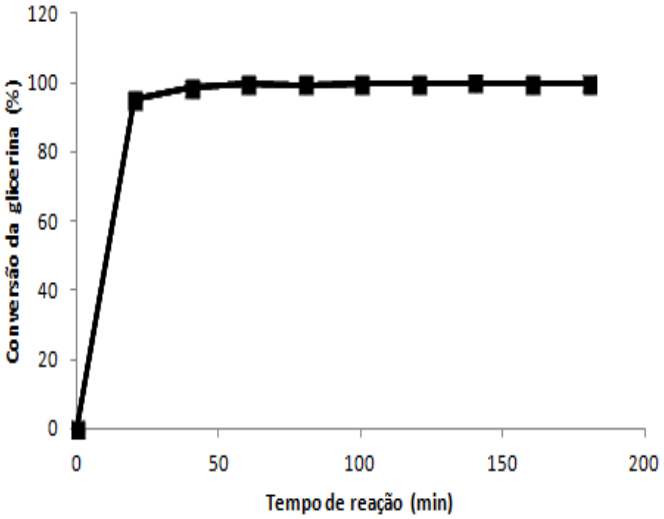


Figura 4.23 – Conversão do glicerol no emprego da HZBMCT como catalisador.

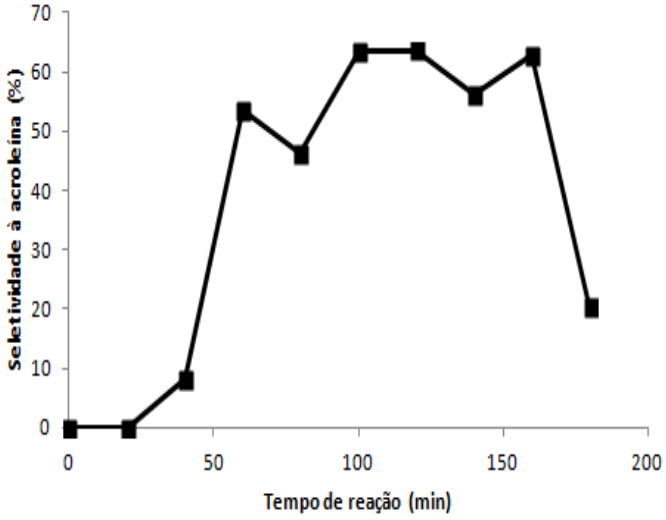


Figura 4.24 – Seletividade à acroleína no emprego da HZBMCT como catalisador.

Como pode ser observado nas **Figuras 4.25** e **4.26**, respectivamente, na avaliação catalítica da ZB obteve-se um máximo de conversão do glicerol de 82,7% e uma seletividade máxima de 78,3 %, entretanto, foi evidente a constatação de instabilidade do sólido ao longo de toda a reação.

Como mostra a **Figura 4.27**, foi possível perceber que, depois da acroleína, o produto de maior seletividade foi o acetaldeído (composto formado geralmente na decomposição térmica do 3-hidroxipropanal) obtendo-se uma seletividade máxima de 100% com 40 min de reação.

Diante do exposto, é possível observar que a mesoporização da HZBMCT permitiu uma maior atividade do sólido quando comparado à ZB, contudo, assim como observado por Kim e colaboradores (2011), apesar de ser a mais ativa na desidratação do glicerol a zeólita beta não é proporcionalmente seletiva à formação da acroleína.

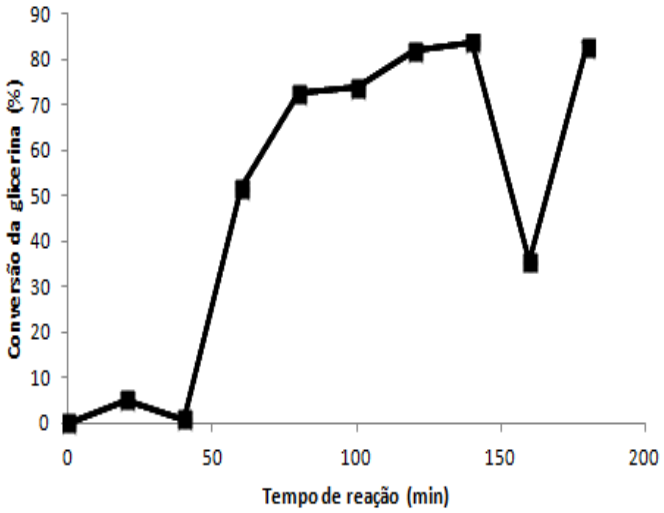


Figura 4.25 – Conversão do glicerol no emprego da ZB como catalisador.

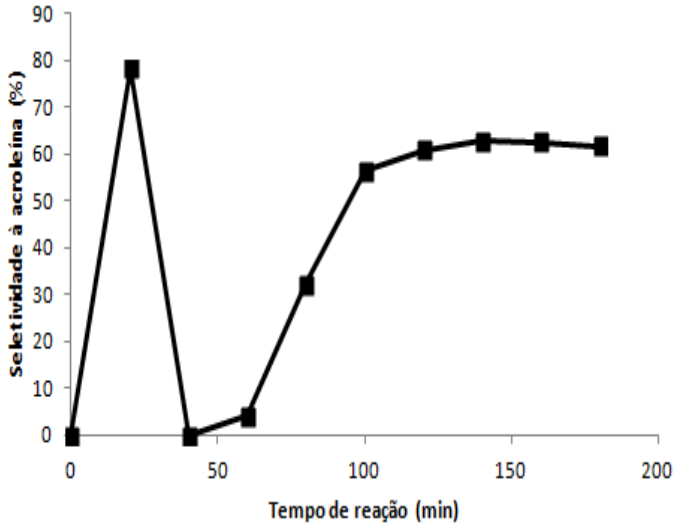


Figura 4.26 – Seletividade à acroleína no emprego da ZB como catalisador.

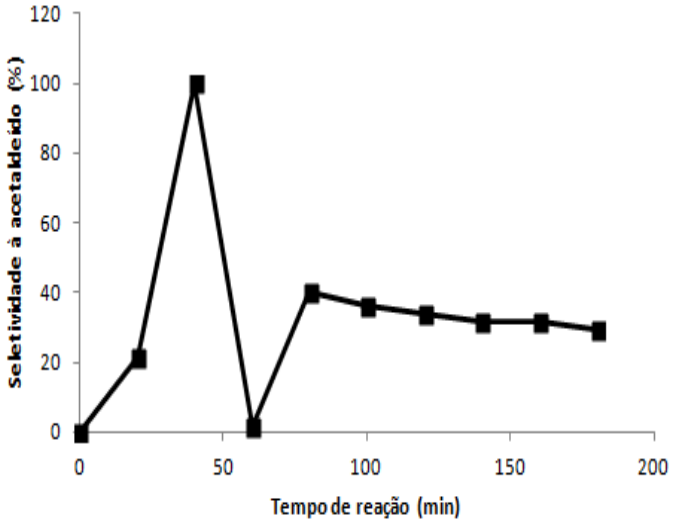


Figura 4.27 – Seletividade à acetaldeído no emprego da ZB como catalisador.

O quinto sólido a ser avaliado no estudo foi a MCBC. Como pode ser observado nas **Figuras 4.28** e **4.29**, respectivamente, foi obtido um máximo de conversão do glicerol de 94,1 %, e um máximo de 63,8 % de seletividade à acroleína, ambas com 40 min de reação. Um fato interessante foi que apesar da tendência de queda na conversão do glicerol identificada no sólido, a seletividade à acroleína se manteve constante (~60%) ao longo de todo o período avaliado. Contudo, este fato já era esperado, uma vez que, como descrito por Moreno e Rajagopal (2009), este tipo de material apresenta em sua composição grupos silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Brönsted fracos, desse modo

era de fato plausível a conversão do glicerol, bem como considerável seletividade à acroleína.

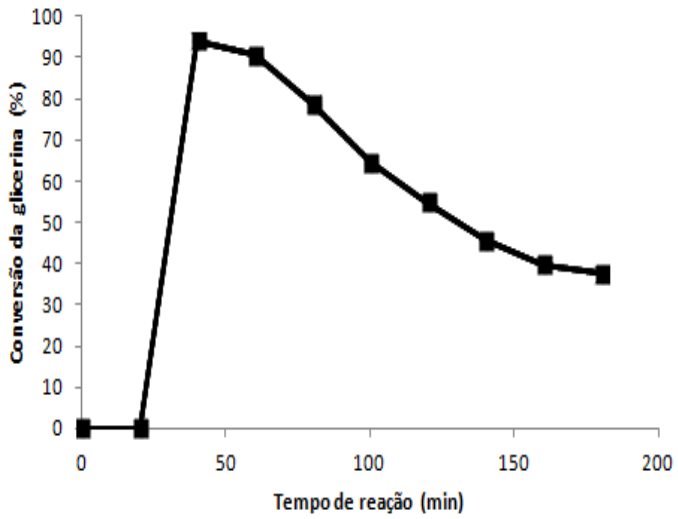


Figura 4.28 – Conversão do glicerol no emprego da MCBC como catalisador.

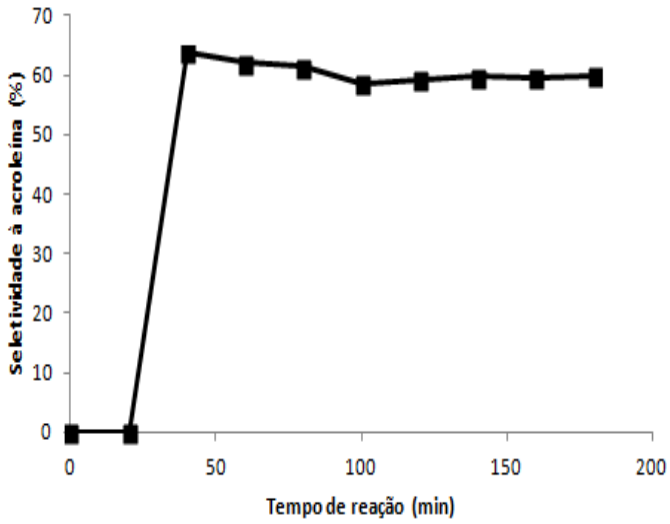


Figura 4.29 – Seletividade à acroleína no emprego da MCBC como catalisador.

O último sólido a ser avaliado no estudo foi a AMCC. Como pode ser observado nas **Figuras 4.30** e **4.31**, respectivamente, obteve-se aproximadamente 100 % de conversão durante quase todo o período avaliado após 40 min de reação. No que se refere à seletividade à acroleína, esta se manteve constantemente próxima a 60 % durante todo o período avaliado após 1 h de reação. Apesar de não ter fornecido os maiores valores de seletividade quando comparada, por exemplo, à HZZMCT, a AMCC foi extremamente ativa e seletiva à acroleína. Este fato foi evidenciado no teste de desativação ao qual o catalisador foi submetido, e teve uma

duração máxima de 10 h. Como é possível observar nas **Figuras 4.32** e **4.33**, respectivamente, a AMCC apresentou um excelente desempenho catalítico na reação de desidratação do glicerol, mantendo uma conversão de aproximadamente 100% durante todo o período avaliado.

No que se refere à seletividade à acroleína, esta se manteve acima de 60 % durante praticamente toda a reação. Apesar de uma pequena queda em 500 min e 520 min, não foi possível identificar nenhuma tendência de desativação do catalisador.

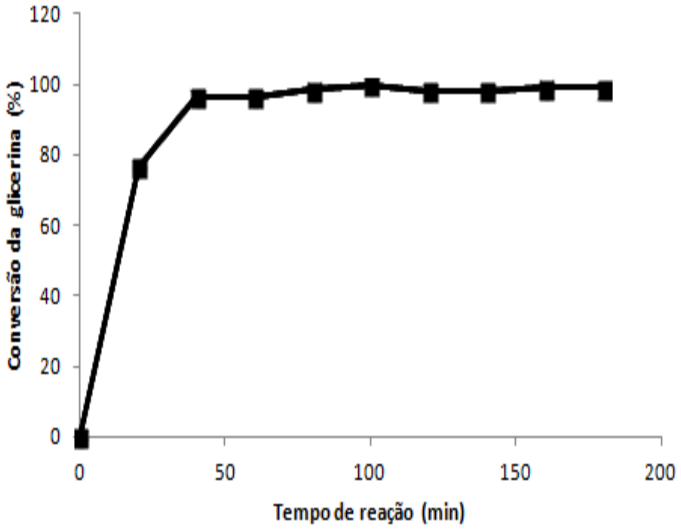


Figura 4.30 – Conversão do glicerol no emprego da AMCC como catalisador.

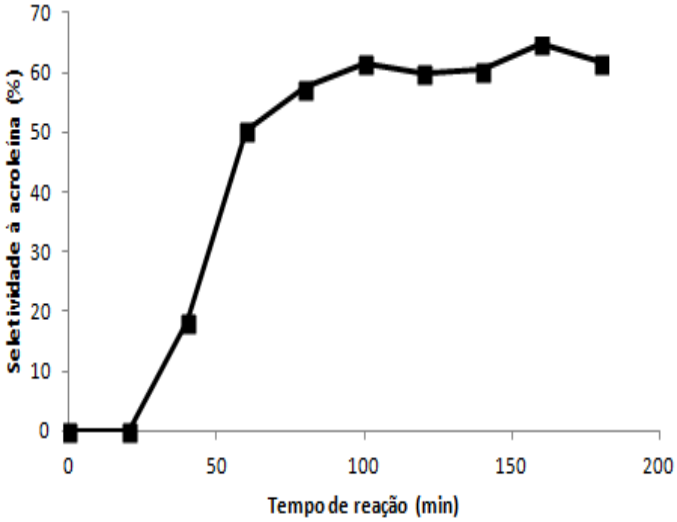


Figura 4.31 – Seletividade à acroleína no emprego da AMCC como catalisador.

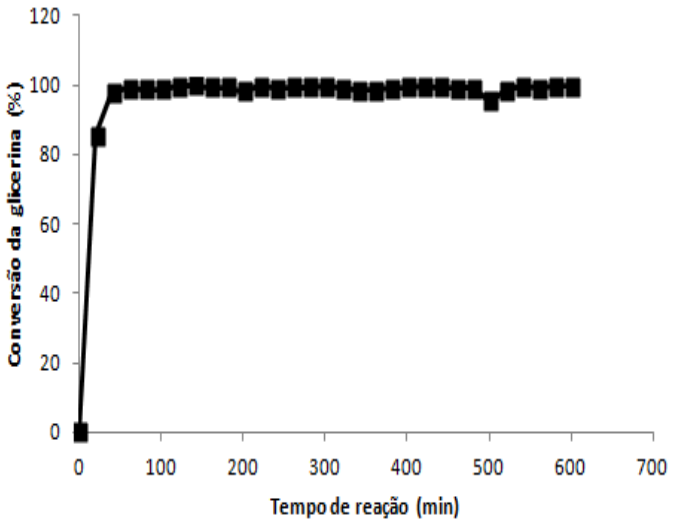


Figura 4.32 – Conversão do glicerol no emprego da AMCC como catalisador após 10 h de reação.

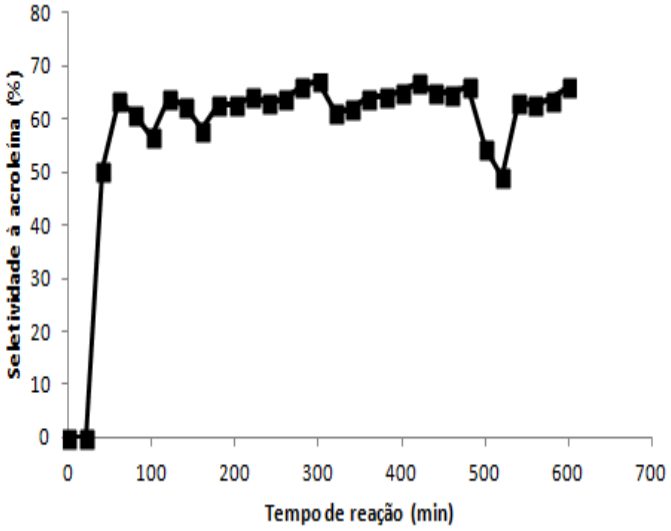


Figura 4.33 – Seletividade à acroleína no emprego da AMCC como catalisador após 10 h de reação.

Uma comparação geral da seletividade e conversão dos sólidos após 3 h de reação pode ser feita a partir das **Figuras 4.34 e 4.35**. Como é possível observar na Figura 4.35 de fato o sólido que forneceu a maior gama de produtos foi a ZB, o que corrobora com o perfil de alta atividade e baixa seletividade identificado pela maioria dos trabalhos envolvendo zeólitas na desidratação em fase gasosa do glicerol. A mais baixa seletividade à acroleína foi fornecida pela HZBMCT (76,6 % de seletividade à acetaldeído). Dentro do período de 3 h de reação as seletividades da AMCC e da MCBC foram comparativamente iguais, contudo houve uma maior

formação de hidroxicetona por parte da MCBC, além da visível queda na conversão do glicerol. Sem dúvida, o sólido que forneceu a maior seletividade à acroleína, dentro de 3 h de reação foi a HZZMCT, sendo o valor de seletividade à acroleína e a conversão do glicerol após três horas de reação iguais a 71,5 % e 96,2 %, respectivamente.

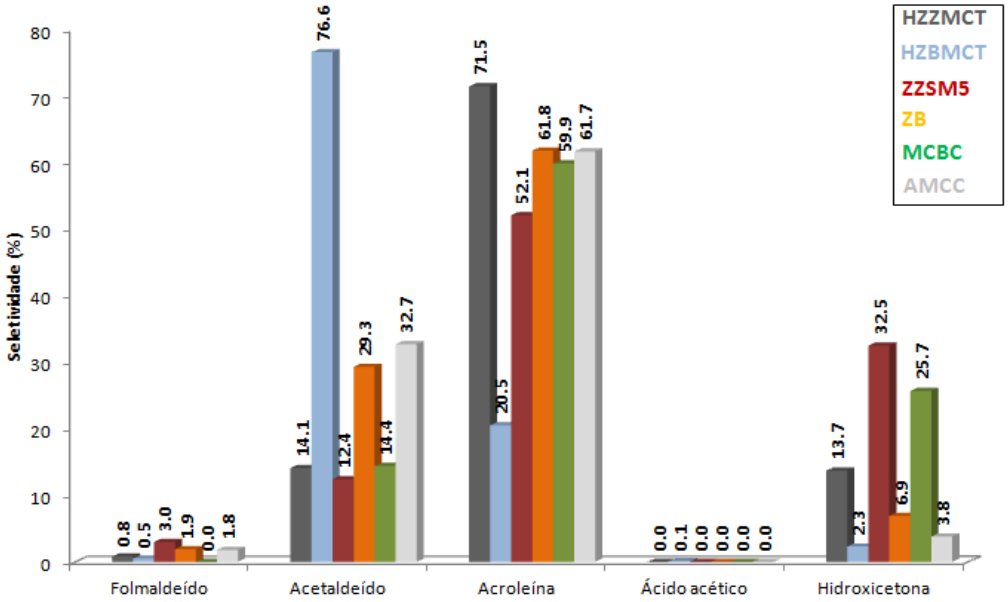


Figura 4.34 – Comparação da seletividade dos sólidos após 3h de reação às mesmas condições reacionais.

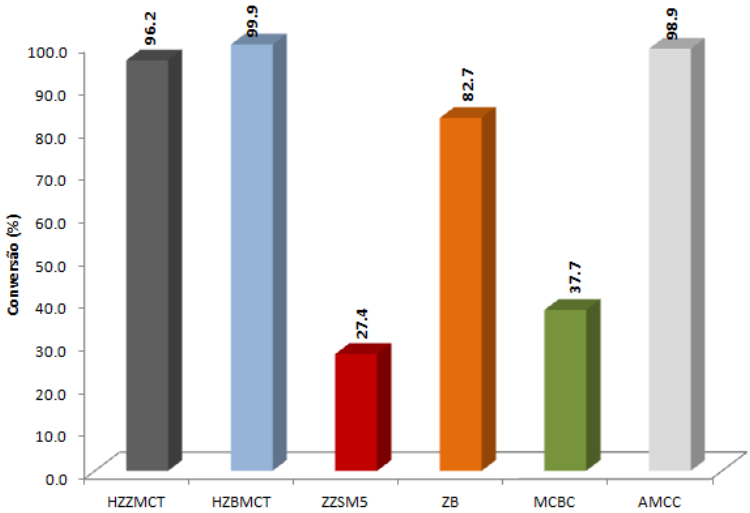


Figura 4.35 – Comparação da conversão dos sólidos após 3h de reação às mesmas condições reacionais.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 - Conclusões

As análises de FRX permitiram concluir que de fato houve perda de silício por parte das zeólitas mesoporizadas, uma vez que em ambos os materiais houve redução da SAR quando se comparou a HZZMCT e a HZBMCT a seus análogos comerciais (ZZSM5 e ZB, respectivamente). Além disso, foi possível constatar que de fato obteve-se uma SAR próxima ao desejado para a AMCC (35). No que se refere às análises de DRX, foi possível perceber que de fato há a formação da estrutura da MCM-41 logo após o tratamento hidrotérmico. Além disso, foi possível afirmar que a etapa de calcinação não destruiu a amostra, por outro lado, definiu a estrutura do sólido, como já era esperado. A análise de DRX da AMCC permitiu a comprovação de que a substituição isomórfica de Si por Al na estrutura da MCM-41 não destruiu o material.

As análises de área específica, volume e diâmetro médio de poros permitiu comprovar a eficiência na mesoporização das zeólitas, uma vez que houve um aumento geral nos valores dos parâmetros citados para a HZZMCT e a HZBMCT, quando comparadas à seus análogos comerciais (ZZSM5 e ZB, respectivamente). Além disso, foi possível perceber através das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 que o tanto as espécies mesoporizadas quanto a MCBC e a AMCC apresentaram um perfil de sólidos mesoporosos. Contudo, foi obtido um perfil atípico para as zeólitas comerciais.

No que se refere a análise de ^{27}Al RMN, foi possível identificar a presença de duas espécies distintas, características de aluminosilicatos (Al^{IV} e Al^{VI}). Neste aspecto, a espécies Al^{IV}, de coordenação tetraédrica responsável pela formação dos sítios ácidos de Brönsted foi a mais abundante em todos os sólidos analisados, exceto na amostra MCBC, que como era desejado, não apresentou quantidades quantificáveis de alumínio.

Apesar da maior seletividade à acroleína apresentada pela HZZMCT, a AMCC apresentou um desempenho catalítico muito satisfatório, sendo altamente estável e seletiva à acroleína em todos os testes realizados. Contudo, vale ressaltar que

nenhum dos parâmetros reacionais, ou até mesmo a síntese dos sólidos, foram otimizados. Além disso, utilizou-se uma solução aquosa de glicerina com concentração acima da média para a maioria dos trabalhos que avaliam a desidratação do glicerol em fase gasosa, que geralmente fixam o valor entre $10\%_{m/m}$.e $30\%_{m/m}$.

5.2 - Perspectivas

- Otimizar a síntese da AMCC empregando diferentes rotas que permitam uma maior introdução das espécies Al^{IV} na rede do sólido;
- Avaliar a influência da temperatura, tempo de reação, concentração da solução de glicerina, vazão de N_2 e carga de catalisador sobre a conversão do glicerol e a seletividade à acroleína;
- Determinar a acidez total dos sólidos empregados no estudo através da dessorção termoprogramada de n-butilamina;
- Avaliar a atividade catalítica de compósitos formados entre a MCM-41, Al-MCM-41 e a H-ZSM-5;
- Realizar testes de reuso dos catalisadores;
- Realizar caracterizações dos sólidos pós-reação.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Associação Brasileira da Indústria Química**. Disponível em: < http://www.abiquim.org.br/home/associacao-brasileira-da-industria-quimica>. Acesso em 15 de nov. 2014.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. **Gas-Phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly saly,** *Applied Catalysis A: General*, v. 378, p. 11 – 18, 2010.

AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso, 2006. 80f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

ANP, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em: < http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 15 de nov. 2014.

ARANISOLA, E. F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE. **A review of current technology for biodiesel production: State of the art**. *Biomass And Bioenergy*, v.61, p. 276 – 297, 2014.

AYOUB, M & ABDULLAH, A. Z. **Critical review on current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2671 – 2688, 2012.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; de LIMA, D. P. **GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSSELETIVAS**. *Química Nova*, v. 34, p. 306 – 319, 2011.

BEN, **Balanço Energético Nacional.** Relatório Final 2013. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf >. Acesso em 15 de jan. 2015.

BIODIESEL BR. Disponível em: < http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>. Acesso em 15 fev. 2014.

BIODIESELBR. Disponível em: < http://www.biodieselbr.com/>. Acesso em 16 de nov. de 2014.

BRUGNATO, R. J. **CARBOXILATOS LAMELARES COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS**, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Química Orgânica - Universidade Federal do Paraná- Departamento de Química, Curitiba– PR, Brasil, 2011.

CARRIÇO, C.S.; CRUZ, F.T.; SANTOS, M.B.; PASTORE, H.O.; ANDRADE, H.M.C.; MASCARENHAS, A.J.S. **Efficiency of zeolite MCM-22 with different SiO_2/Al_2O_3 molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein**. *Microporous and Mesoporous Materials*, V.181, p.74 – 82, 2013.

CELDEIRA, P. A.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F. C. A.; DAL BOSCO, S. M.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W. A. **Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherificationreaction of glycerol**. *Applied Catalysis A: General*, v. 478, p. 98 – 106, 2014.

CHIEREGATO, A.; BASILE, F.; CONCEPCIÓN, P.; GUIDETTI, S.; LIOSI, G.; SORIANO, M. D.; TREVISANUT, C.; CAVANI, F.; NIETO, J. M. L. **Glycerol dehydration into acrolein and acrylic acid over W-VNb-O bronzes with hexagonal structure**. *Catalysis Today*, v. 197, p. 58 – 65, 2012.

CORDEIRO, C. S.; da SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL)**. *Química Nova*, v. 34, p. 477 – 486, 2011.

DE FREITAS, I. C. O**btenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ**, Dissertação de Mestrado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro– RJ, Brasil, 2013.

FILHO, J.F.S.C. **Produção de biocombustíveis fluidos a partir da conversão termocatalítica da biomassa: Uma visão geral**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, Bahia, 2012.

GASOLO, W. V. **Peneiras Moleculares MCM-41 Apresentando Propriedades Ácidas Obtidas Por Varias Técnicas**. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Ciências em Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Departamento de Engenharia Química, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 2006.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. **Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol to diglycerol overcalcium–lanthanum oxide supported on MCM-41: A heterogeneousbasic catalyst**. *Applied Catalysis A: General,* v. 479, p. 76 – 86, 2014.

GONZÁLEZ, M. D.; SALAGRE, P.; MOKAYA, R.; CESTROS, Y. **Tuning the acidic and textural properties of ordered mesoporoussilicas for their application as catalysts in the etherification ofglycerol with isobutene**. *Catalysis Today*, .v. 227, p. 171 – 178, 2014.

HÄVECKER, M.; WRABETZ, S.; KRÖHNERT, J.; CSEPEI, L.-I.; D'ALNONCOURT, R.N.; KOLEN'KO, Y.V. GIRGSDIES, F.; SCHLÖGL, R.; TRUNSCHKE, A. **Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTeNb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid**. *Journal of Catalysis*, V.285, p. 48 – 60, 2012.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, J. **Technologies for production of biodiesel focusing on Green catalytic techniques: A review**. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 1502-1514, 2009.

HOO, P-Y & ABDULLAH, A. Z. **Direct synthesis of mesoporous 12-tungstophosphoric acid SBA-15 catalyst for selective esterification of glycerol and lauric acid to monolaurate**. *Chemical Engineering Journal*, v. 250, p. 274 – 287, 2014.

HUANG, M-Y; HAN, X-X; HUNG, C-T; LIN, J-C; WU, P-H; WU, J-C; LIU, S-B. **Heteropolyacid-based ionic liquids as efficient homogeneous catalysts for acetylation of glycerol**. *Journal of Catalysis*, v. 320, p. 42 – 51, 2014.

IUPAC. Disponível em: <www.iupac.org>. Acesso em: 20 nov de 2014.

JEKEWITZ, T.; BLICKHAM, N.; ENDRES, S.; DROCHNER, A.; VOGEL, H. **The influence of water on the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W-mixed oxides**. *Catalysis Communications*, V.20, p. 25 – 28, 2012.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; BELLIERE-BARCA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. **Glycerol dehydration to acrolein in the contexto f new uses of glycerol**. *Green Chemistry*, v. 12, p. 2079 – 2098, 2010.

KIM, Y.T.; JUNG, K.-D.; PARK, E.D. **A comparative study for gás-phase dehydration of glycerol over H-zeolites**. *Applied Catalysis A: General*, V.393, p. 275 – 285, 2011.

KIM, Y.T.; JUNG, K.-D.; PARK, E.D. **Gas-phase dehydration of glycerol over sílica-alumina catalysts**. *Applied Catalysis B: Enviromental*, V.107, p.177 – 187, 2011.

KNOTHE, G. **Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods**, *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 83, n. 10, p. 823 – 833, 2006.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review**. *Biotechnology Advances* (2010), doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.03.002

LAURIOL-GARBEY, P.; POSTOLE, G.; LORIDANT, S.; AUROUX, A.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P. **Acid–base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, p. 94 – 102, 2011.

LEUNG, D.Y.C.; WU, X.; LEUNG, M.K.H. **A review on biodiesel production using catalyzed transesterification.** *Applied Energy*, v. 87, p. 1083–1095, 2010

LI, H.; HE, S.; MA, K.; WU, Q.; JIAO, Q.; SUN, K. **Micro-mesoporous composite molecular sieves H-ZSM-5/MCM-41 for methanol dehydration to dimethyl ether: Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio in H-ZSM-5**. *Applied Catalysis A: General*, V.450, p. 152 – 159, 2013.

LI, X.; ZHANG, C.; CHENG, H.; HE, L.; LIN, W.; YU, Y. ZHAO, F. **Effect of Zn doping on the hydrogenolysis of glycerol over ZnNiAlcatalyst**. *Journal of Molecular Catalysis A: General*, v. 395, p. 1 – 6, 2014.

LIU, R. WANG, T.; LIU, C.; JIN, Y. **Highly selective and stable CsPW/Nb2O5 catalysts for dehydration of glycerol to acrolein**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, p. 2174 – 2182, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; da CRUZ, R. S. **BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS**. *Química Nova*, v. 32, p. 1596 – 1608, 2009.

LOURENÇO, J.P.; MACEDO, M.I.; FERNANDES, A. **Sulfonic-functionalized SBA-15 as na active catalyst for the gás-phase dehydration of glycerol**. Catalysis Communications, V.19, p.105 – 109, 2012.

M.A. Martin-Luengo, M. Yates, M. Ramos, F. Plou, J. L. Salgado, A. Civantos, J.L. Lacomba, G. Reilly, C. Vervaet, E. Sáez Rojo, A.M. Martínez Serrano, M. Diaz, L. Vega Argomaniz, L. Medina Trujillo, S. Nogales and R. Lozano Pirrongell (2012). **Sustainable Materials and Biorefinery Chemicals from Agriwastes, Resource Management for Sustainable Agriculture**, Dr. Vikas Abrol (Ed.), ISBN: 978-953-51-0808-5, InTech, DOI: 10.5772/50551. Disponível em: < http://www.intechopen.com/books/resource-management-for-sustainable-agriculture/sustainable-materials-and-biorefinery-chemicals-from-agriwastes>

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu tamanho**. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, Edição especial, Maio 2011.

MDIC. **Ministério do Desenvolvimento Industrial e Comercio exterior**. Disponível em: < http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/>. Acesso em 18 de fev. 2014.

MEYEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. **Verified synthesis of mesoporous materials**. *Microporous and Mesoporous Materials*, V.125, p. 170 – 223, 2009.

MME, **Ministério de Minas e Energia**. Disponível em: <http://mme.gov.br. Acesso em: 10 de jan. 2015.

MORENO, E. L. & RAJAGOPAL, K. **DESAFIOS DA ACIDEZ NA CATÁLISE EM ESTADO SÓLIDO**. *Química Nova*, v. 32, 538 – 542, 2009.

MOTA, C. J. A.; da SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **GLICEROQUÍMICA: NOVOS PRODUTOS E PROCESSOS A PARTIR DA GLICERINA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. *Química Nova*, v. 32, p. 639 – 648, 2009.

NAIK, S.P.; BUI, V.; RYU, T.; MILLER, J.D.; ZMIERCZAK, W. **Al-MCM-41 as methanol dehydration catalyst**. *Applied Catalysis A: General*, V.381, p.183 – 190, 2010.

O GLOBO. Disponível em: < http://oglobo.globo.com/economia/petroleo-e-energia/para-socorrer-petrobras-governo-vai-ampliar-para-7-mistura-de-biodiesel-no-diesel-12590170> Acesso. 25 de jun de 2014.

PAULINO, I. S., SCHUCHARDT, U., VAZIO, VAZIO, VAZIO, VAZIO, VAZIO, VAZIO, VAZIO, VAZIO. **Studies of MCM-41 obtained from different sources of sílica**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 141, p. 93 - 100, 2002.

PERGUER, S. B. C. **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA MCM-22 Y DE SU PRECURSOR LAMINAR**. *Química Nova*, v. 26, p. 795 – 802, 2003.

PESTANA, C. F. M. D**esidratação do glicerol sobre catalisadores ácidos heterogêneos: formação de acroleína e ácido acrílico**, Dissertação de Mestrado, Mestrado em Química Orgânica - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Química, Rio de Janeiro– RJ, Brasil, 2010.

POSSATO, L.G.; DINIZ, R.N.; GARETTO, T.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V.; MARTINS, L. **A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites**. *Journal of Catalysis*, V.300, p. 102 – 112, 2013.

PRWEB. **Online Visibility from Vocus**. Disponível em: < http://www.prweb.com/releases/2013/9/prweb11083925.htm>. Acesso em 23 de jun. 2013.

QUÍMICA. **O portal da química**. Disponível em: <http://xn--qumica-4va.com.br/pquimica/>. Acesso em 18 de fev. 2014.

RAMLI, I.; BOTELLA, P.; IVARS, F.; MENG, W. P.; ZAWANI, S. M. M.; AHANGAR, H. A.; HERNÁNDEZ, S.; NIETO, J. M. L. **Reflux method as a novel route for the synthesis of MoVTeNbOx catalysts for selective oxidation of propane to acrylic acid**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, . 342 – 343, p. 50 – 57, 2011.

RASHID, N.; REHMAN, M. S. U.; SADIQ, M.; MAHMOOD, T.; HAN, J-I. **Current Status, issues and developments in microalgae derived biodiesel production**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 40, p. 760 – 778, 2014.

REDDY, P. S.; SUDARSANAM, P.; RAJU, G.; REDDY, B. M. **Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts**. *Catalysis Communications*, v. 11, p. 1224 – 1228, 2010.

REKHA, V.; SUMANA, C.; DOUGLAS, S. P.; LINGAIAH, N. **Understanding the role of Co in Co–ZnO mixed oxide catalysts for theselective hydrogenolysis of glycerol**. *Applied CAtalysis A: General*, v. 491, p. 155 – 162, 2015.

REUTERS. **Reuters Brasil**. Disponível em: < http://br.reuters.com/>. Acesso em 16 de fev. 2014.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. **Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review**. *Apllied Catalysis A: General*, v. 30, p. 140 – 161, 2014.

STANFORD. Disponível em: <http://web.stanford.edu/class/e297c/trade_environment/energy/heffect.html>. Acesso em 10 de nov. 2015

SUPRUN, W.; LUTECKI, M.; GLÄSER, R.; PAPP, H. **Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in**

the dehydration of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 342 – 342, p. 91 – 100, 2011.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; HAZAVEH, H. **Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration**. Renewable *na Sustainable Reviews*, v. 40, p. 28 – 59, 2014.

TANG, Q.; XU, H.; ZHENG, Y.; WANG, J.; LI, H.; ZHANG, J. **Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 compsite molecular sieves**, *Applied Catalysis A: General*, V.413-414, p.36 – 42, 2012.

TRANSPARENCYMARKETRESEARCH. Disponível em: < http://www.transparencymarketresearch.com/>. Acesso em 23 de jun. 2013.

VASCONCELOS, Y. **Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo**. Disponível em: < http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf>. Acesso em 18 de fev. 2014.

XIAO, L.; MAO, J.; ZHOU, J. GUO, X.; ZHANG, S. **Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene**. Applied *Catalysis A: General*, v. 393, p.88 – 95, 2011.

ZHAI Z.; GETSOIAN, A. B.; BELL, A. T. **The kinetics of selective oxidation of propene on bismuth vanadium molybdenum oxide catalysts**. *Journal of Catalysis*, v. 308, p. 25 – 36, 2013.

ZHOU, L.; AL-ZAINI, E.; ADESINA, A. A. **Catalytic characteristics and parameters optimization of the glycerol acetylation over solid acid catalysts**. *Fuel*, v. 103. P. 617 – 625, 2013.

ZHU, S.; GAO, X.; ZHU, Y.; LI, Y. **Promoting effect of WO_x on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional Pt-WO_x/Al_2O_3 catalysts**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 398, p. 391 – 398, 2015.