UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

Yolanda da Silva Penha Pessanha

PRODUÇÃO DE ACETAIS VIA ZEÓLITAS BETA E FERRIERITA

Rio de Janeiro

Yolanda da Silva Penha Pessanha

PRODUÇÃO DE ACETAIS VIA ZEÓLITAS BETA E FERRIERITA

Dissertação de Mestrado Acadêmico submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Strictu-Sensu* da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Master of Science* em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. DSc. Donato Alexandre Gomes Aranda

Rio de Janeiro

2016/2

Ficha catalográfica

CIP - Catalogação na Publicação

da Silva Penha Pessanha, Yolanda d475p Produção de acetais via zeólitas beta e ferrierita / Yolanda da Silva Penha Pessanha. --Rio de Janeiro, 2016. 101 f.

> Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2016.

> Catálise heterogênea. 2. Zeólitas. 3. Química Verde. 4. Planejamento de Experimentos. 5. Dissertação. I. Alexandre Gomes Aranda, Donato, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Yolanda da Silva Penha Pessanha

PRODUÇÃO DE ACETAIS VIA ZEÓLITAS BETA E FERRIERITA

Dissertação de Mestrado Acadêmico submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação *Strictu-Sensu* da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Master of Science* em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em 23 de agosto de 2016.

Banca Examinadora

Double Mile	
Professor DSc. Donato Alexandre Gomes Aranda	
L. Colon	
Professora DSc. Érika Christina Ashton Nunes Chrisman	
Professora DSc. Márcia Cibele Martins Castoldi Bosers do Ron Fe	
Professor DSc. Roberto de Barros Faria	

EPÍGRAFE

UM MEIO OU UMA DESCULPA

"Não conheço ninguém que conseguiu realizar seu sonho, sem sacrificar feriados e domingos pelo menos uma centena de vezes. O sucesso é construído à noite! Durante o dia você faz o que todos fazem. Mas, para obter um resultado diferente da maioria, você tem que ser especial. Se fizer igual a todo mundo, obterá os mesmos resultados. Não se compare a maioria, pois, infelizmente ela não é modelo de sucesso. Se você quiser atingir uma meta especial, terá que estudar no horário em que os outros estão tomando chopp com batatas fritas. Terá que planejar, enquanto os outros permanecem à frente da televisão. Terá que trabalhar enquanto os outros tomam Sol à beira da piscina. A realização de um sonho depende de dedicação. Há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão e, a ilusão não tira ninguém de onde está..."

"Em verdade: a ilusão é combustível dos perdedores, pois quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio, quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa".

Roberto Shinyashiki

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

PRODUÇÃO DE ACETAIS VIA ZEÓLITAS BETA E FERRIERITA

RESUMO

Autora: Yolanda da Silva Penha Pessanha

Orientador: Professor DSc. Donato Alexandre Gomes Aranda

O crescimento e expansão do mercado do biodiesel convergiram para a geração de um significativo passivo ambiental, a glicerina. Com isso, diversas pesquisas movimentaram-se para encontrar desde otimização no processo de transesterificação, novas metodologias de aproveitamento do glicerol até novos catalisadores ou processos industriais, químicos ou bioquímicos a fim de gerar produtos de alto valor agregado, em possível substituição àqueles gerados por fontes tradicionais. A síntese de acetais de glicerol como o 5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróximetil-1,3- ioxolana é conhecida há muitos anos, partindo do glicerol e do metanal, sob catálise ácida adicionando HF, H_2SO_4 e do ácido p-toluenossulfônico. Muitos pesquisadores desenvolveram pesquisas usando catálise heterogênea através do uso de resinas Amberlyst 47 entre outras. Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova rota tecnológica para produção do acetal de glicerol (glicerol formal), avaliando as influências das variáveis de processo do modelo fatorial confeccionado, com a utilização de das zeólitas beta e ferrierita, as quais podem ser facilmente recuperadas e reutilizadas, visando à ampliação de escala para chegar à indústria. O estudo catalítico usando a zeólita beta apresentou maiores valores de conversão quando comparados com a zeólita ferrierita, mas em ambos os casos, as reações apresentaram maior rendimento e seletividade para a produção do dietilenoglicol, subproduto de valor comercial.

Palavras-chave: glicerol, zeólitas, acetais de glicerol.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA

PRODUÇÃO DE ACETAIS VIA ZEÓLITAS BETA E FERRIERITA

ABSTRACT

Authoress: Yolanda da Silva Penha Pessanha

Professor: DSc. Donato Alexandre Gomes Aranda

The expansion and growth of the biodiesel market converged to generate a significant environmental liabilities glycerin. Thus, several studies it is moved to find from optimization in the transesterification process, new methods of rectification of glycerol to new catalysts or industrial processes, chemical or biochemical in order to generate high value-added products, in possible replacement to those generated by traditional sources. Synthesis of glycerol acetals as 5-hydroxy-1,3-dioxane and 4-hydroxymethyl-1,3dioxolane has been known for many years, starting from glycerol and formaldehyde under acid catalysis by adding HF, H₂SO₄ and p-toluenesulfonic acid. Many researchers have developed lookups using heterogenous catalysis by using Amberlyst 47 resin among others. This study aimed to develop a new technological route for the production of glycerol acetal (glycerol formal), evaluating the influence of process variables factor model made with the use of beta and ferrierite zeolites, which can be easily recovered and re-used, in order to scale-up to reach the industry. The catalytic study using beta zeolite showed higher conversion values compared with the ferrierite zeolite, but in both cases, the reaction have showed higher yield and selectivity for the production of of diethylene glycol, commercially valuable side product.

Key-words: glycerol, zeolites, glycerol formal.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1.1.1: COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS ANOS 2005 E 201	
FIGURA 2.1.1.2 : DISTRIBUIÇÃO DAS USINAS PRODUTORAS DE BIODIESEL NO BRASIL	
FIGURA 2.1.1.3: DISTRIBUIÇÃO DAS USINAS PRODUTORAS DE BIODIESEL NO EUA. FONTE: E	I <i>P</i>
(2016)	. 6
FIGURA 2.1.2.1: REAÇÃO DE ESTEQUIOMÉTRICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO	. 8
FIGURA 2.1.2.2: ESQUEMA RESUMIDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. FONTE: PARENTE (2003).	. 9
FIGURA 2.2.2.1: ROTA INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE GLICERINA A PARTIR DO PROPENO	13
FIGURA 2.2.2: REPRESENTAÇÃO DE ALGUMAS REAÇÕES QUÍMICAS A PARTIR DO GLICEROL 1	14
FIGURA 2.2.3.1: REAÇÃO DE CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM ACETONA	15
FIGURA 2.2.3.2: REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM FORMALDEÍDO	16
FIGURA 2.2.4.1: MODELO DE REAÇÃO QUÍMICA GERAL.	17
FIGURA 2.3.1.1: REPRESENTAÇÃO GRÁFICA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR NA ENERGIA [)/
REAÇÃO2	20
FIGURA 2.3.2.1: SBU. FONTE: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (2016)	21
FIGURA 2.3.2.2: NUCLEAÇÃO DAS SBU.	22
FIGURA 2.3.4.1: TIPOS DE SÍTIOS NAS ZEÓLITAS. FONTE: FILHO (2011)	24
FIGURA 2.3.5.1: REPRESENTAÇÃO DAS CÉLULAS UNITÁRIAS QUE COMPÕEM A ZEÓLITA BETA 2	25
FIGURA 2.3.6.1: IMAGEM DE UMA FERRIERITA NATURAL. FONTE: GOOGLE IMAGENS	25
FIGURA 2.3.6.2: ESTRUTRA DA ZEÓLITA FERRIERITA. FONTE: (BAERLOCHER E MCCUSKE	R
2007)2	26
FIGURA 2.4.1.1: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. FONTE: SCHMAL (2011). ADAPTADO PELA AUTOR	
FIGURA 2.5.2.1: MODELO FATORIAL EXPRESSO NO CUBO.	
FIGURA 3.1.1.1: ZEÓLITA H-BEA À ESQUERDA E H-FER À DIREITA. FONTE: AUTORA	
FIGURA 3.1.3.1: SISTEMA REACIONAL EM OPERAÇÃO PARA AS REAÇÕES DE ANÁLISE FATORIAL	
REUSO.	
FIGURA 3.1.3.2: SISTEMA REACIONAL EM OPERAÇÃO PARA AS REAÇÕES DE AVALIÇÃO CINÉTICA.	
FIGURA 3.2.5.1: CURVA DE CALIBRAÇÃO DO GLICEROL REATOR DE 100ML	
FIGURA 3.2.5.2: CURVA DE CALIBRAÇÃO DO GLICEROL REATOR DE 300ML	
FIGURA 4.1.1.1: CURVA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO N ₂ DA H-BEA.	
FIGURA 4.1.1.2: CURVA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DO N₂ DA H-FER	
FIGURA 4.1.1.3: RELAÇÃO ENTRE O VOLUME E O DIÂMETRO DE POROS NA DESSORÇÃO DE N_2 N	
ZEÓLITA H-BEA	47

FIGURA 4.1.1.4: RELAÇÃO ENTRE O VOLUME E O DIÂMETRO DE POROS NA DESSORÇÃO DE N_2 NA
ZEÓLITA H-FER47
FIGURA 4.1.2.1: DRX DA ZÉOLITA BETA
FIGURA 4.1.2.2: DRX DA ZEÓLITA FER
FIGURA 4.1.3.1: NH ₄ ⁺ BEA ⁻ À ESQUERDA E H-BEA À DIREITA
FIGURA 4.1.3.2: ANÁLISE DO DIÂMETRO DA PARTÍCULA DE H-BEA
FIGURA 4.1.3.3: ANÁLISE DE EDS DA ZEÓLITA H-BEA
FIGURA 4.1.3.4: : NH ₄ ⁺ FER ⁻ À ESQUERDA E H-FER À DIREITA
FIGURA 4.1.3.5: ANÁLISE DO DIÂMETRO DA PARTÍCULA DE H-FER
FIGURA 4.1.3.6: ANÁLISE DE EDS DA ZEÓLITA H-FER
FIGURA 4.3.1.1: INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O MODELO FATORIAL USANDO A ZEÓLITA H
BEA61
FIGURA 4.3.1.2: INFLUÊNCIA DOS FATORES NA RESPOSTA DO MODELO FATORIAL USANDO H-BEA
62
FIGURA 4.3.1.3: PARETO PARA MODELO FATORIAL USANDO H-BEA
FIGURA 4.3.2.1: INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PARA O MODELO FATORIAL USANDO A ZEÓLITA H
BEA66
FIGURA 4.3.2.2: INFLUÊNCIA DOS FATORES NA RESPOSTA DO MODELO FATORIAL USANDO H-FER
67
FIGURA 4.3.2.3: PARETO PARA MODELO FATORIAL USANDO H-FER
FIGURA 4.5.1.1: CURVA CINÉTICA PARA REAÇÃO SEM CATALISADOR70
FIGURA 4.5.2.1: CURVA CINÉTICA PARA REAÇÃO UTILIZANDO A ZEÓLITA H-BEA COMO
CATALISADOR71
FIGURA 4.5.3.1: CURVA CINÉTICA PARA REAÇÃO UTILIZANDO A ZEÓLITA H-FER COMO
CATALISADOR71
FIGURA 4.6.1.1: CURVA CINÉTICA PARA REAÇÃO UTILIZANDO PTSA COMO CATALISADOR72
FIGURA 7.1.1.1: REAÇÃO SEM CATALISADOR NÍVEL (-1,-1,-1) = (60°C; 1:1; 400RPM)
FIGURA 7.1.1.2: REAÇÃO SEM CATALISADOR NÍVEL (0,0,0) = (80°C; 1:2,5; 550RPM)
FIGURA 7.1.1.3: REAÇÃO SEM CATALISADOR NÍVEL (+1,+1,+1) = (100°C; 1:4; 700RPM) 84
FIGURA 7.1.2.1: REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DO GLICEROL USANDO A H-BEA
FIGURA 7.1.3.1: REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO USANDO H-FER
FIGURA 7.1.4.1: REAGENTE GLICERINA LOIRA
FIGURA 7.1.4.2: REAÇÃO GLICERINA LOIRA COM H-BEA
FIGURA 7.1.4.3: REAÇÃO DA GLICERINA LOIRA COM H-FER
FIGURA 7.1.5.1: REAÇÃO CINÉTICA SEM CATALISADOR
FIGURA 7.1.6.1: REAÇÃO CINÉTICA UTILIZANDO H-BEA
FIGURA 7.1.7.1: REAÇÃO CINÉTICA UTILIZANDO H-FER

FIGURA	7.1.8.1: RE	AÇÃO CINÉTICA UTIL	IZAN	IDO PTSA 1%					. 87
FIGURA	7.1.9.1: P	ADRÃO ANALÍTICO 5	-HID	RÓXI-1,3-DIOXA	NA E	4-HIDRÓ	XIME	TIL-1,3-DIOXOLA	ANA
									. 87
FIGURA	7.1.10.1:	CARACTERIZAÇÃO	DO	SUBPRODUTO	DA	REAÇÃO	DE	ACETALIZAÇÃO	DC
GLI	CEROL								. 87

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.2.1.1: MUDANÇA NO CENARIO PRODUTIVO DO GLICEROL APOS O INCENTIVO	
MERCADO DO BIODIESEL.	
TABELA 2.2.2.1: ALGUMAS PROPRIEDADES DO GLICEROL A 20°C DE TEMPERATURA E	1,0
ATMOSFERA DE PRESSÃO	. 12
TABELA 3.2.5.1: RELAÇÃO ENTRE AS ÁREAS MÉDIAS E AS CONCENTRAÇÕES DO PADRÃO EXTER	NO.
	. 39
Tabela 3.2.6.1: Planejamento experimental para avaliação da zeólita \sqsupset e da ferrier	ITA.
	. 42
TABELA 3.2.6.2: MOLARIDADE DO GLICEROL IDEAL NO SISTEMA REACIONAL	. 42
TABELA 3.2.6.3: MOLARIDADE DO METANAL CONCENTRADO	. 42
TABELA 3.2.6.4: VOLUME E PESO DE METANAL IDEAL PARA CADA RAZÃO MOLAR	. 43
Tabela 3.2.6.5: Relação de metanal e água teórica em cada razão molar avaliada	. 43
TABELA 3.2.6.6: INFORMAÇÕES E PROPRIEDADES DO ACETAL DE GLICEROL.	. 44
TABELA 4.1.1.1: ANÁLISE TEXTURAL DAS ZEÓLITAS H-BEA E H-FER	. 46
TABELA 4.2.1.1: RESULTADOS OBTIDOS NAS REAÇÕES SEM USO DE CATALISADOR	. 53
Tabela 4.2.2.1: Massas reais utilizadas nos experimentos com a zeólita H-BEA	. 54
Tabela 4.2.2.2: Cálculo de X_A para experimentos com a zeólita H-BEA	. 54
Tabela 4.2.2.3: Rendimento e Seletividade uso da zéolita H-BEA	. 55
Tabela 4.2.3.1: Massas reais utilizadas nos experimentos com a zeólita H-FER	. 56
Tabela 4.2.3.2: Cálculo de X _a para experimentos com a zeólita H-FER	. 56
Tabela 4.2.3.3: Rendimento e Seletividade uso da zéolita H-FER	. 57
Tabela 4.3.1.1: Matriz de respostas para experimentos com a zeólita H-BEA	. 58
Tabela 4.3.1.2: ANOVA para H-BEA.	. 59
Tabela 4.3.1.3: Análise dos valores de R^2 para modelo fatorial com a zeólita H-BEA.	. 60
Tabela 4.3.2.1: Matriz de respostas para experimentos com a zeólita H-FER	. 64
Tabela 4.3.2.2: ANOVA para H-FER	. 64
Tabela 4.3.2.3: Análise dos valores de \mathbb{R}^2 para modelo fatorial com a zeólita H-FER.	. 65
Tabela 4.3.2.4: Equação com parâmetros reais para modelo fatorial com a zeólita	. H-
FER	. 68
Tabela 4.7.1.1: Conversão, rendimento e seletividade para reações reuso c	Ю
CATALISADOR H-BEA.	. 74
Tabela 4.7.1.2: Conversão, rendimento e seletividade para reações reuso c	Ю
CATALISADOR H-FER.	. 74

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 2.2.4.1	18
EQUAÇÃO 2.2.4.2	18
EQUAÇÃO 2.2.4.3	18
EQUAÇÃO 2.2.4.4	18
EQUAÇÃO 2.2.4.5	19
EQUAÇÃO 2.2.4.6	19
EQUAÇÃO 2.2.4.7	19
EQUAÇÃO 2.2.4.8	19
EQUAÇÃO 2.2.4.9	19
EQUAÇÃO 2.2.4.10	19
EQUAÇÃO 2.4.1.1	28
EQUAÇÃO 2.4.2.1	29
EQUAÇÃO 2.5.2.1	32
EQUAÇÃO 2.5.3.1	34
EQUAÇÃO 2.5.3.2	34
EQUAÇÃO 2.5.3.3	34
EQUAÇÃO 2.5.3.4	34
EQUAÇÃO 3.2.4.1	
EQUAÇÃO 3.2.4.2	39
EQUAÇÃO 3.2.4.3	39
EQUAÇÃO 4.3.1.1	62
EQUAÇÃO 4.3.1.2	62
EQUAÇÃO 4.3.2.1	67

Sumário

1	INT	RODUÇÃO	. 1
	1.1	Motivação	. 1
	1.2	Objetivo	. 3
2	RE\	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	. 4
	2.1	Biodiesel	. 4
	2.1.	1 Definição	. 4
	2.1.	2 Processo de produção do biodiesel	. 7
	2.2	Glicerol	11
	2.2.	1 Cenário do glicerol	11
	2.2.	2 Características	12
	2.2.	3 Reação de acetalização	14
	2.2.	4 Cinética	17
	2.3	Catálise	19
	2.3.	1 Definição	19
	2.3.	2 Estrutura das zeólitas	21
	2.3.	3 Fórmula da célula unitária	22
	2.3.	4 Seletividade e Acidez	23
	2.3.	5 Zeólita BEA	24
	2.3.	6 Zeólita Ferrierita	25
	2.4	Análise Instrumental	26
	2.4.	1 BET	26
	2.4.	2 DRX de sólido	29
	2.4.	3 MEV e EDS	29
	2.4.	4 CGFID	30
	2.5	Planejamento de Experimento	31
	2.5.	1 Conceito	31
	2.5.	2 Modelo Fatorial	32
	2.5.	3 R2W e Estudo cinético	33

3	MA	TER	IAIS E MÉTODOS	35
	3.1	Mat	eriais	35
	3.1	.1	Reagentes	35
	3.1	.2	Equipamentos auxiliares	35
	3.1	.3	Reator	36
	3.2	Aná	ilise Instrumental	37
	3.2	.1	BET	37
	3.2	.2	DRX	37
	3.2	.3	MEV e EDS	38
	3.2	.4	GCFID	38
	3.2	.5	Curva de Calibração	39
	3.2	.6	Planejamento de Experimento	40
4	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÕES	45
	4.1	Cat	alisadores	45
	4.1	.1	BET	45
	4.1	.2	DRX	47
	4.1	.3	MEV e EDS	49
	4.2	Cál	culo da Conversão e Seletividade	53
	4.2	.1	Reações em branco	53
	4.2	.2	Cálculo da Conversão X _A e Seletividade para a zeólita H-BEA	53
	4.2	.3	Cálculo da Conversão X _A e Seletividade para a zeólita H-FER	56
	4.3	Pla	nejamento Experimental	58
	4.3	.1	ANOVA para a zeólita H-BEA	58
	4.3	.2	ANOVA para a zeólita H-FERR	63
	4.4	Tes	te com glicerina loira industrial	69
	4.5	Est	udo cinético	69
	4.5	.1	Reação Branco	69
	4.5	.2	Cinética da zeólita H-BEA	70
	4.5	.3	Cinética da zeólita H-FERR	71

	4.6 T	este com catalisador comercial PTSA	72
	4.6.1	PTSA a 1%	72
	4.7 F	Reuso	74
	4.7.1	Catalisadores	74
5	CON	CLUSÃO	76
	5.1	Contexto	76
	5.2 F	Perspectivas	77
6	REFE	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
7	ANE	(O I	84
	7.1 C	Cromatogramas	84
	7.1.1	Reação branco ou ponto central, t = 2h	84
	7.1.2	Reação de maior conversão com catalisador H- BEA, t=2h	84
	7.1.3	Reação de maior conversão com catalisador H-FER, t=2h	85
	7.1.4	Reação com glicerina real	85
	7.1.5	Reação de análise cinética branco	86
	7.1.6	Reação de análise cinética com H-BEA, t = 240min	86
	7.1.7	Reação de análise cinética com H-FER, t = 240min	86
	7.1.8	Reação de análise cinética com PTSA 1%	87
	7.1.9	Padrão analítico	87
	7.1.10	O GC-MS do dietilenoglicol	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Conforme divulgado na Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis ANP(2016) a lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, paraa regulação e fiscalização das atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo do biodiesel em óleo diesel (BX). A venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (7%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. Ainda segundo o órgão regulador, o incremento do biodiesel na matriz energética brasileira propiciou o desenvolvimento social, econômico, além de ter reduzido o volume do óleo diesel importado, gerando divisas para o país.

O histórico de adição do biodiesel ao óleo diesel reflete, entre outras coisas, o crescimento da produção de oleaginosas para fins energéticos, sobretudo o uso mais intensivo da capacidade instalada das usinas para a produção do biocombustível. Desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel, regra estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

Contudo, o processo de obtenção deste combustível de fonte renovável gera, aproximadamente, 10% de glicerol em relação massa/massa, assim sendo, o crescimento da produção convergiu para a geração de um enorme passivo ambiental, uma vez que as indústrias que utilizam tradicionalmente o glicerol na composição de seus produtos não possuem capacidade de absorver esta oferta. Esta conjectura propiciou queda no preço deste insumo e, sobretudo, a exclusão de outras tecnologias de produção do glicerol.

Aliado a este cenário, o Brasil é um dos maiores produtores e consumidores do biodiesel, segundo a ANP, a produção de 2013 atingiu 2,9 bilhões de litros, estimando-se a geração de 290 milhões de litros de glicerina, onde a capacidade ociosa das usinas era de 5,0 bilhões de litros do produto, ou seja, estas podem chegar a produzir o somatório anterior chegando a 7,9 bilhões de litros de biodiesel.

Ademais, em 23 de março de 2016, foi sancionada a Lei 13.263 que aumenta o percentual obrigatório do biodiesel para 8%, 9% e 10% de um, dois até três anos após a

promulgação desta lei respectivamente. Ademais, a redação do parágrafo único do Artigo 1º-B estabelece que: "Realizados os testes previstos no *caput* deste artigo, é o Conselho Nacional de Política Energético (CNPE) autorizado a elevar a mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel em até 15%". Com isso, há a perspectiva de crescimento da disponibilidade de glicerina no mercado brasileiro.

Desta forma, a motivação para este trabalho foi a propor a oportunidade de investimento na indústria gliceroquímica com foco no aproveitamento do subproduto através de ferramentas estatísticas e da utilização dos conceitos de catálise para a geração dos acetais de glicerol, moléculas estudadas para aditivo de gasolina entre outras aplicações, podendo no futuro ser aplicado na indústria nacional.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. A introdução e a metodologia foram apresentadas no Capítulo 1

Foi apresentada, no Capítulo 2, a revisão bibliográfica a cerca dos principais tópicos do biodiesel, do glicerol, da catálise heterogênea, do planejamento experimental e etc.

Foi apresentado, no Capítulo 3, os materiais e métodos analíticos realizados durante a pesquisa, ilustrando as caracterizações das zeólitas utilizadas.

No Capítulo 4, foram apresentados os resultados e as discussões pertinentes aos experimentos realizados, às reações de análise cinética e as reações em amostras de glicerina loira originada em indústria.

No Capítulo 5, foram apresentadas as conclusões e as oportunidades para trabalhos futuros.

Após a Conclusão, foram apresentadas as Referências Bibliográficas.

Por fim, foi apresentado no Anexo I, os principais cromatogramas analisados para o presente texto.

1.2 Objetivo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma nova rota tecnológica para produção do acetal de glicerol (glicerol formal), avaliando as influências das variáveis de processo do modelo fatorial confeccionado, com a utilização de catalisadores heterogêneos, os quais podem ser facilmente recuperados e reutilizados, visando a ampliação de escala para chegar à indústria. Outro objetivo é obter o sistema catalítico mais adequado. Foram selecionadas como catalisadores heterogêneos as zeólitas beta e ferrierita, ambas largamente utilizadas em processos industriais. O PROCAT (Unidade Protótipo de Catalisadores) está com um processo de patente depositado no INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) no qual o procedimento de preparo destas zeólitas é simplificado, logo de menor custo. Desta forma, há o interesse nos estudos de novas aplicações a estes materiais desenvolvidos no PROCAT.

A metodologia desenvolvida para elaboração deste trabalho foi baseada na adoção da ferramenta estatística Design Expert da empresa Stat-Ease versão 9, comprado pela UFRJ, para a realização da análise de variância a partir dos dados de respostas obtidos no planejamento de experimentos. Aliado a isto, foram realizadas outras análises experimentais de caracterização tanto para os catalisadores (sólidos) quanto para os regentes e produtos das reações químicas (líquidos). Ademais, foi usada metodologia R2W (Random Restrited Window) para avaliar as velocidades específicas das reações de acetalização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel

2.1.1 Definição

A Resolução N°7 de 2008 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2008) definiu biodiesel como um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais. Dezenas de espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. Entretanto, o óleo vegetal *in natura* é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela agência reguladora citada.

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM, 2009), biodiesel é definido como mono alquil éster, oriundo de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gordura animal. A instituição acredita se tratar de um combustível de queima limpa que passou pelo processo de remoção de glicerina. E acrescentam: biodiesel é o termo que se refere ao composto puro, denominado B100, o qual foi designado como um combustível alternativo pelo *U.S. Departments of Energy and Transportation* ou em português, Departamento de Energia e Transporte dos Estados Unidos. De fato, o B100 pode ser usado puro, contudo o uso mais comum é o uso como aditivo para o óleo diesel.

Voltando à legislação brasileira, para tornar-se compatível com os motores a diesel, o óleo vegetal precisa passar por um processo químico chamado transesterificação, sendo possível, também, usar mais de uma fonte vegetal no mesmo biodiesel. A mamona, por exemplo, se usada em mistura com outros óleos, agrega propriedades positivas ao produto final, como a redução do ponto de congelamento, sem alterar as especificações exigidas pela agência reguladora (ANP, 2008).

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais do biocombustível, junto com Estados Unidos, Alemanha e França segundo *BP Statistical Review of Energy* (2016). A **Figura 2.1.1.1** ilustra a comparação entre o volume total produzido de etanol e biodiesel no mundo nos anos de 2005 e 2015 em milhares de barris de óleo equivalente por dia. O notável crescimento na América de Norte é impulsionado pela produção do etanol de milho, enquanto na América do Sul e Central o acréscimo foi direcionado pela produção de biodiesel brasileira. O aumento do volume na Europa e Euroasia foi devido ao forte investimento no setor de países como Alemanha, França, Espanha, Holanda e Polônia. O histórico também mostra que os continentes Oriente Médio e África não buscaram investir no setor, seja na produção do etanol ou do biodiesel. Por fim, o crescimento do volume

produzido na região da Ásia na região banhada pelo Oceano Pacífico foi impulsionada pela China, Indonésia e Tailândia.

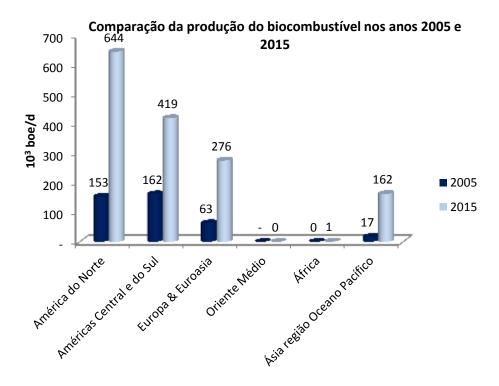


Figura 2.1.1.1: Comparação da produção de biocombustíveis anos 2005 e 2015.

Fonte: BP Statistical Review of Energy (2016). Adaptado pela Autora.

As matrizes utilizadas para o processo de transesterificação dos óleos ou gorduras são diversas como ácidos graxos oriundos de oleaginosas como soja, algodão, além do óleo de fritura e sebo bovino e etc. No Brasil, há 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 19.976,81 m³/d. A maior região produtora é a Centro-Oeste (8.121,25 m³/d), seguida da Região Sul (7.062,33 m³/d), pelo fato de ser regiões tradicionais de produção de grãos, criação de gado e outros animais conforme o último boletim mensal do mês de junho da agência ANP (2016).

Nos Estados Unidos, há 93 produtores de biodiesel espalhados por quase todos os 51 estados. Os estados de maior produtividade são Texas e Iowa conforme o último boletim de divulgação da *Energy Information Administration* (EIA, 2016).

A distribuição por estado dos produtores de biodiesel tanto no Brasil quanto nos Estados Unidos está apresentada a seguir nas **Figura 2.1.1.2** e **Figura 2.1.1.3**.

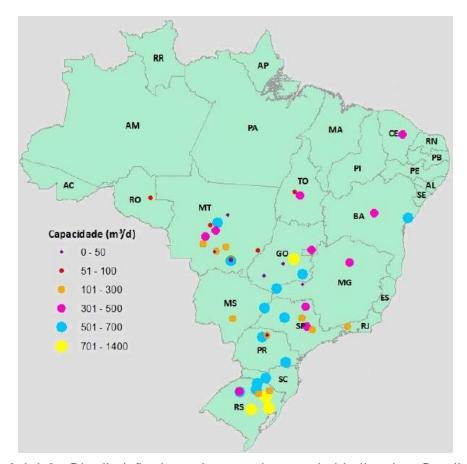


Figura 2.1.1.2 : Distribuição das usinas produtoras de biodiesel no Brasil. **Fonte**: ANP(2016).

As duas figuras citadas mostram que a produção do biodiesel é descentralizada, tanto nos Estados Unidos quanto no Brasil.

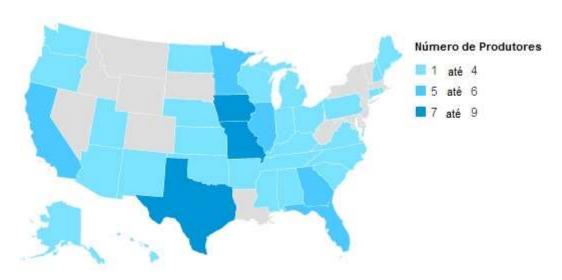


Figura 2.1.1.3: Distribuição das usinas produtoras de biodiesel no EUA. Fonte: EIA (2016).

2.1.2 Processo de produção do biodiesel

Oriundo de oleaginosas, sebo bovino, suíno ou de aves são compostos de triglicerídeos (uma molécula de glicerol ligada a três de ácido graxo) e ácidos graxos livres (AGL). A reação química, usualmente denominada de transesterificação é a etapa de conversão do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos que constituem o biodiesel (PARENTE, 2003).

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel visam condições que aperfeiçoem a reação para a obtenção de maior eficiência, inibindo a produção de sabão. Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez. A mesma deve ser submetida a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições do óleo (RODRIGUES, 2009).

A transesterificação é uma reação química de conversão de triglicerídeos a ésteres de ácidos graxos e glicerina, através da reação com álcoois, podendo ter a presença de um ácido ou de uma base forte ou enzima. Geralmente, para o caso da produção de biodiesel, os triglicerídeos usados são gorduras animais ou óleos vegetais, os álcoois são etílicos ou metílicos, as bases são hidróxido de sódio ou potássio, o ácido é o sulfúrico e a enzima é a lipase, gerando-se como produto final os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e a glicerina. Os radicais R₁, R₂, R₃ indicam cadeias carbônicas apolares, oriunda da matéria prima oleaginosa ou de sebo no caso de animais. O radical R₄ representa a cadeia carbônica do álcool, que pode ser metanol (CH₃OH) ou etanol (C₂H₅OH) (PESSANHA, 2013).

A **Figura 2.1.2.1**, a seguir, mostra um exemplo generalizado da reação de transesterificação.

Figura 2.1.2.1: Reação de estequiométrica da transesterificação. **Fonte:** LÔBO & FERREIRA, 2009. Adaptado pela Autora.

A reação de transesterificação é de caráter reversível, sendo necessário um excesso de álcool na reação (1:6 molar) para aumentar o rendimento de alquil ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol (LÔBO & FERREIRA, 2009).

O álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel é o metanol, que promove melhores rendimentos. No entanto, considerando que o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico (etanol) no mundo, há um estímulo para a substituição do metanol pelo etanol, gerando um combustível agrícola totalmente independente do petróleo. A utilização de álcool anidro é uma forma de diminuir a formação de sabões, uma vez que a água é um dos agentes causadores de reações paralelas de saponificação, consumindo o catalisador e reduzindo a eficiência da reação de transesterificação (BARROS & JARDINE, 2011).

Ainda de acordo com BARROS & JARDINE (2011), o catalisador mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH). Em alguns casos há utilização do hidróxido de potássio (KOH), assim como catalisadores ácidos. A utilização de catalisadores básicos promove um maior nível de saponificação no processo, pois o catalisador reage com os ácidos graxos livres do óleo, formando sabão. A cada 1% em peso de soda cáustica usada como catalisador, cerca de 7% em peso de sabão serão originados (NESIC *et al.*, 2013).

Todavia, na catálise ácida, os ácidos utilizados para transesterificação incluem sulfúrico, fosfórico e ácidos sulfônicos orgânicos. Embora a transesterificação por catálise ácida seja mais lenta que a alcalina, ela é melhor quando o óleo usado tem concentração de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos já utilizados para frituras e residuais (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2011).

A reação de transesterificação deve ser conduzida em um reator com agitação. A temperatura do processo pode ser ambiente ou até 70°C, para evitar a volatilização do álcool. Logo, quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação. Uma mistura entre o álcool e o catalisador deve ser preparada e adicionada ao óleo previamente aquecido (para sistemas que empregam aquecimento). O tempo reacional varia de acordo com a matéria-prima, álcool e catalisador utilizados, mas a reação é considerada completa quando há um retorno à coloração original após o escurecimento da mistura (MOURA, 2008).

A decantação da mistura deve ser feita para que ocorra a separação dos produtos obtidos. A fase superior corresponde ao produto principal, o biodiesel. Já na fase inferior, encontram-se glicerina (subproduto da reação), resíduo de catalisador, excesso de álcool que não reagiu, água, sabão formado durante a reação e alguns traços de ésteres e glicerídeos (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2011).

O biodiesel obtido deve ser purificado para remoção de resíduo de catalisador. Uma alternativa é a lavagem com água quente para a remoção de impurezas. Quando o catalisador utilizado é básico, a lavagem com água acidificada (0,5% HCI) neutraliza o catalisador. A fase aquosa pode ser separada dos ésteres por decantação e posterior aquecimento para secagem e remoção da umidade (MOURA, 2008).

A Figura 2.1.2.2, a seguir, mostra um esquema da produção de biodiesel.

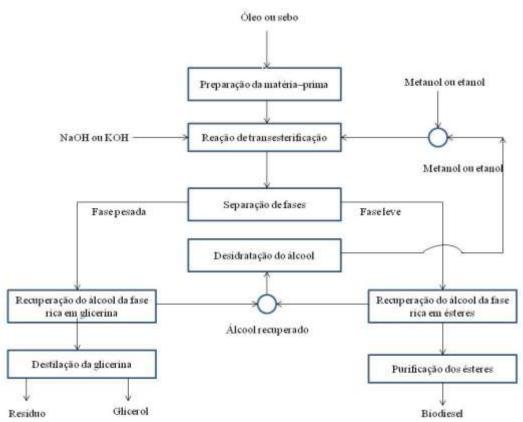


Figura 2.1.2.2: Esquema resumido da produção de biodiesel. Fonte: PARENTE (2003).

A fase pesada, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação. Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, liberando para as etapas seguintes os ésteres metílicos ou etílicos. Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação extrativa conforme PARENTE (2003).

No caso da desidratação do metanol, a destilação é simples, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é grande, não ocorrendo azeotropia. Diferentemente, a desidratação do etanol, complica-se em razão da azeotropia, associada à volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2011).

Os ésteres serão lavados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel (PESSANHA, 2013).

O glicerol obtido resultante da transesterificação de triglicerídeos com álcool apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que lhe conferem um baixo custo (OOI et al., 2004). A glicerina bruta, emergente do processo, mesmo com suas impurezas, constitui um subproduto que pode ser comercializado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessária a busca de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado neste processo. Este subproduto, na forma pura, possui inúmeras aplicações industriais (aditivos para a indústria de alimentos, química e farmacêutica) (YONG et al., 2001).

Dessa forma, existe um grande interesse na purificação do glicerol ou no seu reaproveitamento direto, sem tratamento, o que proporciona maior viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis (YONG *et al.*, 2001).

Existem ainda, estudos transformando o resíduo do processo de produção de biodiesel (glicerol e biomassa residual) em gás combustível através dos processos de combustão, gaseificação e depois de pirólise (VIBOON et al., 2011).

2.2 Glicerol

2.2.1 Cenário do glicerol

Uma das metas no setor industrial moderno é o reaproveitamento ou a exploração de produtos secundários provenientes dos processos industriais, principalmente os resíduos destinados à disposição. Um exemplo importante é dado pelo volumoso excedente de glicerol gerado pela indústria do biodiesel, um valioso subproduto, ainda nos dias de hoje amplamente tratado como um material de descarte ou de subaproveitamento (CASIELLO, MONOPOLI, et al., 2014).

No mercado, o composto químico propano-1,2,3-triol é tratado normalmente como glicerina, mesmo quando se aborda transações de venda e compra do composto puro: o glicerol como pode ser observado nos relatórios da *Energy Information Administration* (EIA, 2016), *Independent Chemical Information Service* (ICIS, 2016).

Conforme descrito no relatório da ICIS (2016), mais de dois terços da obtenção desta commodity provem do processo de obtenção do biodiesel. Na Ásia, a glicerina é derivada a partir de óleos vegetais, principalmente do óleo de palma ou óleo de coco oriundo da Malásia e das Filipinas respectivamente. Este continente é um grande exportador de glicerina para diversos países. Os Estados Unidos da América (EUA) são importadores do bem de consumo originários da Indonésia, Malásia, Argentina e do continente europeu. É importante mencionar que países nos quais a indústria química é madura, os contratos de compra e venda da glicerina é baseado na pureza de 99,5 - 99,7% pois a substância é elemento base da indústria farmacêutica e alimentícia, sendo assim o mercado destes países requerem certificação específica e contratos de curto período (mensal, trimestral, semestral até anual), o que reflete nos preços mais elevados quando comparados a glicerina oriunda de sebo com a comercializada em tambores, oriunda de vegetais (de grau farmacêutico).

Por fim, na América do Sul, os líderes do mercado de biorrenováveis são Brasil, Argentina e Colômbia, os quais trabalham com exportação da glicerina. A indústria argentina é conhecida pela eficácia no processamento de óleo, além dos grandes produtores possuírem empresas integradas verticalmente, os colocando numa posição preferencial à exportação. Contudo, a glicerina refinada oriunda da Argentina e da Colômbia, em sua maioria não possui certificação ou grau USP (*United States Pharmacopea*), mostrando que o setor ainda precisa amadurecer neste sentido mencionado em ICIS (2016).

O vasto território brasileiro e as condições climáticas são apontados pela EIA (2016) e pela ICIS (2016) como oportunidades de expansão do setor. Entre as biomassas, as mais usadas são a cana-de-açúcar para a produção do etanol e as oleaginosas como também os

mateiras lignocelulósicos como matéria-prima produção do biodiesel e para produção de energia respectivamente. Contudo o país busca ampliar o conceito de biorrefinaria e investir no segmento.

A literatura de (CIRIMINNA, PINA, *et al.*, 2014) mostra a variação do processo de obtenção do glicerol antes e após a implementação do biodiesel em diversos países. Na **Tabela 2.2.1.1** a seguir, é nítido notar que a adoção do biocombustível transformou o cenário das reações químicas envolvidas e das fábricas que atuam no setor gliceroquímico.

Tabela 2.2.1.1: Mudança no cenário produtivo do glicerol após o incentivo no mercado do biodiesel.

Fontes	1999	2009
Saponificação	24%	6%
Ácidos graxos	47%	21%
Biodiesel	9%	64%
Álcoois graxos	12%	8%
Rota sintética	6%	0%
Outros	2%	1%

Fonte: (CIRIMINNA, PINA, et al., 2014). Adaptado pela Autora.

2.2.2 Características

Descoberto em 1779 por Carl W. Scheele, durante a separação de uma mistura de óxido de chumbo II e óleo de oliva, glicerol é o nome comum do composto orgânico propano-1,2,3-triol, recentemente modificado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC,2013). Nomes sinônimos podem ser encontrados como trihidroxipropano, glicil-álcool, glicerina, glicerol, poliálcool (PAGLIARO e ROSSI, 2008) e (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009). A **Tabela 2.2.2.1**, abaixo, mostra a representação de alguns dados da molécula de glicerol.

Tabela 2.2.2.1: Algumas propriedades do glicerol a 20°C de temperatura e 1,0 atmosfera de pressão.

Propriedades do glicerol a 20°C e 1atm				
Fórmula química	C ₃ H ₅ (OH) ₃			
Massa molecular	92,09g/mol			
Densidade	1,261g/cm3			
Viscosidade	1,5Pa.s			
Ponto de fusão	18,2°C			
Ponto de ebulição	290°C			
Ponto de fulgor	160°C			

Fonte: (PAGLIARO e ROSSI, 2008). Adaptado pela Autora.

Pode ser encontrado na natureza em vegetais como: soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão manso. O glicerol é também um composto

considerado fundamental dentro do sistema metabólico de microrganismos; onde atua como precursor de numerosos compostos e como regulador de vários mecanismos bioquímicos intracelulares (LAGES *et al*, 1999).

Um número considerável de intermediários de síntese e produtos químicos podem ser obtidos a partir de glicerol através de rotas catalíticas otimizadas, assim como solventes podem ser obtidos usando rotas biológicas, partindo do glicerol como substrato (MOITY, BENAZZOUZ, et al., 2015).

O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. Devido às suas características físicas e químicas, apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, têxtil, tabaco, de ração animal, na fabricação de resinas e polímeros como o policarbonato, poliuretanas, poliamidas, poliéster, aditivos de combustível como o solketal, o acetal e; na indústria de alimentos como visto em Lages et al,(1999). O comércio desta substância química cresceu no final da década de 1950 com a comercialização de produtos de higiene pessoal na Europa e nos Estados Unidos. A rota de transformação do propeno em glicerol, ou seja, oriunda da petroquímica era muito comum na década de 1940, processo que se manteve dominante até o final da década de 1990, quando vários países começaram a se movimentar em direção a tecnologia da transesterificação de óleos vegetais e sebos como visto em (CIRIMINNA, PINA, et al., 2014).

A rota sintética da obtenção do propano-1,2,3-triol consistia na reação de cloração a temperatura de 500°C, no qual os mecanismos reacionais sugeridos indicaram a formação de radicais livres, gerando o cloreto de alila. Este reage com ácido hipocloroso (água sanitária) resultando na haloidrina. Por fim, o tratamento da haloidrina com excesso de base produz o glicerol como descrito em Zhou *et al.*,(2008). A **Figura 2.2.2.1**, abaixo, mostra o esquema de produção do glicerol na década de 1940.

Figura 2.2.2.1: Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno. **Fonte**: (MOTA, SILVA e GONÇALVES, 2009).

Por fim, há vários processos de transformação do glicerol com objetivo de valorizar esta matéria-prima. São estes: oxidação seletiva, etericação, desidratação, hidrogenólise, reforma a vapor, carboxilação, cetalização e acetalização, reação objetivo do presente trabalho.

A **Figura 2.2.2.2**, a seguir, ilustra de forma resumida as reações químicas mais conhecidas para o aproveitamento do glicerol e seus respectivos produtos.

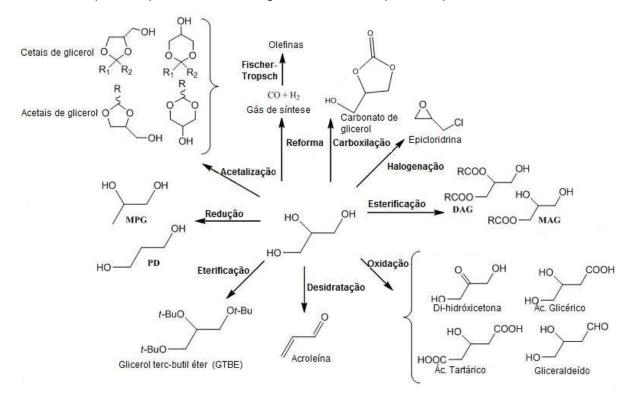


Figura 2.2.2.2: Representação de algumas reações químicas a partir do glicerol. **Fonte**: Eurochem (2014). Adaptado pela Autora.

Dentre as reações citadas acima, a reação de acetalização a partir de cetonas gera os cetais de glicerol e, as reações químicas a partir do glicerol e de compostos de função aldeído formam os acetais de glicerol, sendo esta a reação de interesse.

2.2.3 Reação de acetalização

O artigo de Bachmana de 1883 foi a primeiro trabalho na literatura científica a demonstrar a reação que poderia ocorrer entre álcoois e aldeídos quando submetido a aquecimento. Em 1901, Delepine, sem utilizar a mesma técnica de Bachmana dos tubos vedados (reator batelada primitivo), usou o mesmo procedimento com várias álcoois primários, secundários e terciários e fenóis. McElvain e Curry em 1948 testaram o uso do ácido sulfúrico em pequena quantidade como catalisador e conseguiram ampliar os produtos obtidos nesta reação para acetais, cetais com etileno e trimetilglicol. Por analogia, considerou-se que, possivelmente, a síntese acetais de cetona cíclicos poderia ser realizada pelo procedimento usado para a síntese dos acetais de glicerol usando aldeído (PIATANDOSI, ANDERSON, *et al.*, 1958).

O formaldeído ou metanal é na sua maioria, oriundo de fonte petroquímica, mas também pode ser originário do metanol produzido a partir do gás de síntese de biomassa (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011).

A **Figura 2.2.3.1**, a seguir, demonstra a reação estequiométrica entre o glicerol e a acetona, formando o solketal, produzido industrialmente por catálise homogênea realizada pelo catalisador PTSA. Pesquisas recentes demonstram o interesse em utilizar o solketal como aditivo de gasolina, a fim de evitar a formação de goma (MOTA, SILVA, *et al.*, 2010).

Figura 2.2.3.1: Reação de cetalização do glicerol com acetona. **Fonte**: (HONG, MCGIVERON, *et al.*, 2013). Adaptado pela Autora.

A reação de acetalização tem sido pesquisada devido ao potencial uso dos produtos como aditivos na gasolina e na mistura biodiesel/óleo diesel, devido à redução na viscosidade, contribuindo para o atendimento das normas específicas do ponto de fulgor da mistura e na resistência à oxidação do biodiesel como mencionado Royon *et al.* (2011). Os acetais podem ser usados como aditivos de combustíveis com a finalidade de reduzir as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e aldeídos não permitidos pela legislação de alguns países e melhorar o desempenho de fluido anti-congelante (MOITY, BENAZZOUZ, *et al.*, 2015).

No entanto, nem todos os acetais podem ser utilizados como aditivo de biodiesel e diesel. Alguns acetais apresentam baixos pontos de fulgor (menor temperatura na qual o vapor de uma substância está em concentração o suficiente para formar uma mistura inflamável quando em contato com uma fonte externa de calor) (DUFRAYER e CARRIM, 2014) e como um resultado, eles não são adequados para utilização como aditivos para motores do ciclo diesel. Acetais de glicerina, como são conhecidos, precisam cumprir especificações do óleo diesel enquanto acetais de etanol necessitam reagir com aldeídos de cadeias moleculares maiores, a fim de obter o adequado ponto de fulgor da mistura de combustíveis. Diante do exposto, os acetais de glicerol formados a partir de metanal são usados como surfactantes, aromatizantes, desinfetantes, em cosméticos como em fragrâncias, na indústria de alimentos na indústria farmacêutica (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011).

Os acetais podem ser produzidos através de catálise homogênea utilizando ácidos fortes como catalisadores tal como o ácido sulfúrico (H₂SO₄),o ácido fluorídrico (HF), o ácido clorídrico (HCI) ou ácido p-toluenossulfônico (PTSA). O desafio do processo é retirar a água do meio para favorecer a reação direta de formação dos acetais. Kaufhold e El-Chahawi (1996) depositaram uma patente na Alemanha sobre a catálise ácida homogênea para produção de acetais sob arraste a vapor usando hexano como solvente. Assim, a água seria retirada, descolando o equilíbrio da reação para a direita (na direção da formação dos produtos). No entanto, este processo acarreta problemas de corrosão, não apresentando rentabilidade.

O acetal de glicerol é a mistura de dois dos isômeros que são formados reagindo glicerol com formaldeído: 1,3-dioxan-5-ol (55% em peso) e 1,3-dioxolan-4-metanol (45% em peso). No trabalho de (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011) um reator de vidro de 500mL de volume, manta de vidro para o aquecimento do sistema e sistema de refluxo e condensador foi usado para avaliar o estudo cinético da reação usando a resina Amberlyst 47 como catalisador, resultando na conversão de 50% quando sistema estava sob agitação de 1750 rpm a temperatura de 80°C por 400 minutos ou 6 horas e 40 minutos.

É válido citar que o trabalho descrito acima foi o texto base de inspiração para a presente dissertação. Neste ínterim, alguns aspectos foram modificados para a realização desta pesquisa como tempo de reação, catalisador, agitação, tipo de reator empregado.

A **Figura 2.2.3.2**, abaixo, mostra a reação de formação dos acetais de interesse para o presente estudo. É válido notar que o equilíbrio entre a formação do 1,3 dioxan-5-ol ou 5-hidróxi-1,3-dioxana e o 1,3 dioxonlan-4-metanol ou 4-hidróxi-1,3-dioxolana e a formação de água que interfere diretamente no avanço da reação, deslocando o equilíbrio químico para a esquerda em direção as reagentes.

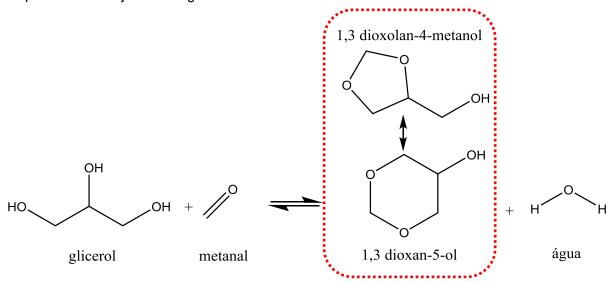


Figura 2.2.3.2: Reação de acetalização do glicerol com formaldeído. **Fonte**: (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011). Adaptado pela Autora.

A reação da Figura 2.2.3.2, acima, mostra a reação de formação da molécula do anel de quatro carbonos e 2 oxigênios (1,3 dioxan-5-ol) muda para o isômero de cadeia, formando um ciclo de três carbonos e dois oxigênios (1,3 dioxolan-4-metanol) de fórmula química C₄H₈O₃.

Os acetais e cetais de glicerol só recentemente foram classificados como solventes de baixa toxicidade de base biológica, mesmo sendo compostos estudados de 1883 por Bachmana entre outros que os classificaram como intermediários químicos como visto em (PIATANDOSI, ANDERSON, et al., 1958). Em particular, glicerol 1,2-isopropilideno, outra nomenclatura para o solketal, é comumente utilizados em síntese orgânica para introduzir a forma protegida do glicerol em rotas químicas. As suas propriedades de solventes foram recentemente destacadas, uma vez que é agora fabricado a uma escala industrial a um custo competitivo como mencionado anteriormente por (CIRIMINNA, PINA, et al., 2014). De várias patentes de invenção descreveram a utilização de acetais e os cetais de glicerol como solventes, agentes de coalescência em tintas ou como agentes de acoplamento. Em algumas formulações, podem substituir o 2-metoxietanol ou o 2-butoxietanol, dois compostos de alta toxicidade e também éteres de etileno glicol (MOITY, BENAZZOUZ, et al., 2015).

2.2.4 Cinética

A reação reversível da acetalização do glicerol com metanal, modelo pseudohomogêneo, ilustrada na **Figura 2.2.3.2** do Capítulo 2, está representada de forma geral abaixo na **Figura 2.2.4.1**.

$$aA + bB = \frac{k_1}{k_2} = cC + dD$$

Figura 2.2.4.1: Modelo de reação química geral.

Os itens em maiúsculo representam os reagentes e os coeficientes estequiométricos da reação estão em minúsculo. O k_1 é a velocidade específica da reação direta enquanto o k_2 refere-se à indireta ou reação reversa.

Desta forma, o reagente o glicerol foi identificado como o reagente A, o metanal como o reagente B. O produto como C é a mistura 1,3-dioxan-5-ol e 1,3 dioxolan-4-metanol e; o produto D é a água.

Sendo assim, a **Equação 2.2.4.1** a seguir mostra a taxa da reação em função do consumo do reagente A, o glicerol.

$$(-r_A) = k_1 C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta} - k_2 C_C^{\alpha} C_D^{\delta}$$

Equação 2.2.4.1

Legenda:

- (−r_A): taxa da reação;
- C_A^{lpha} : concentração do reagente A (glicerol) elevado ao coeficiente da reação, não sendo necessariamente o mesmo valor do coeficiente esquiométrico;
- C_B^{β} : concentração do reagente B (metanal) elevado ao coeficiente da reação, não sendo necessariamente o mesmo valor do coeficiente esquiométrico;
- C_C^χ : concentração do produto C (1,3-dioxan-5-ol e 1,3 dioxolan-4-metanol) elevado ao coeficiente da reação, não sendo necessariamente o mesmo valor do coeficiente esquiométrico;
- C_D^{δ} : concentração do produto D (água) elevado ao coeficiente da reação, não sendo necessariamente o mesmo valor do coeficiente estequiométrico.

A ordem da reação será dada por n, aonde $n=\alpha+\beta$, os coeficientes dos reagentes. Se o valor de α for igual ao do coeficiente estequiométrico a e, β igual ao coeficiente b, daí a ordem n será n=a+b.

A conversão X_A será calculada em função do N_{A0} que é o número de mols da espécie A no início da reação e N_A no fim da reação. A **Equação 2.2.4.2** mostra a conversão X_A que varia de 0 a 1.

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$
 Equação 2.2.4.2

No estudo de cinética $\Theta_{\scriptscriptstyle B}$ refere-se a razão entre os números de moles das espécies B e A iniciais, também conhecido como razão molar.

$$\Theta_{\scriptscriptstyle B} = rac{N_{\scriptscriptstyle B0}}{N_{\scriptscriptstyle A0}}$$
 Equação 2.2.4.3

Assim, Θ_{C} e Θ_{D} é a razão entre os produtos em relação ao reagente limitante A no início da reação.

$$\Theta_C = rac{N_{C0}}{N_{A0}}$$
 Equação 2.2.4.4

$$\Theta_D = rac{N_{D0}}{N_{A0}}$$
 Equação 2.2.4.5

O sistema batelada a volume constante, a concentração do glicerol, o reagente A final, pode ser calculado a partir da conversão X_A, em porcentagem, que está apresentada na **Equação 2.2.4.6** para o reagente A, **Equação 2.2.4.7** para o reagente B, **Equação 2.2.4.8** para o produto C e **Equação 2.2.4.9** para a água.

$$C_A = C_{A0} \cdot (1 - X_A)$$
 Equação 2.2.4.6

$$C_B = C_{A0}(\Theta_B - \frac{b}{a}X_A)$$
 Equação 2.2.4.7

$$C_C = C_{A0}(\Theta_C + \frac{c}{a}X_A)$$
 Equação 2.2.4.8

$$C_D = C_{A0}(\Theta_D + \frac{d}{a}X_A)$$
 Equação 2.2.4.9

Por fim, a equação diferencial para o cálculo do produto está apresentada a seguir na **Equação 2.2.4.10**.

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_C \cdot C_D$$
 Equação 2.2.4.10

2.3 Catálise

2.3.1 Definição

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter. Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt não chegou a concluir que suas pedras "ferviam" por causa da água armazenada nos microporos. Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de peneira molecular em 1932. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Reações químicas catalisadas tanto por catalisadores sólidos quanto por catalisadores líquidos envolvem rupturas de ligações químicas de alta energia, desempenhando papel importante em vários processos industriais. Ainda que a presença de um catalisador possa facilmente alterar a velocidade específica de uma reação, a característica mais importante é a seletividade, a fim de se obter, predominantemente, o produto desejado (LEVENSPIEL, 1974).

A **Figura 2.3.1.1**, a seguir, apresentada o gráfico que relaciona a energia dos reagentes com os estágios da reação. Pode ser notado que no exemplo, a energia de estado inicial dos reagentes é maior do que a dos produtos, indicando que tais espécies de produto são mais estáveis. Além disso, a curva de maior de energia indica a energia de ativação da reação sem catalisador. A curva menor indica o caminho da reação na presença do catalisador. Assim, o catalisador é a espécie envolvida no processo que reduz a energia da reação possibilitando que a mesma ocorra (LEVENSPIEL, 1974).



Figura 2.3.1.1: Representação gráfica influência do catalisador na energia da reação. **Fonte**: (LEVENSPIEL, 1974).

Catalisadores são fundamentais em uma sociedade industrial sustentável, pois aliam cuidados com o meio ambiente e viabilidade econômica. Com o uso de catalisadores têm-se processos com menor consumo energético, melhor uso dos recursos naturais, redução de subprodutos e eliminação de efluentes com potencial contaminante. Dentre os catalisadores heterogêneos, as zeólitas são o material mais utilizado, sendo amplamente aplicados em refinarias, petroquímicas e indústrias de química fina (ENZWEILER, BARBOSA-COUTINHO e SCHWAAB, 2013).

No entanto, devido às pesquisas, ao custo financeiro e ao desenvolvimento das operações unitárias, faz somente um pouco mais de quatro décadas que as zeólitas vêm ganhando espaço no setor industrial, como por exemplo, a utilização de zeólitas como catalisadores de craqueamento catalítico datam de 1962 e o uso da zeólita ZSM-5 para converter metanol em gasolina, no denominado Processo Mobil é de 1985 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Com isso, pode-se definir zeólita como um composto de silicatos e aluminosilicatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional é formada por tetraedros de (SiO₄)⁻ e (AlO₄)⁻, ligados pelos átomos de oxigênio, também conhecido pela fórmula geral TO₄ (T= Si ou Al) contendo canais e cavidades de dimensões moleculares (CORMA, DOMINE e VALENCIA, 2003). Contudo, há outras espécies de zeólitas nas quais compostos coordenados de fósforo (P) e de berílio (Be) ocupam as posições tetraédricas (RESENDE, MONTE e PAIVA, 2008).

2.3.2 Estrutura das zeólitas

A estrutura cristalina da zeólita dos tetraedros TO₄ indica que cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros e isto denomina a unidade básica primária (UBC). O agrupamento de alguns tetraedros dá origem à unidade secundária de construção (SBU), como ilustra a **Figura 2.3.2.1**, que então se combina em uma estrutura maior ainda, formando estruturas de poliedros conhecidos como subunidades estruturais (SSU) (CLIFTON, 1987).

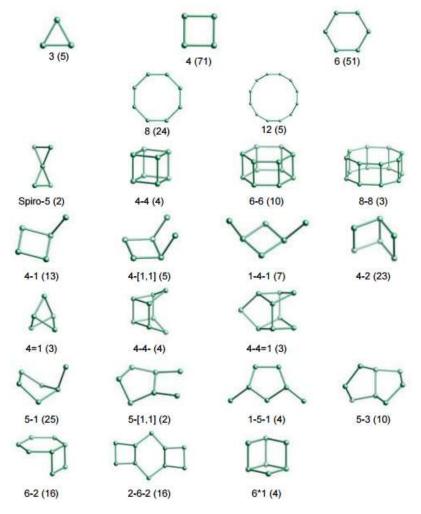


Figura 2.3.2.1: SBU. Fonte: International Zeolite Association (2016).

As unidades secundárias de construção são agrupadas em poliedros ou cavidades, os quais são elementos característicos de alguns grupos ou famílias de zeólitas: α , β , γ , ϵ . A combinação das unidades secundárias de construção propicia a formação de estruturas mais complexas, como na **Figura 2.3.2.2**, que ilustra as unidades básicas das zeólitas β ou sodalita e da ferrierita ou pentasil.

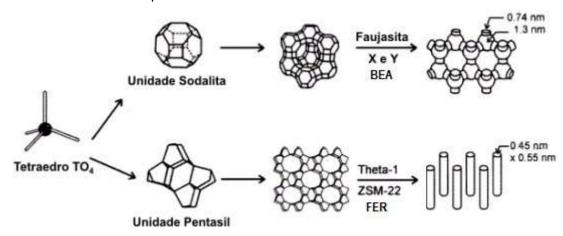


Figura 2.3.2.2: Nucleação das SBU. **Fonte**: (WEITKAMP, 2000), citado por Figuerêdo (2013). Adaptado pela Autora.

A razão Si/Al ou SAR no sistema da reação desempenha um papel importante na determinação da estrutura e composição do produto cristalizado. Contudo, esta relação está intrinsecamente ligada ao preparo das zeólitas. Por exemplo, a zeólita α (SAR<5) é confeccionada de maneira distinta a da zeólita β (SAR > 5), com alto teor de sílica, é preparada a partir de gel com elevada razão de Si/Al e fraca alcalinidade como citado em Filho (2011).

2.3.3 Fórmula da célula unitária

As zeólitas possuem grande área específica e alta capacidade de adsorção. São, ainda, considerados materiais com marcante estabilidade térmica e hidrotérmica (MARTÍNEZ e CORMA, 2011). Catalisadores do tipo zeóltias possuem elevada acidez, sendo largamente aplicados em reações catalíticas heterogêneas que requerem sítios ácidos (O'CONNOR, VAN STEEN e DRY, 1996). A **Equação 2.3.3.1**, abaixo, mostra a fórmula molecar geral para a composição química das zeólitas (LUZ, 1995).

$$M_{y_n} \left[\left(AlO_2 \right)_x \left(SiO_2 \right)_y \right] . wH_2O$$
 Equação 2.3.3.1

Legenda:

 M = cátions de compensação, normalmente da família dos metais alcalinos e alcalinos terrosos ou íon amônio, embora outros cátions orgânicos possam ser usados; x = números de átomos de alumínio por cela unitária;

n = valência do cátion;

y = número de átomos de silício por cela unitária;

w = coeficiente de moléculas de água.

As propriedades físico-químicas das zeólitas lhes conferem características de peneiras moleculares, tornando-as aplicavéis nos mais diversos ramos industriais como o nas refinarias e nas centrais petroquímicas (CORMA, DOMINE e VALENCIA, 2003). Outras propriedades das zeólitas são:

- Alta estabilidade Térmica (se decompõem entre 700 e 1300 °C);
- Seletividade de forma (selecionam a entrada de substâncias);
- Hidrofobicidade (quando possui razão Si/Al altas);
- Hidrofilicidade (quando possui razão Si/Al baixas);
- Acidez (podem ter acidez de Brönsted ou de Lewis);
- CTC (capacidade de troca catiônica);
- Alta área específica interna (90 % Área total no intervalo de 300 m² e 700 m²).

A utilização de zeólitas naturais em processos de obtenção de produtos de menor valor agregado, enquanto que as zeólitas sintéticas são "moldadas" de acordo com a demanda específica, como é o caso dos catalisadores (CLIFTON, 1987).

2.3.4 Seletividade e Acidez

A seletividade nas zeólitas está intrinsecamente conectada à difusão dos reagentes no espaço intramolecular destes sólidos, assim como da dificuldade da saída de produtos formados ou da impossibilidade de formação de um intermediário por este ser mais volumoso do que o espaço intramolecular. Assim as zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas visando melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalítica como indica GUISNET (2004).

A seletividade devido ao formato de uma zeólita deve-se ao fato da maioria dos centros ativos estarem localizados nas cavidades, nas interseções dos canais ou nos canais do sistema poroso das mesmas, cujas dimensões podem ser próximas das apresentadas pelas moléculas (reagentes ou produtos de interesse). Esses poros podem ser considerados como pequenos reatores; então se compreende que a disposição e número desses reatores nos cristalitos, sua forma e tamanho, formam os poros das zeólitas, onde se determinam a velocidade, a estabilidade e a seletividade das reações (FIGUEREDO, 2013).

A distribuição dos átomos de alumínio fixos na rede cristalina tridimensional contribui, significativamente, para a acidez das zeólitas. Esta propriedade tem origem na presença de prótons que estabilizam o excesso de carga negativa associada ao alumínio nos sítios

tetraédricos, como ilustrado na **Figura 2.3.4.1** como citou FILHO (2011). (GUISNET e MAGNOUX, 1992) Relataram que as zeólitas possuem geralmente sítios de Brönsted, provenientes do próton ligado ao átomo de oxigênio da rede zeolítica e, a desidroxilação destes sítios, a temperaturas acima de 650°C, deve originar os sítios de Lewis.

Figura 2.3.4.1: Tipos de sítios nas zeólitas. Fonte: FILHO (2011).

2.3.5 Zeólita BEA

A patente registrada em 1967 de (WADLINGER e ROSINSKI, 1967) mostrou o uso de bases orgânicas, dentre as quais o íon amônio como direcionador orgânico, no meio de síntese, possibilitando a síntese de zeólitas de alta sílica como a zeólita β (BETA ou também denominada BEA), isto é, zeólitas de origem sintética. Com isso, surgiu um novo campo de pesquisa e desenvolvimento de síntese de novas estruturas, principalmente zeólitas com alta concentração de sílica com novas aplicações: adsorventes, catalisadores e trocadores de íons. E, quanto as variáveis de composição, é comum mencionar as quantidades dos reagentes como e em termo de razão molares dos óxidos, exemplo, SiO₂/Al₂O₃ ou SAR (SOUZA, 2007).

A zeólita BEA é da família da zeólita sodalita. Sua estrutura foi determinada apenas em 1988. É uma zeólita mesoporosa, o que favorece reações com compostos que possuem grande diâmetro cinético. A zeólita β é tradicionalmente sintetizada em meio alcalino com íons de tretaetilamônio como direcionador de estrutura. Por fim, as principais fontes de obtenção de alumínio para a síntese da zeólita BEA são: aluminato de sódio, pseudoboemita, sulfato de alumínio, o nitrato de alumínio e o caolin (argila branca) e; para a fonte de silício são usados frequentemente: sílica fumê, sílica coloidal e sílica-gel ainda de acordo com Souza (2007).

A **Figura 2.3.5.1** ilustra a estrutura da zeólita BEA, onde sua fórmula geral é dada por $Na_n(Al_nSi_{64-n}O_{129})$, na qual o valor de n (valência do cátion deve ser menor do que 7) conforme (PETKOWICZ, PERGHER e MACHADO, 2004).

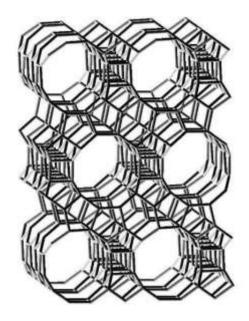


Figura 2.3.5.1: Representação das células unitárias que compõem a zeólita beta. **Fonte**: (MALVESTI, MIGNONI, *et al.*, 2009)

2.3.6 Zeólita Ferrierita

A primeira descrição do material foi realizada pelo geólogo americano Richard Percival Devereux Graham em 1918 na província de *British Columbia* no Canadá, mais precisamente no lago Kamloops e, o nome de tal sólido foi uma homenagem ao geólogo e engenheiro de minas canadense Walter Frederick Ferrier, o responsável pela descoberta como indica a literatura de Baerlocher & McCuscker (2007). A **Figura 2.3.6.1** mostra a ferrierita natural.



Figura 2.3.6.1: Imagem de uma ferrierita natural. Fonte: Google Imagens.

Apesar de ser de origem natural, pode ser sintetizada em escala, desta forma, há controle no tamanho dos poros e na pureza do material. A zeólita é conhecida por ser um catalisador de alta seletividade para a reação de isomerização de buteno a isobuteno. Alguns outros trabalhos mencionam também a utilização de FER para a produção de

olefinas leves (etileno, propileno e buteno) a partir de nafta de craqueamento e composto relacionado com nafta de craqueamento (LEE, PARK, et al., 2013).

A zeólita ferrierita ou FER é da família da zeólita pentasil. É conhecida por possuir sítios ácidos de Bronsted (BAERLOCHER e MCCUSKER, 2007).

No entanto, a dimensão reduzida do sistema de poros em relação ao tamanho dos substratos típicos pode ser um fator restritivo para explorar plenamente o potencial da zeólita ferrierita em algumas das reações como a do presente trabalho, a reação de acetalização do glicerol, buscando expandir a sua aplicação a processos novos.

A **Figura 2.3.6.2**, a seguir, mostra a representação da estrutura da zeólita ferrierita, aonde o paralelepípedo tracejado indica a localização de sua célula unitária (QUINTELA, 2011).

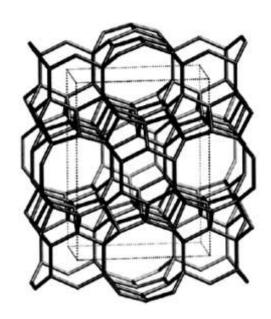


Figura 2.3.6.2: Estrutra da zeólita ferrierita. Fonte: (BAERLOCHER e MCCUSKER, 2007).

2.4 Análise Instrumental

2.4.1 BET

A área de superfície específica de um pó é determinada por adsorção física de um gás na superfície do sólido, através do cálculo da quantidade de gás adsorvido correspondente a monocamada sobre a superfície (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

O processo de adsorção pode ser compreendido como físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Na fisissorção, moléculas de adsorvato são adsorvidas sobre a superfície do material de forma não específica, formando ligações de Van Der Walls; as forças formadas são fracas tornando o processo reversível, ou seja, há dessorção e a natureza da espécie é

mantida (LEVENSPIEL, 1974). Pode formar sistema multicamada, contudo cada camada é formada completamente antes que haja a deposição da seguinte. O material inicial a ser adsorvido é o adsorvato, e o material sólido em cuja superfície ocorre a adsorção é chamado de adsorvente.

Na quimissorção, o processo é específico, com formação de ligações químicas covalentes ou por ligações de hidrogênio, onde as interações são fortes e de curto alcance. A espécie adsorvida sofre transformações e a energia de adsorção envolvida é maior do que a energia de fissisorção. A quimissorção só é possível numa única camada (SCHMAL, 2011).

A Figura 2.4.1.1 mostra os tipos de isotermas de adsorção.

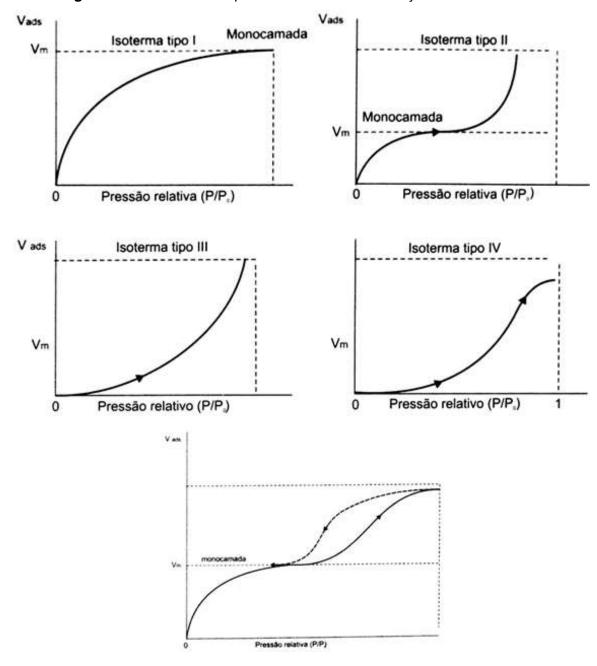


Figura 2.4.1.1: Isotermas de adsorção. Fonte: Schmal (2011). Adaptado pela Autora.

Os gráficos são denominados isotermas de adsorção, os quais relacionam o gás adsorvido com a pressão de equilíbrio, mantendo-se a temperatura do sistema de análise constante (PENA, VIEIRA, *et al.*, 2008).

Na técnica experimental de BET, mede-se o volume do gás que é adsorvido sobre a superfície. É importante salientar que o referido volume está relacionado com a pressão de vapor, no qual tem temperatura constante. Além disso, a pressão de referência é a pressão de vapor do líquido puro (P₀). Desta forma, pode-se entender que:

- (P/P₀) =0,01pode-se concluir que o volume adsorvido é ínfimo;
- (P/P₀) =0,1 pode-se concluir que o volume adsorvido é a monocamada;
- $(P/P_0) \ge 0.1$ pode-se concluir que o volume adsorvido é de multicamadas.

As Isotermas tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. É comum encontrar Isotermas do tipo II e III em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que as isotermas tipo II mostram um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não o apresentam devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato. Isotermas tipo III e V são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato e adsorvente é baixa. A diferença entre a isoterma III e a IV, é que na última o caminho final não é assintótico, como pode ser observado na **Figura 2.4.1.1**, como indicou (FIGUEIREDO, 2012).

A equação de adsorção segundo Brunauer, Emmet e Teller é mostrada a seguir:

$$\frac{1}{\left[V_a\left(\frac{P}{P_0}-1\right)\right]} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m \cdot C}$$
 Equação 2.4.1.1

Legenda:

- P é a pressão de vapor parcial do gás adsorvido (Pascal) em equilíbrio com a superfície na temperatura de -196°C;
- P₀ é a pressão de saturação do gás adsorvido (Pascal);
- V_a é o volume do gás adsorvido na temperatura e pressão padrão (273,15K e 1,013×10¹⁵ Pa);
- Vm é o volume de gás adsorvido nas condições citadas acima, para produzir uma monocamada aparente na superfície da amostra, em mililitros;
- C = constante adimensional que está relacionada com a entalpia de adsorção do gás adsorvido sobre a amostra em pó.

2.4.2 DRX de sólido

A Lei de Bragg refere-se à **Equação 2.4.2.1** conceituada pelos físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg em 1913, que receberam o Prêmio Nobel de Física em 1915 devido à determinação das estruturas cristalinas de cloreto de sódio, sulfeto de zinco e do diamante. A variável d é a distância entre camadas atômicas em um cristal, e a variável lambda (λ) é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, aonde n é um número inteiro.

 $n\lambda = 2dsen\Theta$ Equação 2.4.2.1

A difração de Raio X (DRX) derivado do inglês *X-ray diffraction* (XRD) é uma evidência direta da estrutura periódica de cristais. Os raios X são gerados por transições de camada interna dos átomos. O espalhamento dos raios X pela estrutura ordenada de um cristal resulta na interferência entre os raios espalhados, seja uma interferência construtiva ou destrutiva, devido às distâncias entre os centros que espalham o feixe são da mesma ordem de grandeza do que o comprimento de onda da radiação. Logo, ocorre o fenômeno da difração (SANTOS e FERREIRA, 2011).

2.4.3 MEV e EDS

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O primeiro trabalho reconhecido descrevendo o conceito de um MEV é o de (KNOLL, 1935). A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do inglês *Scanning Electron Microscopy* (SEM) utiliza feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Segundo Dedavid *et al.*(2007) e Newbury et al. (1992) o princípio de funcionamento consiste de um sistema de bobinas de deflexão, de onde o feixe pode ser guiado, monitorando a superfície da amostra segundo uma malha retangular. Por isso, o sinal de imagem é resultado da interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra, isto é, o sinal que chega ao detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação.

A fonte de elétrons é composta, geralmente, de tungstênio (W), o qual aquecido realiza trabalho numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Com isso, o feixe de elétrons tem seu foco

ajustado para a amostra, através do uso de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (GOLDSTEIN, NEWBURY, et al., 1992).

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A técnica de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a freqüência eletromagnética (v) pela relação E = hv, onde "h" é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são frequentemente determinados por estequiometria (CALLISTER, 2000).

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos (KESTENBAC e W.J, 1994).

2.4.4 CGFID

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica consolidada para a análise de misturas que contêm compostos voláteis e semi voláteis, sendo que seu uso está amplamente difundido nos laboratórios de pesquisas das mais diversas áreas, como petroquímica, fragrâncias, farmacêutica e ambiental (PEDROSO, 2011).

O sistema de detecção em GC deve responder aos analitos previamente separados na coluna cromatográfica e que chegam ao detector como bandas discretas em fase gasosa. O detector monitora a passagem dessas bandas discretas, a qual normalmente ocorre na faixa de poucos segundos, resultando em um sinal transiente. Em função de algumas características dos detectores, eles podem ser classificados como (MCNAIR e MILLER, 2009):

- a) seletivos ou universais, caso responda para poucos ou para muitos analitos diferentes;
- b) destrutivos ou n\u00e3o destrutivos, se a integridade do analito \u00e9 mantida ou n\u00e3o durante a detec\u00e7\u00e3o e
- c) sensíveis à concentração ou ao fluxo de massa, se o detector fornece uma resposta proporcional à concentração do analito naquela banda discreta ou à quantidade absoluta do analito.

Os detectores mais empregados em GC são o detector de ionização em chama (FID, Flame Ionization Detector), o detector de condutividade térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), o detector de captura de elétrons (ECD, *Electron Capture Detector*) e o espectrômetro de massas (MS, *Mass Spectrometer*). O detector ideal deve apresentar algumas características, como detectar pequenas quantidades, fornecer resposta linear aos analitos em várias ordens de grandeza, apresentar estabilidade e reprodutibilidade, ter sensibilidade adequada, operar em temperaturas de ambiente até 300 °C, ser de fácil operação e apresentar tempo de resposta curto (GROB, 2004).

2.5 Planejamento de Experimento

2.5.1 Conceito

Os planejamentos de experimentos podem ser usados para o desenvolvimento de novos processos, na resolução de problemas em procedimentos atuais, na otimização (no caso da Metodologia de Superfície de Resposta) ou para a obtenção de um processo que apresente robustez e seja pouco sensível a variações de fontes externas do processo (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Por ser uma ferramenta de controle ou melhoramento de desempenho, é importante buscar compreender as variáveis influentes no processo, estudá-las para poder propor soluções aos desafios enfrentados. O planejamento de experimentos é uma ferramenta de engenharia importante para melhorar um processo de fabricação, mas tem também extensiva aplicação no desenvolvimento de novos processos (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A aplicação dessas técnicas no desenvolvimento do processo pode resultar em:

- 1) Melhora no desempenho produtivo;
- 2) Redução do desvio padrão nos produtos, consequentemente redução nas perdas;
- Redução no tempo de desenvolvimento e nos custos.

2.5.2 Modelo Fatorial

O planejamento fatorial completo é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores), o que permite a combinação de fatores em níveis a fim de se obter a análise da variável. A técnica é útil para medir influências de uma ou mais variáveis na resposta de um processo, sendo a única fonte de predição de interação entre os fatores (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

A representação de um planejamento fatorial de dois níveis (-1; +1) é n^k , onde n vale 2 e k corresponde ao número de fatores.

Os modelos de ajustes do planejamento fatorial são expressos por equações lineares, que podem estar representadas em variáveis codificadas ou variáveis reais. É válido salientar que o planejamento fatorial pode ser executado em replicatas, a fim de se calcular os desvios-padrão ponto a ponto e o erro de cada linha do experimento, gerando crescimento significativo no trabalho a ser avaliado, ou pode-se optar por realizar replicatas nos pontos centrais, que são os pontos entre os níveis a ser avaliados. Quando há dois níveis sendo avaliados, o ponto central é o ponto 0 (zero), contudo a ferramenta estatística permite a avaliação de mais níveis como *n* igual 3, por exemplo. Efetuando-se triplicatas no ponto central, pode-se calcular o erro padrão para o modelo, garantindo um intervalo de confiança de 95% como mencionado em RODRIGUEZ e IEMMA (2005).

A **Equação 2.5.2.1**, a seguir, mostra a relação entre a variável independente ou resposta (y₁₂₃) em relação às influências dos três fatores no modelo, como foi atribuído ao presente trabalho.

$$y_{123} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + e$$
 Equação 2.5.2.1

Na aplicação do modelo fatorial, o universo a ser avaliado pode ser compreendido como o espaço dentro do cubo, cujos vértices representam os pontos do planejamento fatorial e o, o ponto central, assim como a nomenclatura induz, está no meio do cubo.

A **Figura 2.5.2.1**, a seguir mostra o volume de controle ou o espaço no qual o modelo oriundo do planejamento experimental é significativo.

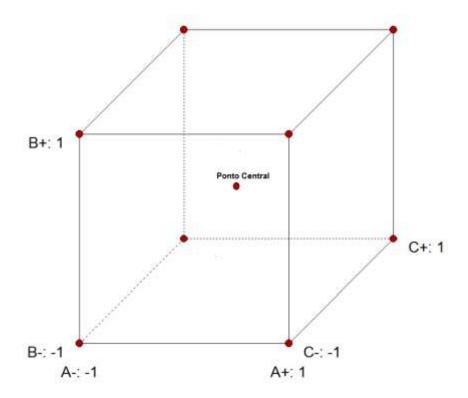


Figura 2.5.2.1: Modelo fatorial expresso no cubo. **Fonte**: Software Design Expert v.10. Adaptado pela Autora.

Para interpretar os resultados obtidos, precisa-se realizar a Análise de Variância ou ANOVA. Com isso, vários ajustes, se forem necessários, podem ser efetuados a fim de que o modelo gere resultados consistentes e significativos onde prob F> 0,05.

Ferramentas de interpretação importante são o R² e o *Lack of Fit*, ambos usados para o teste da probabilidade de F. Serão mais discutidos na sessão de resultados no Capítulo 4.

2.5.3 R2W e Estudo cinético

As técnicas de problemas inversos no estudo de sistemas de adsorção têm se mostrado promissoras, devido a grande importância na obtenção dos parâmetros cinéticos descritos pela cromatografia (COSTA, SANTANA, *et al.*, 2008) citado por Ribeiro *et al.* (2012). Há vários trabalhos na literatura que demonstram a eficácia da combinação da análise do erro quadrático com uma rotina inversa na obtenção de parâmetros com boa precisão. Esta ferramenta será usada para calcular as velocidades específicas das reações direta e inversa da acetalização do glicerol, a partir dos dados obtidos na cromatografia gasosa.

O volume do reator (mL), massa (g) de glicerol, peso molecular (g.mol⁻¹) do glicerol, massa (g) do metanal, peso molecular (g.mol⁻¹) do metanal e conversão (X_A %) são os dados necessários a serem inseridos neste simulador para cada tempo (min) da reação.

A melhor solução é obtida pela função dos resíduos quadrados **Equação 2.5.3.1**, que por sua vez, é obtida pela comparação das concentrações observadas experimentalmente (C_{i EXP}) e calculadas teoricamente (C_{i CAL}).

$$Q = \sum_{i=1}^{n} (C_{i_{CM}} - C_{i_{EXP}})^2$$
 Equação 2.5.3.1

Com os valores de k₁ e k₋₁, foram calculadas as constantes de equilíbrio **Equação 2.5.3.2**, que permitiram obter as conversões teóricas, através da **Equação 2.5.3.3**.

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_1}$$
 Equação 2.5.3.2

$$K_{eq} = \frac{C_C.C_D}{C_A.C_R}$$
 Equação 2.5.3.3

Na Equação 2.5.3.3, a constante de equilíbrio é relacionada à concentração das espécies considerando a estequiometria da reação. A concentração dos compostos pode ser convertida em conversão que é determinada com o valor da constante de equilíbrio como citado por COSTA, SANTANA, *et al* (2008). Com uma modificação na Equação 2.5.3.3, foi possível calcular a conversão de glicerol no equilíbrio $X_{A eq}$, para $C_{A0} = C_{B0}$, **Equação 2.5.3.4**.

$$K_{eq} = \frac{(C_C)_{eq}.(C_D)_{eq}}{(C_A)_{eq}.(C_B)_{eq}} = \frac{(C_{A0}.X_{Aeq})^2}{C_{A0}^2.(1-X_{Aeq})^2} = \frac{X_{Aeq}^2}{(1-X_{Aeq})^2} \Rightarrow X_{Aeq} = \frac{\sqrt{K_{eq}}}{(1+K_{eq})} \quad \text{Equação 2.5.3.4}$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

O glicerol (99,5 % P. A.) utilizado no presente trabalho provém da empresa VETEC. O formaldeído ou metanal (36% P.A.) usado foi adquirido da empresa PROQUÍMIOS. A glicerina loira, oriunda de processo industrial.

As zeólitas BEA e ferrierita utilizadas foram fornecidas pelo PROCAT.

O catalisador homogêneo PSTA QGP65M utilizado foi adquirido de processo industrial. A denominação da solução refere-se a própria composição da solução: 65% m/v de ácido p-toluenossulfônico em metanol.

O padrão analítico, um frasco contendo 100 mL de da mistura 1,3-dioxan-5-ol (60%) e 1,3 dioxolan-4-metanol (40%), foi adquirido da Sigma-Aldrich.

A **Figura 3.1.1.1**, abaixo, mostra o aspecto das zeólitas utilizadas no presente trabalho. Apesar de possuírem SAR distintos, dependendo da metodologia de síntese, as zeólitas podem ter aspectos visuais mais próximos, como por exemplo, a granulometria.



Figura 3.1.1.1: Zeólita H-BEA à esquerda e H-Fer à direita. Fonte: Autora.

3.1.2 Equipamentos auxiliares

A mufla foi utilizada para calcinar as zeólitas BEA e FER, sob 500 °C por 4h a rampa de aquecimento de 10°C/min (CASANOVA, MEZZALIRA, *et al.*, 2011).

A estufa foi usada para guardar os sólidos (sob 100 °C) recém-calcinados ao abrigo da umidade, a fim de ser prontamente utilizados nas reações de catálise heterogênea.

3.1.3 Reator

Para as reações do planejamento de experimentos, as reações em branco e as reações de reuso dos catalisadores, foi utilizado um sistema com reator batelada de 100 mL de volume da empresa *Parr Instrument Company*, modelo 4848.

A **Figura 3.1.3.1**, a seguir, mostra a fotografia real do reator usado para os experimentos localizado no laboratório GreenTec, prédio do LADEQ sala 202.



Figura 3.1.3.1: Sistema reacional em operação para as reações de análise fatorial e reuso. **Fonte**: Autora.

Para as reações de curva cinética das zeólitas BEA e FER, assim como da avaliação do catalisador PTSA e as reações cinéticas avaliando o uso de glicerina loira, foi usado o reator de 300 mL de volume, proveniente da empresa Parr Instrument Company modelo 4836. Tal reator precisou ser usado devido à existência de um sistema de retirada de alíquotas, aparato necessário para avaliação cinética das reações químicas. A **Figura 3.1.2.2** mostra o sistema reacional com válvula de retirada de alíquotas.



Figura 3.1.3.2: Sistema reacional em operação para as reações de avalição cinética. **Fonte**: Autora.

3.2 Análise Instrumental

3.2.1 BET

A área superficial específica, o volume e o diâmetro médio de mesoporo foram determinados através do método BET (Brunauer, Emmett and Teller) a área superficial acumulativa, volume, diâmetro médio e distribuição de poros, usando-se o método BJH (Barret, Joyner and Halenda).

As análises foram realizadas em um equipamento Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer proveniente da empresa Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH a partir da isoterma de adsorção/dessorção.

As amostras, após o processo de pesagem, foram submetidas a tratamento térmico, isto é, secagem a 300° C sob vácuo de 5×10^{-3} torr, por um período de 24 horas. Depois, foram resfriadas até temperatura ambiente e suas massas foram aferidas novamente antes de se iniciar as análises a temperatura de -196 °C, obtendo assim as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , em diferentes pressões parciais do referido gás.

3.2.2 DRX

Para as medidas de difração de raios X de baixo ângulo foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Rigaku com radiação α de cobre (Cu). O intervalo analisado foi de 2θ

de 5 a 80° e com passo de 0,02°. Esta análise foi realizada no laboratório LACES no sétimo andar do Instituto de Química da UFRJ.

3.2.3 MEV e EDS

As análises de Miscroscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio X foram realizadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) localizado no Campus da Cidade Universitária. O equipamento utilizado foi TM3030Plus da marca Hitachi High-Technologies, número de série 156028-01. Primeiro foram realizadas as imagens da superfície dos sólidos e depois, as análises de composição química de superfície através da técnica EDS.

A amostra na forma de pó foi dispersa em isopropanol e seca, logo após foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) em um metalizador e fixada ao porta-amostra por uma fita adesiva de carbono

3.2.4 GCFID

GCFID (Cromatografia gasosa com Detector Ionizador de Chama) foi análise instrumental requerida para quantificar o produto de interesse. As amostras provenientes das reações de acetalização do glicerol foram submetidas a análises por cromatografia gasosa em um cromatógrafo gasoso (GC-FID) da companhia SHIMADZU GC2010, acoplado a um espectrômetro de massas GCMS-QP2010 Plus.

Coluna: CARBOWAX da empresa *Agilent* (100% Polietilenoglicol, 30 metros de comprimento por 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de 0,25 µm);

A programação de análise utilizada foi a seguinte:

- Temperatura do detector: 290 °C;
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- 50 °C a 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto; de 200 °C a 290°C, com taxa de 5°C/minuto;
- Tempo total de análise: 30 minutos;
- volume total de injeção: 1µL.

Para as análises de cromatografia gasosa, a injeção é automática, podendo analisar em uma batelada, mais de 50 amostras.

Os padrões de glicerol formal, obtido pela Sigma-Aldrich, foram analisados nas condições acima, bem como seus fatores de resposta. Os cálculos de conversão do glicerol

e rendimento e seletividade dos acetais de glicerol foram realizados através das seguintes equações:

$$Conversão(\%) = \left(\frac{A_{produtos}}{A_{produtos} + A_{glicerol}}\right) \cdot 100$$
 Equação 3.2.4.1

$$\operatorname{Re} n \operatorname{dim} ento\left(\%\right) = \left(\frac{A_{produto}}{A_{total}}\right) \cdot 100$$
 Equação 3.2.4.2

$$Seletividade(\%) = \left(\frac{\text{Re } n \dim ento_{produto}}{Conversão}\right) \cdot 100$$
 Equação 3.2.4.3

3.2.5 Curva de Calibração

A partir da confecção do planejamento experimental, fixando a massa do glicerol em 20 gramas, foi possível programar a curva de calibração externa, na qual a avalia a relação entre a áreas medianas (obtida a partir de análises em triplicatas de cada amostra) com as amostras das concentrações do glicerol, desde 0,2 mol/L até 1 mol/L. A **Tabela 3.2.5.1** mostra os dados obtidos nos cromatogramas de injeção do reagente de acordo com sua respectiva concentração.

Tabela 3.2.5.1: Relação entre as áreas médias e as concentrações do padrão externo.

Conc. (mol/L)	A ₁	A_2	A_3	Desvio padrão	Área média
0,2	2114943,3	2284240	2211683	69349,72598	2203622,1
0,4	5065802,3	5057439,2	5155692,4	44477,03881	5092977,97
0,6	7869766,3	8283082,5	7986772,2	173947,775	8046540,33
0,8	10214768	10407637	10315943	78770,06587	10312782,7
1	13074717	13091672	13091435	7937,248545	13085941,4

Neste ínterim, foi possível produzir o gráfico referente à curva de calibração externa do equipamento. Se, dentro das condições planejadas, as reações de acetalização do glicerol não ocorressem, as concentrações do glicerol nas análises seriam de um molar, contudo, quanto mais tais reações avançassem, as concentrações de glicerol na saída seriam menores, caminhando no sentido do ponto mínimo do gráfico abaixo, 0,2 mol/L, representado na **Figura 3.2.5.1.**

14 Área média do sinal cromatográfico 12 10 8 6 4 y = 1E + 07x - 346960 $R^2 = 0,9982$ 2 0 0 0,2 0.4 0.6 0,8 1 Concentração do glicerol (mol/L)

Curva de calibração para o reator de 100mL

Figura 3.2.5.1: Curva de calibração do glicerol reator de 100mL.

A Figura 3.2.5.2 mostra a curva de calibração para as reações cinéticas, realizadas no reator de 300mL de volume. Cada ponto do gráfico é referente a uma dada concentração realizada em triplicata por análise de cromatografia gasosa.

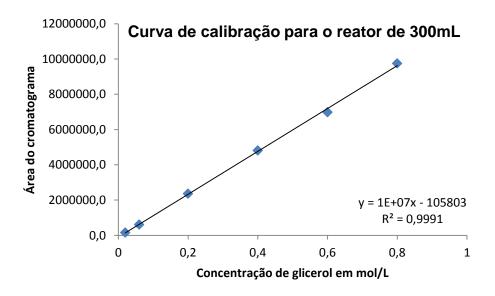


Figura 3.2.5.2: Curva de calibração do glicerol reator de 300mL.

3.2.6 Planejamento de Experimento

O método de análise fatorial 2³ mais 3 pontos centrais (total de 11 reações) foi utilizado para a realização dos estudos da influência das variáveis no sistema reacional de 100mL de volume, capacidade nominal do reator modelo 4848 da *Parr Instrument Company*. As variáveis dependentes foram selecionadas de acordo com a publicação de AGIRRE,

GARCIA, et al. (2011) que não utilizou a ferramenta estatística para analisar os efeitos da temperatura (80 °C, 90 °C e 100 °C), da razão molar entre o glicerol e o metanal (1:1; 2:1 e 3:1) e da agitação, em rotações por minuto (1250 rpm e 1750 rpm); com tempo reacional de 50 minutos até 800 minutos (13h 20 min) usando a resina Amberlyst 47 com a finalidade de avaliar as velocidades específicas das reações de formação de acetal de glicerol (5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróxi-1,3-dioxolana).

A fim de ampliar o campo pesquisado, a temperatura inferior do sistema a ser avaliado foi reduzida de 80 °C (do texto de referência) para 60 °C, proposta para o nível (-1) do presente texto.

A partir dos dados acima, foi preciso adaptar o intervalo de estudo da variável agitação, pois o limite do sistema do reator modelo 4848 é de 700rpm. Desta forma, surgiu o interesse de se avaliar a influência da agitação mecânica em sistemas de agitação mediana. Sendo assim, a faixa avaliada foi de 400 rpm e 700 rpm para o par ordenado (-1; +1) dos níveis de agitação mecânica do sistema.

O glicerol foi escolhido como reagente limitante da reação, uma vez que a que conversão dele foi avaliada no CG-FID. Aliado a isto, foi estabelecido a massa fixa de 20 gramas de glicerol ou 0,2174 mol, pois tal fração é a quantidade mínima do reagente que o agitador consegue movimentar. Então, a razão molar do sistema a ser avaliado foi partir da razão estequiométrica em direção ao excesso do aldeído, isto é, as razões molares entre o glicerol e o metanal avaliadas foram 1:1 e 1:4, referentes ao nível inferior (-1) e o nível superior (+1) respectivamente.

A massa de catalisador também foi atribuída como variável independente do sistema, pois não foram encontrados textos na literatura relatando o uso das zeólitas BEA ou ferrierita na reação de acetalização do glicerol. Assim como AGIRRE, GARCIA, *et al.* (2011) estudaram a referida reação usando 5% de massa de Amberlyst 47 na avaliação cinética deles, a massa de catalisador usada foi 5% em massa em relação a massa do reagente limitante, logo foram adicionados 1,0 grama de zeólita a cada reação do planejamento experimental. Todas as reações do planejamento experimental foram feitas com tempo fixo de 2 horas. Já na reações de avaliação cinética, as alíquotas começaram a ser retiradas nos primeiros 5 minutos de reação até 4 horas, com intervalos distintos de retirada de alíquota.

A **Tabela 3.2.6.1** ilustra as reações feitas para cada zeólita avaliada, ou seja, foram realizadas reações sem uso de quaisquer catalisadores para três intervalos: (-1,-1,-1); (0,0,0) e (+1,+1,+1), além das 11 reações para avaliação estatística.

Tabela 3.2.6.1 : Planejamento experimental pa	ara avaliação da zeólita (3 e da ferrierita.
--	----------------------------	--------------------

Reação	a ₁	a ₂	a ₃	T (°C)	Razão molar	Agitação (rpm)
1	-1	-1	-1	60	1:1	400
2	1	-1	-1	100	1:1	400
3	-1	1	-1	60	1:4	400
4	1	1	-1	100	1:4	400
5	-1	-1	1	60	1:1	700
6	1	-1	1	100	1:1	700
7	-1	1	1	60	1:4	700
8	1	1	1	100	1:4	700
9	0	0	0	80	1:2,5	550
10	0	0	0	80	1:2,5	550
11	0	0	0	80	1:2,5	550

A molaridade foi calculada a partir dos dados de densidade, porcentagem massa/volume e massa molecular, contidas no frasco. A **Tabela 3.2.6.2** mostra a propriedade física do glicerol, oriunda do frasco da VETEC e, o valor da massa molaridade do glicerol para 20 gramas da substância. Tais informações são importantes para cálculos no Capítulo 4.

Tabela 3.2.6.2: Molaridade do glicerol ideal no sistema reacional.

Glicerol VETEC	
Massa molar (g/mol)	92,09
Massa glicerol (g)	20
Molaridade do glicerol (mol/L)	0,2174

Para o cálculo necessário de metanal, foi necessário usar as propriedades encontradas no frasco do referido reagente: densidade, porcentagem massa por volume e massa molecular, a fim de calcular a molaridade da solução concentrada, isto é, a do regente no recipiente de origem. A **Tabela 3.2.6.3**, a seguir, ilustra tais propriedades do metanal da PROQUÍMIOS.

Tabela 3.2.6.3: Molaridade do metanal concentrado.

Para o metanal	
Massa molecular metanal (g/mol)	30,3
d(g/L)	1,09
% (m/v)	37
Molar. (mol/L)	13,31

Com os dados apresentados acima, foi possível calcular o volume necessário a ser adicionado de metanal para cada razão molar. Contudo, como o os reagentes foram carregados no reator antes do início do processo em batelada não alimentada com o auxílio de uma balança não analítica (duas casas decimais) de prato aberto, com capacidade máxima de 2,0kg da empresa Shimadzu modelo BL3200HL, foi preciso saber a massa a ser adicionada em cada razão molar de glicerol e metanal.

A **Tabela 3.2.6.4** indica as massas ideais de metanal aproximadas usadas nas reações.

Tabela 3.2.6.4:	Volume e	peso de metanal ideal	para cada razão molar.

Razão molar	Volume (mL)	Massa (g)	
1:1	16,33	17,80	
1:2,5	40,83	44,51	
1:4	65,33	71,21	

A razão molar se refere a relação entre as moléculas de interesse, portanto, como o formaldeído se encontra em solução aquosa, foi necessário saber a massa de metanal contida nas alíquotas a ser carregadas no reator. Pode-se notar que assim, foi feita a verificação da relação molar entre os reagentes. Neste ínterim, tais massas foram importantes para cálculos de conversão X_A (%) apresentadas no Capítulo 4.

A **Tabela 3.2.6.5** aprecia os valores teóricos, não aproximados, das massas tanto do metanal quanto da água nas alíquotas usadas para razão molar nos níveis (-1,+1) e no ponto central, aonde a razão molar é a média das encontradas em cada um dos níveis de análise.

Tabela 3.2.6.5: Relação de metanal e água teórica em cada razão molar avaliada.

Massa	Prova real		
Razão molar	Metanal (g)	Água (g)	Soma (g)
1:1	6,58	11,21	17,80
1:2,5	16,46	28,04	44,50
1:4	26,35	44,86	71,21

Para a identificação e quantificação dos produtos formados, foi necessária a aquisição do padrão analítico glicerol formal (acetal de glicerol) da Sigma-Aldrich, mencionado no início deste capítulo. Por este motivo, as informações técnicas da substância estão apresentadas na **Tabela 3.2.6.6** a seguir.

Tabela 3.2.6.6: Informações e propriedades do acetal de glicerol.

Propriedades	Dados	Nomenclatura
Pureza (%)	>98,0	
Estabilizador (%)	0,02	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol
Composição (%)	60	5-hidróxi-1,3-dioxana
	40	4-hidróximetil-1,3-dioxolana
Massa molar (g/mol)	104,1	
Ponto de ebulição (°C)	192-193	
N° CAS	99569-11-6	

Fonte: Sigma-Aldrich.

A solução padrão, descrita acima, foi usada como fator determinante na identificação do pico referente à saída do produto da coluna CARBOWAX nas análises de cromatografia gasosa com detector ionizador de chama.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Catalisadores

4.1.1 BET

Como mencionado no item 3.2.1 do Capítulo de Materiais e Métodos, as análises foram realizadas em um equipamento Tristar 3000 Surface Area and Porosimetry Analyzer da marca Micromeritics. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmet e Teller), o volume específico e o diâmetro de poros foram obtidos pelo método BJH a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N₂.

A **Figura 4.1.1.1** ilustra a interação entre a quantidade adsorvida de nitrogênio em (cm³/g) com a relação entre as pressões parciais do referido gás na superfície da zeólita BEA calcinada, ou seja, da H-BEA.

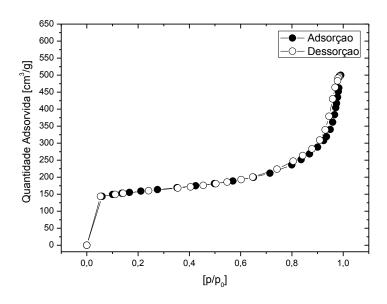


Figura 4.1.1.1: Curva de adsorção e dessorção do N₂ da H-BEA.

Pode ser observado acima, na **Figura 4.1.1.1**, que a aparência da isoterma da amostra H-BEA é muito próxima à isoterma do tipo II, mostrando um modelo de monocamada incompleto, que ocorre, geralmente, em materiais macroporosos, quando o Volume molar tende ao infinito ($V_m \rightarrow \infty$). É válido ressaltar que a zeólita H-BEA é um material mesoporoso, logo há tendência a se comportar entre os modelos de monocamada dos tipos I e II. No caso desta amostra, está mais próxima do tipo II.

A **Figura 4.1.1.2**, a seguir, mostra o gráfico que relaciona o Volume molar adsorvido de N₂ com a fração entre as pressões parciais do volume de gás adsorvido em relação a pressão de vapor do líquido puro, P₀. Como P/P₀ está próximo de 0,1, pode-se concluir que

o modelo está próximo do tipo I, o modelo da monocamada, comumente encontrada em materiais microporosos de acordo com a literatura de Schmal (2011).

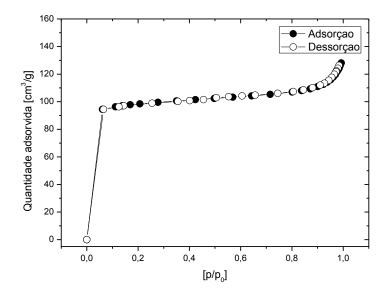


Figura 4.1.1.2: Curva de adsorção e dessorção do N₂ da H-FER.

A **Tabela 4.1.1.1** identifica os resultados obtidos nas análises de BET para as zeólitas H-BEA e H-FER oriundos da adsorção de N_2 . Nesta tabela é possível notar que a área BET em [m^2/g] da zeólita H-BEA é muito maior do que a da zeólita H-FERR, contudo a área de microporos de ambas é próxima. A área externa da zeólita H-BEA é, aproximadamente, dez vezes maior do que a área externa da H-FER em [m^2/g].

Tabela 4.1.1.1: Análise	textural of	das zeólitas	H-BEA e H-FER.
-------------------------	-------------	--------------	----------------

RESULTADOS	H-BEA	H-FER
Área _{BET} [m²/g]	535	328
Área _{MICROPOROS} [m²/g]	337	309
Área _{externa} [m²/g]	198	19,0
Volume _{TOTAL} [cm ³ /g]	0,56	0,18
Volume MICROPOROS [cm³/g]	0,15	0,15
Volume _{BJH/DES} [cm³/g]	0,53	0,04
Tamanho médio de poros _{BET} [nm]	4,20	2,20
Tamanho médio de poros _{BJH/DES} [nm]	13,6	7,70

Os resultados da **Tabela 4.1.1.1** comprovam que a zeólita H-FER é essencialmente microporosa (0~2 nm) e que a zeólita H-BEA possui uma contribuição significativa de área e volume de poros com poros maiores do que os microporos, chamados de mesoporos (2~50

nm), provavelmente devido a contribuição da área externa e entre partículas. Essa característica da zeólita H-BEA se deve á sua produção em grande escala industrial.

As **Figuras 4.1.1.3** e **4.1.1.4** apresentam a distribuição de poros onde se confirmam que a zeólita H-FER possui sua maior contribuição na adsorção de N_2 dentro dos microporos, em torno dos 5 nm, enquanto que a zeólita H-BEA possui uma contribuição significativa com poros de tamanhos maiores (microporosos) em torno de 35 e 50 nm.

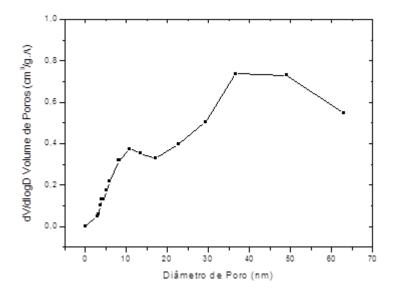


Figura 4.1.1.3: Relação entre o volume e o diâmetro de poros na dessorção de N₂ na zeólita H-BEA.

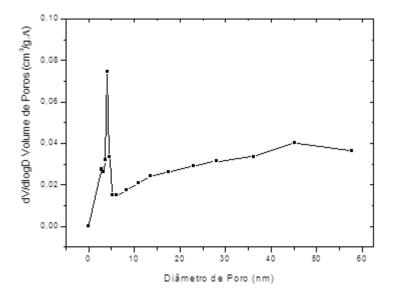


Figura 4.1.1.4: Relação entre o volume e o diâmetro de poros na dessorção de N₂ na zeólita H-FER.

4.1.2 DRX

Com as análises de difração de raios-X, pelo método de pó, foi possível verificar a integridade da estrutura das zeólitas BEA antes e após a calcinação (500 °C) conforme pode ser observado na **Figura 4.1.2.1**. A curva vermelha, acima, descrita como H-BEA mostra a

zeólita calcinada e, a curva inferior, denominada BEA-NH₄⁺ refere-se à zeólita não calcinada ou amoniacal.

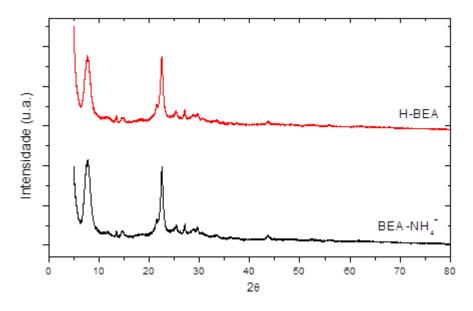


Figura 4.1.2.1: DRX da zéolita Beta.

Pode-se observar na figura acima que a zeólita BEA não sofreu alterações em sua estrutura após processo de calcinação. Além disso, apresenta como característica principal, picos de alta intensidade localizados entre 2θ = 7-32°, e, portanto, confirmam a estrutura e a cristalinidade da referida zeólita. Convém ressaltar que os picos localizados nas posições 2θ nos valores de 7,5 e 22,5 são típicos da zeólita BEA tanto em sua forma sódica, como em sua forma amoniacal, os mesmos resultados foram obtidos por (MOLLER, YILMAZ, *et al.*, 2001).

A **Figura 4.1.2.2** apresenta o difratograma de raios X das zeólitas ferrierita ou FER. Assim como no caso discutido anteriormente, a estrutura da zeólita se manteve após o procedimento de calcinação. A curva superior, vermelha, denominada H-FER refere-se à forma calcinada da zeólita enquanto a curva inferior, negra, à não calcinada ou amoniacal.

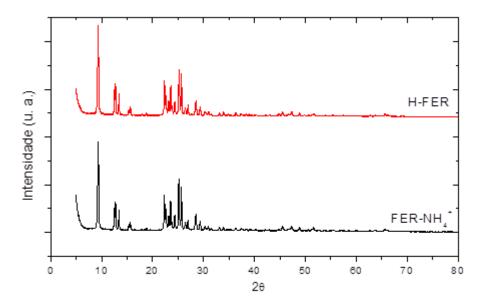


Figura 4.1.2.2: DRX da zeólita FER.

Os picos de difração característicos dos zeólitas FER aparecem quando 20 vale :

- $9,5^{\circ}$;
- 13,4°;
- 17,28°;
- 22,4°;
- $23,5^{\circ}$;
- $24,3^{\circ}$;
- 25,1°;
- 25,6°.

4.1.3 MEV e EDS

Esta técnica indicada para investigar a morfologia de superfícies, desgaste mecânico, corrosão superficial, forma e tamanho de grão, etc. A técnica de micro análise por EDS acoplada ao MEV fornece uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície do material.

A **Figura 4.1.3.1** mostra a imagem obtida pela técnica MEV da zeólita beta não calcinada a esquerda e a imagem da mesma zeólita após a calcinação. É possível compreender que não houve mudança na aparência do sólido após a calcinação.

A **Figura 4.1.3.2** mostra uma ampliação da imagem da zeólita beta calcinada, na qual alguns diâmetros de partículas foram mensurados. Pode-se concluir, através desta imagem, que a distribuição dos diâmetros das partículas está na faixa de 0,4μm até 1,12μm.

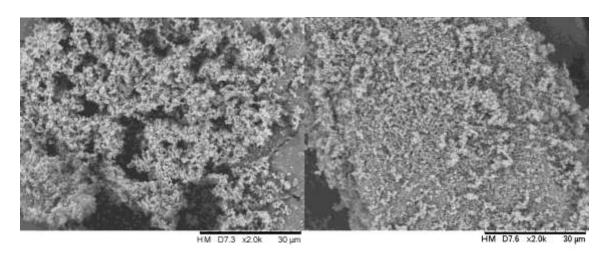


Figura 4.1.3.1: NH₄⁺BEA⁻ à esquerda e H-BEA à direita.

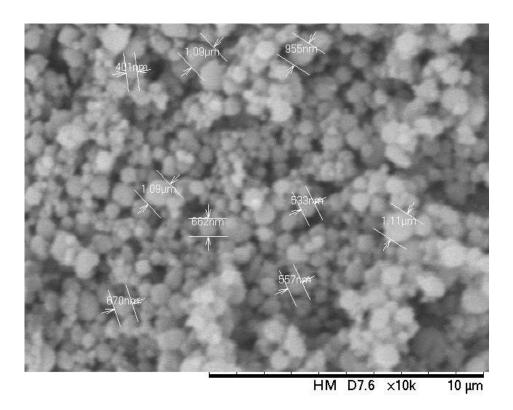


Figura 4.1.3.2: Análise do diâmetro da partícula de H-BEA.

Enfim, a análise de EDS, que analisa a composição da superfície do sólido. Na **Figura 4.1.3.3**, através do sinal detectado para cada elemento químico, foi possível descobrir sua composição mássica. Assim, observa-se que a composição da zeólita beta calcinada compreende os elementos químicos: alumínio (2,54% em massa), oxigênio (48,34% em massa) e silício (49,12% em massa). O sinal que mostra a presença de ouro na amostra é devido ao metal adicionado à superfície para fazer a devida análise.

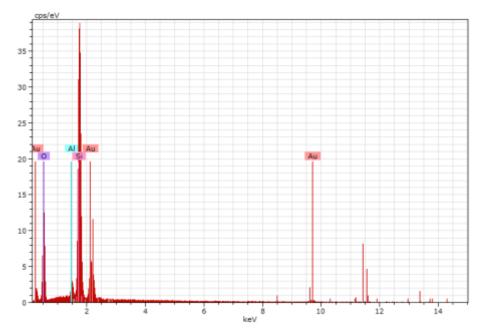


Figura 4.1.3.3: Análise de EDS da zeólita H-BEA.

A **Figura 4.1.3.4** mostra a imagem obtida pela técnica MEV da zeólita ferrierita não calcinada a esquerda e a imagem da mesma zeólita após a calcinação. É possível compreender que não houve mudança na aparência do sólido após a calcinação.

A **Figura 4.1.3.5** mostra uma ampliação da imagem da zeólita ferrierita calcinada, na qual alguns diâmetros de partículas foram mensurados. Pode-se concluir, através desta imagem, que a distribuição dos diâmetros das partículas está na faixa de 12μm até 21,5μm.

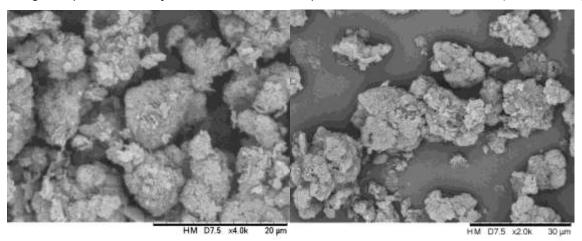


Figura 4.1.3.4: : NH₄⁺FER à esquerda e H-FER à direita.

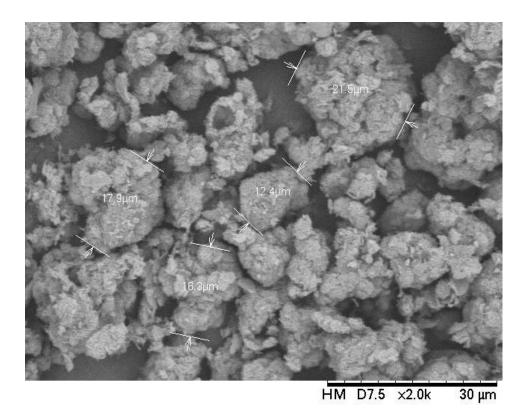


Figura 4.1.3.5: Análise do diâmetro da partícula de H-FER.

Por fim, a análise de EDS, que analisa a composição da superfície do sólido. Na **Figura 4.1.3.6**, através do sinal detectado para cada elemento químico, foi possível descobrir sua composição mássica. Assim, observa-se que a composição da zeólita ferrierita calcinada compreende os elementos químicos: alumínio (5,79% em massa), oxigênio (49,84% em massa) e silício (44,37% em massa). O sinal que mostra a presença de ouro na amostra é devido ao metal adicionado à superfície para fazer a devida análise.

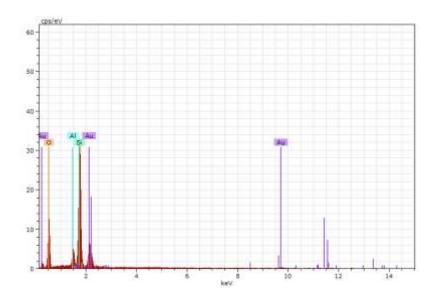


Figura 4.1.3.6: Análise de EDS da zeólita H-FER.

4.2 Cálculo da Conversão e Seletividade

4.2.1 Reações em branco

As reações em branco são importantes, pois servem de base para cálculos e interpretações do sistema reacional. Com isso, as reações denominadas branco, para o sistema catalítico do presente trabalho, são aquelas realizadas nas mesmas condições de temperatura, razão molar, agitação e no mesmo tempo das demais, contudo não houve adição de catalisador, tornando-as reações de base ou de calibração do modelo avaliado.

Os cromatogramas das reações sem uso de catalisadores nas seguintes condições:

- $(-1,-1,-1) = (60^{\circ}C; 1:1; 400 \text{rpm})$
- $(0,0,0) = (80^{\circ}C; 1:2,5; 550 \text{rpm})$
- $(+1,+1,+1) = (100^{\circ}C; 1:4; 700 \text{rpm})$

Os cromatogramas das três reações acima estão no item 7.1.1 do Anexo I. O grupo de Agirre, Garcia *et al*, (2011) entre outros, citou que a reação de acetalização do glicerol pode ocorrer mesmo sem a presença de catalisador nas mesmas condições de temperatura e razão molar utilizadas nos pontos (0,0,0) e (+1,+1,+1). O presente estudo testou a reação nas condições mínimas, do ponto central e máximas do modelo fatorial apresentado anteriormente. Pode ser observado na **Tabela 4.2.1.1** que a reação não ocorreu nas condições mínimas: 60°C, razão molar 1:1 e 400 rpm, de agitação por duas horas. Contudo, houve reação nas outras condições citadas na literatura quanto neste texto. É válido salientar que a simbologia R6 e S6 referem-se ao rendimento e a seletividade para a formação do composto 5-hidróxi-1,3-dioxana, ao passo que, R5 e S5 ilustram o rendimento e a seletividade para o composto 4-hidróxi-1,3-dioxalana. Enfim, R2 e S2 indicam o rendimento e a seletividade para a geração do dietilenoglicol, composto identificado com auxílio da técnica de espectrometria de massas, não ilustrada no presente texto.

Tabela 4.2.1.1: Resultados obtidos nas reações sem uso de catalisador.

Reações	X _A (%)	R6 (%)	R5 (%)	S6 (%)	S5 (%)	R2(%)	S2(%)
(-1,-1,-1)	-	-	-	-	-	-	-
(0,0,0)	30,82	23,24	13,30	22,27	16,90	63,46	60,83
(1,1,1)	35,38	20,23	19,95	25,06	18,74	59,82	56,20

4.2.2 Cálculo da Conversão X_A e Seletividade para a zeólita H-BEA

Os valores das massas utilizadas no planejamento experimental, utilizando a zeólita H-BEA como catalisador estão dispostos a seguir na **Tabela 4.2.2.1**.

Reação	Massa Glicerol (g)	Massa metanal (g)	Massa de H-BEA (g)
1	20,04	18,04	1,01
2	20,03	17,82	1,01
3	20,00	71,80	1,01
4	20,07	74,40	1,08
5	20,04	17,90	1,03
6	20,05	17,80	1,01
7	20,00	71,40	1,03
8	20,02	71,24	1,03
9	20,10	44,92	1,03
10	20,08	44,60	1,00
11	20,08	44,52	1,04

A partir dos valores das massas, foi possível calcular as concentrações iniciais dos reagentes glicerol e metanal, representados pelo par ordenado (C_{A0} , C_{B0}). A partir disso, os números de moles iniciais dos reagentes (N_{A0} , N_{B0}) foram calculados e, consequentemente, a razão molar Θ_B cujas fórmulas foram referenciadas no item 2.2.4 do Capítulo 2. Pode-se notar que as razões molares estão dentro dos valores previstos na teoria apresentada no item 3.2.6 do Capítulo 3. Por fim, foram calculadas as concentrações iniciais (C_{A0} , C_{B0}) que aliadas aos valores de concentrações finais obtidos a partir de cromatografia gasosa (C_A) resultaram no cálculo da conversão de cada reação química (X_A). A **Tabela 4.2.2.2**, a seguir, mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.2.2.2: Cálculo de X_A para experimentos com a zeólita H-BEA.

Experimento	C _{A0}	C _A	C _{B0}	N _{A0}	N _A	N _{B0}	$\theta_B = N_{B0}/N_{A0}$	Volume (L)	X _A (%)
1	9,03	6,63	9,22	0,22	0,16	0,22	1,02	0,02	26,59
2	9,07	3,51	9,15	0,22	0,08	0,22	1,01	0,02	61,29
3	4,48	2,42	18,25	0,22	0,12	0,88	4,07	0,05	45,99
4	4,38	1,40	18,44	0,22	0,07	0,92	4,21	0,05	68,07
5	9,06	6,50	9,18	0,22	0,16	0,22	1,01	0,02	28,22
6	9,07	4,88	9,14	0,22	0,12	0,22	1,01	0,02	46,22
7	4,50	2,56	18,22	0,22	0,12	0,88	4,05	0,05	43,08
8	4,51	1,67	18,20	0,22	0,08	0,88	4,04	0,05	62,95
9	6,01	3,26	15,23	0,22	0,12	0,55	2,54	0,04	45,71
10	6,03	3,39	15,19	0,22	0,12	0,55	2,52	0,04	43,74
11	6,03	3,42	15,17	0,22	0,12	0,55	2,52	0,04	43,30

Observando a **Tabela 4.2.2.2**, acima, pode-se observar que a reação de menor rendimento foi a reação química do experimento 1, na qual todos os fatores estavam em

seus níveis mínimos, ou seja, (-1,-1,-1) ou em variáveis reais (60°C, 1:1, 400rpm) ilustrados na **Tabela 3.2.6.1** do Capítulo 3. Seis experimentos resultaram em conversões na faixa de 43-46%, inclusive os experimentos do ponto central. Em três reações rendimentos acima dos 60% foram obtidos. E a reação de melhor rendimento foi a reação do experimento 4, (+1,+1,-1) ou ainda (100°C, 1:4, 400rpm) por duas horas. A **Tabela 4.2.2.3** mostra os rendimentos e as seletividades obtidas em cada experimento realizado com uso da zeólita H-BEA como catalisador. É válido salientar que a simbologia R6 e S6 referem-se ao rendimento e a seletividade para a formação do composto 5-hidróxi-1,3-dioxana, ao passo que, R5 e S5 ilustram o rendimento e a seletividade para o composto 4-hidróxi-1,3-dioxalana. Enfim, R2 e S2 indicam o rendimento e a seletividade para a geração do dietilenoglicol.

Tabela 4.2.2.3: Rendimento e Seletividade uso da zéolita H-BEA.

Reação	R6 (%)	R5 (%)	R2(%)	S6(%)	S5(%)	S2(%)
1	15,02	18,39	66,59	6,77	16,92	76,31
2	82,39	3,89	13,73	96,17	0,56	3,27
3	12,17	31,60	56,22	7,05	27,63	65,32
4	44,58	24,15	31,27	54,58	14,54	30,88
5	15,49	18,18	66,33	7,14	16,19	76,67
6	58,48	9,86	31,66	71,65	4,79	23,57
7	11,58	33,91	54,51	6,71	31,82	61,46
8	36,40	27,74	35,86	40,57	19,80	39,63
9	24,13	28,28	47,59	19,50	24,83	55,68
10	22,07	29,24	48,69	16,90	26,50	56,61
11	23,87	28,28	47,85	18,98	25,49	55,53

Pode-se concluir, a partir dos dados acima, que as condições utilizadas no experimento 2 cuja conversão foi de 61,29%, convergiram na maior seletividade de formação do produto desejado 5-hidróxi-1,3-dioxana (S6 = 96,17%). O sexto experimento ($X_A = 46,22\%$) apresentou a segunda maior seletividade para a formação deste mesmo produto (S6 = 71,64%) e o segundo maior rendimento (R6 = 58,48%). As reações do ponto central (9, 10 e 11) mostraram maior seletividade na produção do subproduto dietilenoglicol. As reações 1 e 5, com os menores valores, conversão $X_A < 30\%$, foram pouco seletivas para a formação dos dois produtos principais (5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróxi-1,3-dioxalana). A reação 4, de maior conversão, apresentou rendimento de 44,58% para a formação do produto 5-hidróxi-1,3-dioxana (R6) e 24,15% para o produto 4-hidróxi-1,3-dioxalana (R5), não mostrou alta seletividade na formação de ambos.

4.2.3 Cálculo da Conversão X_A e Seletividade para a zeólita H-FER

Os valores das massas utilizadas no planejamento experimental, utilizando a zeólita H-FER como catalisador estão dispostos a seguir na **Tabela 4.2.3.1**.

Reação	Massa Glicerol (g)	Massa metanal (g)	Massa de H-FER (g)
1	20,07	17,82	1,02
2	20,08	17,80	1,10
3	20,19	71,40	1,03
4	20,08	71,42	1,02
5	20,00	17,81	1,03
6	20,10	17,80	1,02
7	20,00	71,21	1,03
8	20,08	71,22	1,10
9	20,03	44,70	1,00
10	20,01	44,52	1,01
11	20,03	44,65	1,01

Tabela 4.2.3.1: Massas reais utilizadas nos experimentos com a zeólita H-FER.

A partir dos valores das massas, foi possível calcular as concentrações iniciais dos reagentes glicerol e metanal, representados pelo par ordenado (C_{A0} , C_{B0}). A partir disso, os números de moles iniciais dos reagentes (N_{A0} , N_{B0}) foram calculados e, consequentemente, a razão molar Θ_B cujas fórmulas foram referenciadas no item 2.2.4 do Capítulo 2. Pode-se notar que as razões molares estão dentro dos valores previstos na teoria apresentada no item 3.2.6 do Capítulo 3. Por fim, foram calculadas as concentrações iniciais (C_{A0} , C_{B0}) que aliadas aos valores de concentrações finais obtidos a partir de cromatografia gasosa (C_A) resultaram no cálculo da conversão de cada reação química (X_A). A **Tabela 4.2.3.2**, a seguir, mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.2.3.2: Cálculo de X_A para experimentos com a zeólita H-FER.

Reação	C _{A0}	C _A	C _{B0}	N _{A0}	N _A	N _{B0}	$\theta_B = N_{B0}/N_{A0}$	Volume	X _A (%)
1	9,07	6,53	9,14	0,22	0,16	0,22	1,01	0,024	28,01
2	9,08	6,76	9,13	0,22	0,16	0,22	1,01	0,024	25,51
3	4,53	2,96	18,16	0,22	0,14	0,88	4,01	0,048	34,50
4	4,51	2,66	18,20	0,22	0,13	0,88	4,04	0,048	40,98
5	9,06	7,58	9,16	0,22	0,18	0,22	1,01	0,024	16,33
6	9,08	6,21	9,13	0,22	0,15	0,22	1,00	0,024	31,64
7	4,51	2,74	18,20	0,22	0,13	0,88	4,04	0,049	39,14
8	4,52	2,53	18,18	0,22	0,12	0,88	4,02	0,09	31,95
9	6,01	4,00	15,22	0,22	0,14	0,55	2,53	0,036	33,36
10	6,02	4,29	15,20	0,22	0,15	0,55	2,52	0,036	28,72
11	6,01	4,10	15,21	0,22	0,15	0,55	2,53	0,036	31,78

Observando a Tabela 4.2.3.2, acima, pode-se observar que a reação de menor rendimento foi a reação química do experimento 5, na qual dois fatores estavam em seus níveis mínimos, ou seja, (-1,-1,+1) ou em variáveis reais (60°C, 1:1, 700rpm) ilustrados na Tabela 3.2.6.1 do Capítulo 3. Desta forma, percebe-se que a agitação máxima, ou seja, a melhor difusão possível dos reagentes na superfície do catalisador para este planejamento experimental não propiciou alta conversão do reagente limitante, o glicerol diante da baixa temperatura e razão estequiométrica dos reagentes 1:1. Seis experimentos resultaram em conversões na faixa de 31,64 - 39,14%, inclusive dois experimentos do ponto central. Em nenhuma reação foi obtida conversão igual ou maior da encontrada com uso do catalisador H-BEA. A reação de melhor rendimento foi a reação do experimento 4, (+1,+1,-1) ou ainda (100°C, 1:4, 400rpm) cujo valor foi de 40,98%, muito próximo ao obtido na reação 7 de valor codificado (-1,+1,+1) cuja conversão foi de 39,14%. Pode-se notar que valores próximos de conversão não estão seguindo condições reacionais parecidas, isto é, enquanto na reação 4 a temperatura do sistema era 100°C e a agitação era mínima, na reação 7 a temperatura usada foi de 60°C e a agitação foi máxima: 700rpm. Em ambos os casos a razão molar foi a mesma 1:4.

Tabela 4.2.3.3: Rendimento e Seletividade uso da zéolita H-FER.

Reação	R6 (%)	R5 (%)	R2(%)	S6 (%)	S5(%)	S2(%)
1	29,41	10,50	60,09	40,95	8,79	50,26
2	30,66	12,82	56,52	43,90	10,37	45,73
3	12,42	18,38	69,20	17,00	17,42	65,57
4	17,13	22,27	60,61	25,43	20,04	54,54
5	54,72	6,67	38,61	75,79	3,57	20,64
6	36,32	11,68	51,99	52,32	8,75	38,94
7	13,14	19,38	67,48	18,31	18,23	63,46
8	17,06	22,63	60,31	25,44	20,34	54,22
9	15,33	20,84	63,83	22,10	19,17	58,73
10	17,69	19,85	62,46	25,60	17,94	56,46
11	16,80	20,53	62,67	24,37	18,66	56,96

A **Tabela 4.2.3.3** mostra os rendimentos e as seletividades obtidas em cada experimento realizado com uso da zeólita H-FER como catalisador. É válido salientar que a simbologia R6 e S6 referem-se ao rendimento e a seletividade para a formação do composto 5-hidróxi-1,3-dioxana, ao passo que, R5 e S5 ilustram o rendimento e a seletividade para o composto 4-hidróxi-1,3-dioxalana. Enfim, R2 e S2 indicam o rendimento e a seletividade para a geração do dietilenoglicol.

Pode-se concluir, a partir dos dados acima, que as condições utilizadas no experimento 5 cuja conversão foi de 16,33%, convergiram na maior seletividade de formação do produto desejado 5-hidróxi-1,3-dioxana (S6 = 75,79%). O sexto experimento

(X_A = 31,64%) apresentou a segunda maior seletividade para a formação deste mesmo produto (S6 = 52,32%). A zeólita ferrierita não é seletiva para a formação dos acetais de glicerol, contudo favorece a produção do dietileno glicol (2-hidróxi)etano2-ol, reagente usado na produção de garrafas PET para conferir grau de cristalinidade e barreira à passagem de CO₂. A reação 4, de maior conversão (40,98%) mostrou pouca seletividade para os acetais de glicerol.

4.3 Planejamento Experimental

4.3.1 ANOVA para a zeólita H-BEA

A análise de variância, ANOVA, foi realizada com o auxílio do software Design Expert versão 6. A **Tabela 4.3.1.1** mostra a tabela matriz que utiliza a conversão X_A como resposta. O primeiro passo foi colocar as corridas experimentais em ordem padrão ou *standart order*, como pode ser visualizado nesta imagem.

Tabela 4.3.1.1: Matriz de respostas para experimentos com a zeólita H-BEA.

		Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
Std	Run	A:Temperatura	B:Razão mola	r C:Agitação)	(a com zeólita Hbeta
		(°C)		(rpm)	(%)
1	1	60	1	400	26,59
2	2	100	1	400	61,29
3	3	60	4	400	45,99
4	4	100	4	400	68,07
5	5	60	1	700	28,22
6	6	100	1	700	46,22
7	7	60	4	700	43,08
8	8	100	4	700	62,95
9	9	80	2,5	550	45,71
10	10	80	2,5	550	43,74
11	11	80	2,5	550	43,3

Na **Tabela 4.3.1.1**, pode-se notar que o fator A é a temperatura, o B é a razão molar e o C é a agitação. A Resposta é o item da coluna denominada *Response 1*, referente a conversão do glicerol em porcentagem (X_A) .

Para avaliar o melhor modelo, robusto e representativo estatisticamente, é necessário avaliar três condições na seguinte ordem:

 Soma dos quadrados (Sum of Squares), no qual a Prob >F tem que ser menor do 0,05;

- 2) Lack of Fit, o qual Prob>F tem que ser maior do que 0,05;
- 3) R² e R² ajustado (*Adj R-Squared*), os quais devem ser os mais próximos do valor unitário.

O resultado do tratamento estatístico dos dados mostrou que o modelo que analisa os efeitos principais, *main effects*, modelo linear, que não leva em consideração os termos de interação dos fatores AB, AC, BC e ABC foi o mais representativo na valiação do planejamento de experimentos com a zeólita H-BEA.. A **Tabela 4.3.1.2** ilustra que a Prob>F vale 0,0002 para a Soma dos Quadrados (*Sum of Squares*), cumprindo o primeiro item a ser analisado. Também mostra que a Prob>F para o *Lack of Fit vale 0,0673*, o que também mostra que o item atende ao requisito número 2, citado acima, não sendo significativo estatisticamente, uma vez que a retirada de um termo da equação gera o *Lack of Fit* e, transforma o erro em resíduo. Assim, o resíduo (*Residual*) é o somatório entre o erro puro (*Pure error*) e o *Lack of Fit*.

Tabela 4.3.1.2: ANOVA para H-BEA.

ANOVA for selected factorial model										
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]										
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F					
Model	1594,62	3	531,54	31,04	0,0002	significant				
A-Temperatura	1119,83	1	1119,83	65,40	< 0.0001					
B-Razão molar	417,17	1	417,17	24,36	0,0017					
C-Agitação	57,62	1	57,62	3,37	0,1092					
Curvatura	0,000	0								
Residual	119,86	7	17,12							
Lack of Fit	116,56	5	23,31	14,15	0,0673	not significant				
Pure Error	3,29	2	1,65							
Cor Total	1714,48	10								

O último item a se avaliado para validar o modelo estatístico é o R². Na **Tabela 4.3.1.3**, pode-se notar que o modelo de efeitos principais gerou valores de R² e R² ajustado maior do que 0,9. Além disso, o R² predito foi de 0,7861. Como a diferença entre o R² ajustado e o R² predito é menor do que 0,2; mostra que o modelo escolhido possui robustez.

É válido lembrar que os valores de R² e R² ajustado são medidas que demonstram quão bem o modelo estatístico explica ou está adequado aos dados fornecidos. No entanto, na indústria, é necessário saber informações mais amplas, ou seja, não se deseja fazer somente regressões lineares a fim de explicar dados conhecidos. É preciso construir um

modelo robusto para explicar dados desconhecidos ou futuros. E por isso há necessidade do R² predito.

Tabela 4.3.1.3: Análise dos valores de R² para modelo fatorial com a zeólita H-BEA.

Análise do R ² H-BEA						
R-Squared	0,9301					
Adj R-Squared	0,9001					
Pred R-Squared	0,7861					

Através da análise de variância dos três itens citados acima, pode-se concluir que o modelo de efeitos principais atende aos requisitos necessários, demonstrando que a resposta gerada está dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo representado pela curva de distribuição Normal ou Gaussiana.

Apesar do modelo de efeitos principais ser representativo, a corrida número 2 (+1,-1,-1) ou seja (100°C, 1:1, 400rpm) mostrou ser um ponto no limite do intervalo da avaliação dos resíduos, quase um *outlier*, ou ponto fora do modelo estatístico estudado. Tal fato pode ser atribuído ao fato da resposta em conversão de glicerol ter sido de 61,29%, muito alta em comparação a maioria, principalmente, quando se é observada a baixa razão molar. Sendo assim, foi realizado um teste no qual tal linha foi excluída da matriz de análise, contudo, o mesmo resultado global foi obtido. Os valores absolutos da Soma dos Quadrados e do *Lack of Fit* diminuíram, mas suas probabilidades Prob>F continuaram respeitando seus respectivos limites. No entanto o valor dos três R² avaliados aumentou, principalmente, o valor do R² predito, que passou a ser de 0,9501. Isto demonstra que a retirada de tal ponto pode trazer robustez ao modelo e reduzir o resíduo. Contudo, como justificado acima, na **Tabela 4.3.1.3**, como a diferença entre os valores de R² não é maior do que 0,2, o primeiro modelo avaliado é válido. Portanto, optou-se por continuar com o ponto da corrida 2 na matriz de análise de variância, uma vez que não houve alteração no sistema e no modelo como um todo.

A **Figura 4.3.1.1** mostra o gráfico de interação entre a variável temperatura e razão molar. Neste caso, o valor da agitação foi mantido constante no valor de seu ponto central: 550rpm, representado pelos círculos verdes da imagem. É possível notar que a resposta ou a conversão X_A cresce na direção de acréscimo de temperatura e de razão molar, esta última, ilustrada pela reta superior do gráfico, em vermelho.

Pode-se notar também que as retas são paralelas mostrando que não há interação entre as variáveis analisadas. As barras de erro não se cruzam, mostrando que o modelo está bem definido. Os pontos centrais são quase coincidentes e estão dentro do intervalo das retas, ratificando a validação do modelo estatístico, demonstrando que as reações ocorreram sob condições controladas.

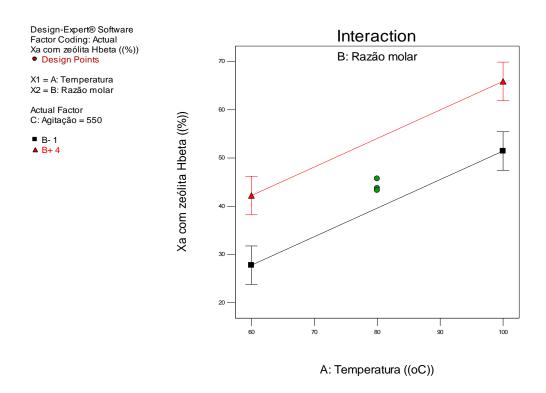
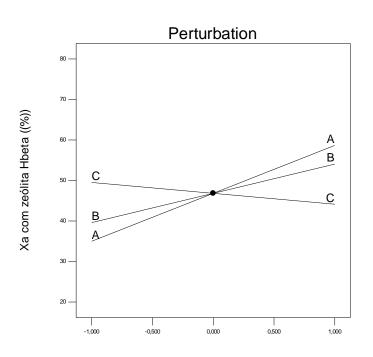


Figura 4.3.1.1: Interação entre os fatores para o modelo fatorial usando a zeólita H-BEA.

A **Figura 4.3.1.2** mostra o gráfico da influência dos parâmetros individuais na conversão X_A (%), com base na perturbação do sistema. Pode-se notar que a reta que representa a variável C (agitação) possui pouca inclinação, indicando que esta variável exerce pouca influência na resposta do sistema. A reta que ilustra a variável B (razão molar) mostra que há incremento na resposta do sistema, isto é, na conversão X_A quando o fator varia de seu menor valor (-1) em direção ao maior valor (+1). Por fim, a reta A (temperatura) é a mais influente do sistema, ilustrada por sua inclinação. Uma pequena perturbação mostra uma grande variação na resposta do sistema. Tal gráfico também ilustra que as variáveis são independentes para o sistema avaliado e que o modelo estatístico é linear.

Design-Expert® Software Factor Coding: Actual Xa com zeólita Hbeta ((%))

Actual Factors
A: Temperatura = 80
B: Razão molar = 2,5
C: Agitação = 550



Deviation from Reference Point (Coded Units)

Figura 4.3.1.2: Influência dos fatores na resposta do modelo fatorial usando H-BEA.

A equação que representa o planejamento fatorial em variável codificada está representada em **Equação 4.3.1.1**. É válido ressaltar que a equação em termos de fatores codificados pode ser usada para fazer previsões sobre a resposta para determinado nível de cada fator avaliado ou de valores dentro do intervalo dos níveis.

$$X_A(H-BEA) = 46,83+11,83 \cdot A+7,22 \cdot B-2,68 \cdot C$$
 Equação 4.3.1.1

A **Equação 4.3.1.2**, a seguir, mostra a mesma equação, mas em valores reais (não codificados). Por isso, é importante salientar que os níveis precisam ser especificados nas unidades originais de cada fator. Estas equações são reflexos uma da outra e ambas demonstram como o modelo está bem representado dentro do espaço fatorial escolhido para o presente estudo.

$$X_A(H-BEA) = -2,68727 + 0,59156 \cdot Temperatura + 4,81417 \cdot Razão molar - 0,017892 \cdot Agitação$$
 Equação 4.3.1.2

O gráfico pareto, assim como o ilustrado pela **Figura 4.3.1.2**, também mostra os efeitos das variáveis no sistema. Pode-se observar na **Figura 4.3.1.3**, abaixo, que a variável de maior influência é a temperatura, seguida pela razão molar. A agitação não produz efeitos positivamente significativos para a resposta do modelo, tampouco o produto entre os fatores, como ilustrado no eixo das abscissas números 4, 5, 6 e 7, que representam, respectivamente, as influências (AB, AC, ABC, AB e BC).

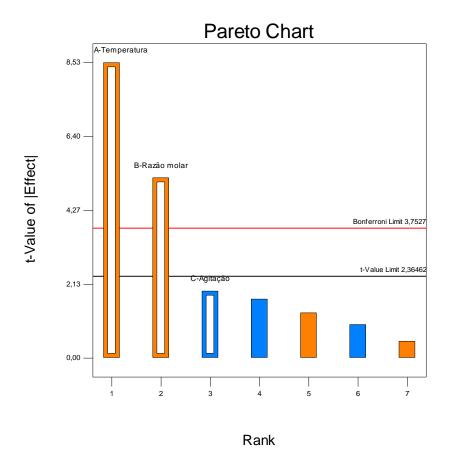


Figura 4.3.1.3: Pareto para modelo fatorial usando H-BEA.

4.3.2 ANOVA para a zeólita H-FERR

A análise de variância, ANOVA, foi realizada com o auxílio do software Design Expert versão 6. A **Tabela 4.3.2.1** mostra a tabela matriz que utiliza a conversão X_A como resposta. O primeiro passo foi colocar as corridas experimentais em ordem padrão ou *standart order*, como pode ser visualizado nesta imagem.

Tabela 4.3.2.1: Matriz de respostas para experimentos com a zeólita H-FER.

		Factor 1	Factor 2	Factor 3	Response 1
Std	Run	A:Temperatura	B:Razãomola	r C:Agitação X	a com Zeólitaa Hferr
_		(°C)	-	(rpm)	(%)
1	1	60	1	400	28,01
2	2	100	1	400	25,51
3	3	60	4	400	34,5
4	4	100	4	400	40,98
5	5	60	1	700	16,33
6	6	100	1	700	31,64
7	7	60	4	700	39,14
8	8	100	4	700	31,95
9	9	80	2,5	550	33,36
10	10	80	2,5	550	28,72
11	11	80	2,5	550	31,78

Na **Tabela 4.3.1.1**, pode-se notar que o fator A é a temperatura, o B é a razão molar e o C é a agitação. A Resposta é o item da coluna denominada *Response 1*. Para avaliar o melhor modelo, é necessário avaliar três condições: Soma dos Quadrados, *Lack of Fit* e R², todos explicados no item 4.3.1.

Tabela 4.3.2.2: ANOVA para H-FER.

ANOVA for selected factorial model										
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]										
Sum of Mean F p-value										
Source	Squares	df	Square	Value	Prob > F					
Model	433,71	7	61,96	16,45	0,0212	significant				
A-Temperatura	18,30	1	18,30	4,86	0,1147					
B-Razão molar	254,03	1	254,03	67,44	0,0038					
C-Agitação	12,35	1	12,35	3,28	0,1679					
AB	22,85	1	22,85	6,07	0,0906					
AC	2,14	1	2,14	0,57	0,5055					
BC	0,17	1	0,17	0,045	0,8462					
ABC	123,87	1	123,87	32,89	0,0105					
Curvature	0,000	0								
Residual	11,30	3	3,77							
Lack of Fit	0,17	1	0,17	0,031	0,8773	not significant				
Pure Error	11,13	2	5,56							
Cor Total	445,01	10								

O resultado do tratamento estatístico dos dados mostrou que o modelo 3FI, modelo linear, o qual considera os termos de interação dos fatores AB, AC, BC e ABC foi o mais adequado dentre os avaliados. A **Tabela 4.3.2.2** ilustra que a Prob>F vale 0,0212 para a Soma dos Quadrados (*Sum of Squares*), cumprindo o primeiro item a ser analisado. Também mostra que a Prob>F para o *Lack of Fit vale 0,8773*, o que também mostra que o item atende ao requisito número 2, citado no item 4.3.1, não sendo significativo estatisticamente, uma vez que a retirada de um termo da equação gera o *Lack of Fit* e, transforma o erro em resíduo. Assim, o resíduo (*Residual*) é o somatório entre o erro puro (*Pure error*) e o *Lack of Fit*.

O último item a se avaliado para validar o modelo estatístico é o R². Na **Tabela 4.3.2.3**, pode-se notar que o modelo de efeitos principais gerou valores de R² e R² ajustado maior do que 0,9, mostrando que as medidas obtidas se adequam ao modelo estatístico. Como a diferença entre o R² ajustado e o R² predito é menor do que 0,2; mostra que o modelo escolhido possui robustez.

Tabela 4.3.2.3: Análise dos valores de R² para modelo fatorial com a zeólita H-FER.

Análise do R ² H-FER					
R-Squared	0,9746				
Adj R-Squared	0,9154				
Pred R-Squared	0,8797				

Através da análise de variância dos três itens citados acima, pode-se concluir que o modelo de efeitos principais atende aos requisitos necessários, demonstrando que a resposta gerada está dentro do intervalo de confiança de 95%, sendo representado pela curva de distribuição Normal ou Gaussiana.

A **Figura 4.3.2.1** mostra o gráfico de interação entre a variável temperatura e razão molar. Neste caso, o valor da agitação foi mantido constante no valor de seu ponto central: 550rpm, representado pelos círculos verdes da imagem. É possível notar que a resposta ou a conversão X_A cresce na direção de acréscimo de temperatura. Quando a razão molar está em seu valor máximo 1:4 ou em variável codificada (+1), não há mudança na resposta, como pode ser observado na reta superior, em vermelho. Assim, pode-se concluir que o sistema não depende da alta razão molar, pelo contrário, o menor nível (-1) para a razão molar influencia a resposta reacional.

As barras de erro não se cruzam, mostrando que o modelo está bem definido. Os pontos centrais estão dentro do intervalo das retas, ratificando a validação do modelo estatístico, demonstrando que as reações ocorreram sob condições controladas. Além disso, o aviso *Warning! Term involved in ABC interaction*, mostra que o fator B (a razão molar) é um termo envolvido na interação dos três fatores dentro do modelo estatístico.

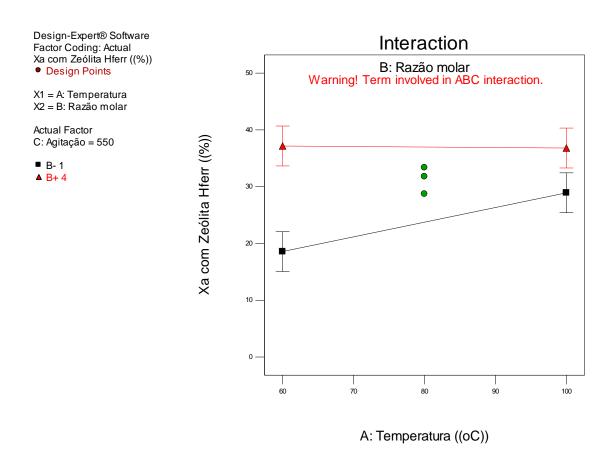
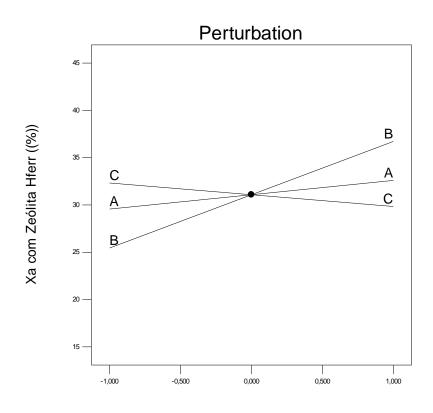


Figura 4.3.2.1: Interação entre os fatores para o modelo fatorial usando a zeólita H-BEA.

A **Figura 4.3.2.2** mostra o gráfico da influência dos parâmetros individuais na conversão X_A (%), com base na perturbação do sistema. Pode-se notar que a reta que representa a variável C (agitação) possui pouca inclinação, indicando que esta variável exerce pouca influência na resposta do sistema. A reta que ilustra a variável A (temperatura) mostra que há incremento na resposta do sistema, isto é, na conversão X_A quando o fator varia de seu menor valor (-1) em direção ao maior valor (+1). Por fim, a reta B (razão molar) é a mais influente do sistema, ilustrada por sua inclinação. Uma pequena perturbação mostra uma grande variação na resposta do sistema. Tal gráfico também ilustra que as variáveis são independentes para o sistema avaliado e que o modelo estatístico é linear.

Design-Expert® Software Factor Coding: Actual Xa com Zeólita Hferr ((%))

Actual Factors A: Temperatura = 80 B: Razão molar = 2,5 C: Agitação = 550



Deviation from Reference Point (Coded Units)

Figura 4.3.2.2: Influência dos fatores na resposta do modelo fatorial usando H-FER.

A equação que representa o planejamento fatorial em variável codificada está representada em **Equação 4.3.2.1**. É válido ressaltar que a equação em termos de fatores codificados pode ser usada para fazer previsões sobre a resposta para determinado nível de cada fator avaliado ou de valores dentro do intervalo dos níveis.

$$X_A(H-FER) = 31,08+1,51 \cdot A+5,64 \cdot B-1,24 \cdot C-1,69 \cdot AB+0,52 \cdot AC+0,14 \cdot BC-3,93 \cdot ABC$$

Equação 4.3.2.1

A **Tabela 4.3.2.4**, a seguir, mostra a mesma equação, mas em valores reais (não codificados). Por isso, é importante salientar que os níveis precisam ser especificados nas unidades originais de cada fator. Estas equações são reflexos uma da outra e ambas demonstram como o modelo está bem representado dentro do espaço fatorial escolhido para o presente estudo.

Tabela 4.3.2.4: Equação com parâmetros reais para modelo fatorial com a zeólita H-FER.

X _A com Zeólita H-FER	Parâmetros
+113,59614	
-1,08078	* Temperatura
-30,56667	* Razão molar
-0,19858	* Agitação
+0,42461	* Temperatura * Razão molar
+2,35861E-003	* Temperatura * Agitação
+0,070600	* Razão molar * Agitação
-8,74444E-004	* Temperatura * Razão molar * Agitação

O gráfico pareto, assim como o ilustrado pela **Figura 4.3.2.2**, também mostra os efeitos das variáveis no sistema. Pode-se observar na **Figura 4.3.2.3**, abaixo, que a variável de maior influência é a razão molar, seguida interação entre as três variáveis. A temperatura, a agitação não produzem efeitos positivamente significativos para a resposta do modelo, tampouco o produto entre os fatores AB, AC e BC.

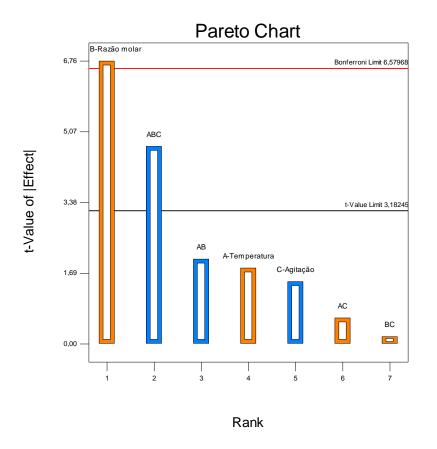


Figura 4.3.2.3: Pareto para modelo fatorial usando H-FER.

Em suma, inicialmente, contemplando a literatura de (AGIRRE, GARCÍA, *et al.*, 2011), que avaliou o uso da resina Amberlyst 47 e, atribuiu os resultados obtidos aos sítios catalíticos de Brønsted; pensou-se que catalisadores com sítios ácidos de Brønsted eram melhores na reação de acetalização do glicerol. Contudo, as maiores conversões foram obtidas para sítios catalíticos de Lewis, que pode ser atribuído, na verdade, ao SAR de cada zeólita (SAR da zéolita beta é muito maior do que da zeólita ferrierita), ao tamanho do poro e a estabilidade da zeólita mais ácida, a zeólita beta.

4.4 Teste com glicerina loira industrial

Foi realizado teste numa amostra de glicerina loira, oriunda de batelada industrial, na condição de maior conversão, ou seja, temperatura de 100° C, razão molar 1:4 e agitação a 400 rotações por minuto. Contudo, como pode ser observado nos cromatogramas no item 7.1.4 do Anexo I. Sabe-se que a glicerina industrial é rica em água, metanol e sais. Além disso, a reação de acetalização do glicerol forma água, que é desloca o equilíbrio na direção dos reagentes, não contribuindo para o avanço da reação. Em suma, pode-se concluir que não houve reação química, logo o processo precisa do reagente purificado, ou seja, precisa partir do glicerol. Isto mostra a necessidade do país em investir em expansão na zona de retificação de produtos, para que o glicerol gerado no país possa servir de insumo para processos verdes.

4.5 Estudo cinético

4.5.1 Reação Branco

Estudou-se a reação do glicerol com metanal na ausência de solventes e utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos. Foram retiradas alíquotas de 1mL e 11 intervalos de tempo, de 5 minutos a 240 minutos. A reatividade da reação branco, ou seja, sem adição de catalisadores, foi a que apresentou menor conversão, cujo valor máximo obtido foi 35,04%. Os valores estimados, a partir da metodologia R2W para a reação foram:

- $k_1 = 9,06 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
- $k_2 = 0.314 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Logo a constante de equilíbrio, K_{eq} , a razão entre k_1 e k_2 vale 0,0288.

A **Figura 4.5.1.1** ilustra o gráfico que relaciona a conversão do glicerol obtida ao longo do tempo. Pode-se notar que os valores de conversão teóricos estão próximos aos experimentais, mas estes são maiores 6,54%, uma vez que a conversão teórica máxima atingiu 28,5% enquanto a experimental foi de 35,04% no tempo de 240 minutos.

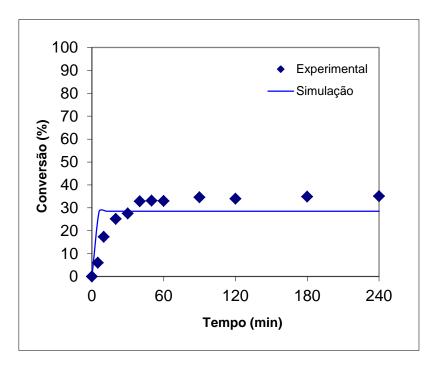


Figura 4.5.1.1: Curva cinética para reação sem catalisador.

4.5.2 Cinética da zeólita H-BEA

As constantes cinéticas calculadas pelo R2W, modelo homogêneo, para estimar os parâmetros cinéticos utilizando o catalisador heterogêneo, H-BEA, sugere que a velocidade da formação dos acetais de glicerol é menor do que a velocidade da reação reversa, portanto $k_1 < k_2$. Nota-se que os valores de k_1 e k_2 aumentam com o aumento da temperatura, como esperado.

Com solução aquosa de formaldeído ou metanal, a conversão de glicerol apresentou faixa de conversão de 35,04 a 68,94%, dependendo do catalisador ácido usado (ácido ptolueno-sulfônico, zeólita ferrierita ou zeólita beta), devido à elevada quantidade de água na reação de médio, que desloca o equilíbrio e enfraquece a acidez da zeólita. O carácter hidrófobo da zeólita, devido à alto teor de silício, impede a difusão da água para o interior do poro, preservando o caráter ácido do material. Além disso, na citação de (AGIRRE, GARCÍA, et al., 2011) a água formada durante a acetalização é expelida fora do ambiente de poros, favorecendo a reação direta quando comparada a reação branco, evitando o uso de solventes, comumente empregado para destilar a água formada.

A **Figura 4.5.2.1** mostra a relação entre a conversão do glicerol obtida ao longo do tempo com uso da zeólita H-BEA, melhor material a ser usado quando comparado a zeólita H-FER. Pode-se notar que os valores de conversão teóricos não estão próximos aos experimentais, mas estes são maiores 16,34%, uma vez que a conversão teórica máxima atingiu 52,6% enquanto a experimental foi de 68,94% para o tempo de 240 minutos.

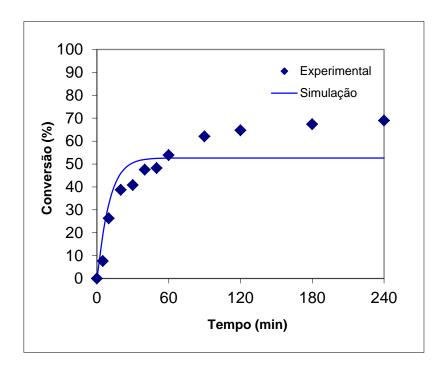


Figura 4.5.2.1: Curva cinética para reação utilizando a zeólita H-BEA como catalisador.

Os valores estimados, a partir da metodologia R2W para a reação foram:

- $k_1 = 2,509 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
- k₂ = 1,505 X 10⁻² L.mol⁻¹.min⁻¹
 Logo a constante de equilíbrio, K_{eq}, a razão entre k₁ e k₂ vale 0,167.

4.5.3 Cinética da zeólita H-FERR

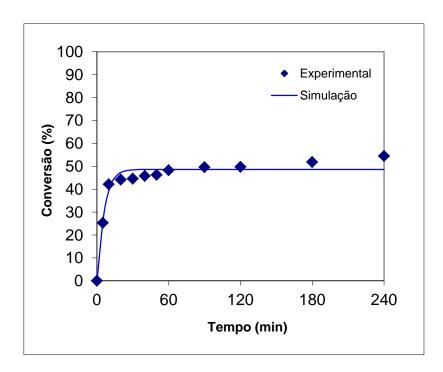


Figura 4.5.3.1: Curva cinética para reação utilizando a zeólita H-FER como catalisador.

Para a reação de acetalização do glicerol com metanal, a literatura não apresentou modelos cinéticos homogêneos para a estimação dos parâmetros cinéticos, somente para os modelos pseudo-homogêneos ou heterogêneos. A **Figura 4.5.2.1** mostra a relação entre a conversão do glicerol obtida ao longo do tempo com uso da zeólita H-FER. Pode-se notar que os valores de conversão teóricos estão próximos aos experimentais, mas estes são maiores 6,14%, uma vez que a conversão teórica máxima atingiu 48,6% enquanto a experimental foi de 54,47% para o tempo de 240 minutos.

Os valores estimados, a partir da metodologia R2W para a reação foram:

- $k_1 = 3,7527 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
- $k_2 = 2,8830 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Logo a constante de equilíbrio, K_{eq} , a razão entre k_1 e k_2 , vale 0,130, menor do que o encontrado na zeólita beta e muito maior do que encontrado na reação sem catalisador, como esperado.

4.6 Teste com catalisador comercial PTSA

4.6.1 PTSA a 1%

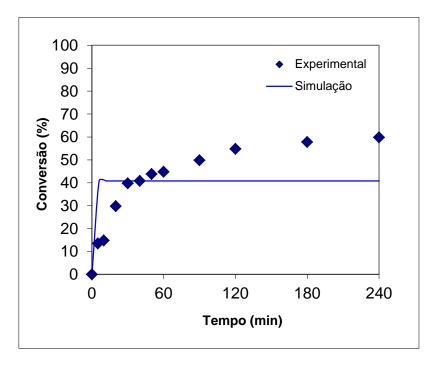


Figura 4.6.1.1: Curva cinética para reação utilizando PTSA como catalisador.

Foi realizado e experimento usando a catálise homogênea nas mesmas condições usadas no presente estudo, isto é, de catálise heterogênea, para fins comparativos. Foi usada uma solução metanólica de PTSA a 65% m/v.

A catálise homogênea, por não enfrentar efeitos difusivos e de transferência de massa apresenta, normalmente, maior conversão e rendimento frente à catálise heterogênea. A literatura de Silva, Gonçalves e Mota (2008) apresentou conversão em trono de 80% para a referida reação, contudo em outras condições reacionais (realizada em microescala).

A **Figura 4.6.1.1** ilustra o gráfico que relaciona a conversão do glicerol obtida ao longo do tempo. Pode-se notar que os valores de conversão teóricos estão próximos aos experimentais, mas estes são maiores 19,76%, uma vez que a conversão teórica máxima atingiu 40% enquanto a experimental foi de 59,76% no tempo de 240 minutos.

Os valores estimados, a partir da metodologia R2W para a reação foram:

- $k_1 = 0.1322 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$
- $k_2 = 1,6169 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Logo a constante de equilíbrio, K_{eq} , a razão entre k_1 e k_2 , vale 0,082, menor do que o encontrado na zeólita beta e na ferrierita, contudo, industrialmente, há retirada de água do meio reacional, assim o equilíbrio é descolado na formação dos produtos de interesse. Neste ínterim, a reação com catalisador homogêneo possui maior seletividade (93%) na formação dos acetais de glicerol do que os catalisadores sólidos, contudo, este catalisador não pode ser reusado, contribuindo para o crescimento de passivo ambiental.

Na teoria cinética, catalisadores não afetam a velocidade específica da reação inversa (k_2) , somente o k_1 . Contudo os valores obtidos na simulação R2W apresentaram valores diversos para as velocidades específicas da reação direta e inversa. Isto pode ser atribuído ao fato das curvas simuladas não sobreporem as experimentais, o que pode ter gerado soma dos quadrados dos erros grandes, sendo este método pouco robusto para ilustrar os sistemas estudados. Também se pode dizer que o mecanismo escolhido como padrão para o estudo não seja o mais adequado para ilustrar o sistema reacional, por exemplo, não era prevista a formação do dietilenoglicol a princípio. Depois, com as caracterizações, houve a necessidade de incluir as concentrações, rendimentos e seletividades.

Diante do exposto, é válido procurar por catalisadores que promovam alta conversão e seletividade para o produto de interesse, ambientalmente estáveis e de fácil reuso: os catalisadores heterogêneos.

4.7 Reuso

4.7.1 Catalisadores

Foram realizados os experimentos de reuso para o catalisador H-BEA na condição de maior conversão encontrada pelo planejamento experimental. É válido salientar que a condição ótima encontrada no modelo fatorial não indica, necessariamente, que estes parâmetros devam ser levados diretamente à escala industrial. Devido aos fatores de escala, as respostas obtidas podem e normalmente divergem daquelas de escala de bancada. As condições usadas para o reuso foram : 400 rpm; razão molar 1:4; 5 % de catalisador em relação à massa de Glicerol; 100 °C; 120 min. Para a realização destes experimentos, no final da reação, o catalisador foi apenas separado da solução reacional por filtração e logo em seguida foi reutilizado por mais quatro vezes, da mesma maneira, isto é sem tratamentos adicionais quaisquer. A **Tabela 4.7.1.1** mostra os resultados dos experimentos de reuso, reutilizando o catalisador H-BEA.

Tabela 4.7.1.1: Conversão, rendimento e seletividade para reações reuso com catalisador H-BEA.

Reuso	X _A (%)	R6(%)	R5(%)	R2(%)	S6(%)	S5(%)	S2(%)
1	71,7	53,7	19,4	27,0	55,4	19,9	24,7
2	70,6	43,7	24,5	31,8	44,5	24,9	30,6
3	69,1	36,1	27,7	36,1	37,7	28,9	33,4
4	68,5	32,3	28,8	38,9	34,4	30,7	34,8
5	67,3	34,1	28,3	37,7	36,6	30,4	33,1

A **Tabela 4.7.1.2** mostra os resultados dos experimentos de reuso, reutilizando o catalisador H-FER.

Tabela 4.7.1.2: Conversão, rendimento e seletividade para reações reuso com catalisador H-FER.

Reuso	X _A (%)	R6(%)	R5(%)	R2(%)	S6(%)	S5(%)	S2(%)
1	56,2	67,0	10,7	22,3	53,0	13,9	33,1
2	41,3	62,5	11,8	25,7	58,5	11,5	30,0
3	38,2	59,0	13,0	28,0	59,1	11,4	29,6
4	41,6	50,6	15,9	33,5	54,7	12,3	32,9
5	35,5	47,8	16,7	35,5	57,8	11,3	30,9

Comparando as tabelas acima, pode-se concluir que as conversões diminuíram a medida que foram realizadas mais reações com o mesmo catalisador isto pode caracterizar o início da perda de atividade das zeólitas, mesmo que em ambos os casos, a estrutura

cristalina não tenha sido afetada, como mostrado o início do presente capítulo na seção de resultados de sólidos.

Conclui-se que, em ambos os casos, as zeólitas não são estereoseletivas para a formação dos acetais de glicerol. Contudo, apresenta maior seletividade na formação do composto 5-hidróxi-1,3-dioxana, o produto de interesse do presente trabalho, do que os outros dois componentes.

O dietileno-glicol (DEG) é um composto alifático álcool de cadeia linear terminado em ambas termina por um grupo hidroxila. Apresenta-se na forma líquida, branco translúcido nas condições ambientes. É um composto higroscópico. Pode ser usado como agente de desidratação do gás natural, agente lubrificante, emulsificante, na composição de fluidos hidráulicos, e molécula base na formação de poliéster, também na indústria têxtil como solvente de tinturaria. A produção de tal composto não era um objetivo deste trabalho, pois o mesmo não foi descrito nas reações dos processos catalíticos na literatura. Assim, acreditase que os testes reacionais usando as zeólitas beta e ferrierita possam ter favorecido a ocorrência de reações paralelas à descrita na **Figura 2.2.3.2** no Capítulo 2. Contudo, um dos objetivos do trabalho foi caracterizar os produtos. Para tal, foram realizadas análises de cromatografia gasosa acoplada ao detector ionizador de chamas (GC-FID). Como foi notada a presença de um pico diferente, foi realizada a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) nas mesmas condições do GC-FID.

5 CONCLUSÃO

5.1 Contexto

O mercado crescente do biodiesel fomentou pesquisas em torno do seu passivo ambiental: a glicerina. O uso deste, mesmo purificado, isto é, o glicerol não atinge a oferta existente. A conversão deste em outros produtos pode ser realizada diversos tipos de reações como: acetalização, carboxilação, desidratação, esterificação, eterificação, hidrogenólise, oxidação, entre outras. Desta forma, a glicerina proveniente da indústria do biodiesel também pode ser usada para a obtenção de compostos oxigenados, tais como cetais e acetais, sendo este último o objeto de estudo e avaliação deste texto.

O presente trabalho se propôs a estudar o potencial das zeólitas BEA e ferrierita em sistemas catalíticos para a sua aplicação em processos de acetalização do glicerol, avaliando as propriedades de conversão e seletividade dos catalisadores além de estimar através de um modelo cinético pseudo-homogêneo, usando como base as melhores respostas do planejamento de experimento, as velocidades específicas das reações direta e inversa de acetalização.

O uso da ferramenta estatística de modelo fatorial contribuiu para avaliar as influências das variáveis do processo (temperatura, razão molar glicerol:metanal, agitação) mostrando que a variável temperatura é mais significativa dentre as três.

O experimento de maior conversão X_A (%) do glicerol em produtos foi a reação 4 utilizando a zeólita BEA nas seguintes condições (+1,+1,-1) ou (100°C; 1:4; 400rpm); neste caso a conversão X_A foi 68,07%.

As respostas X_A (%) na avaliação da zeólita ferrierita mostram que as reações, dentro da faixa avaliada, se comportam de forma semelhante, assim, os valores de conversão são próximos entre si. O menor valor encontrado para a conversão do glicerol foi 16,33% na reação 5 (-1,-1,+1) ou (60°C, 1:1, 700 rpm) e, a de maior conversão foi a reação 4 (+1,+1,-1) ou (100°C; 1:4; 400rpm) cujo valor foi 40,98% de conversão do glicerol.

A partir das respostas, foi realizada a análise de variância (ANOVA) para cada sistema catalítico, avaliando se o modelo empregado era significativo, garantindo o intervalo de confiança de 95%.

O uso do modelo cinético homogêneo que utiliza a rotina estocástica inversa R2W (Random Janela Restrita) pode ser validado para encontrar os parâmetros cinéticos da reação de acetalização do glicerol com metanal ou metanal. O uso da zeólita H-BEA (zeólita BEA) como catalisador na produção da mistura 5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróximetil-1,3-dioxolana (surfactante, intermediário de síntese, aditivo de gasolina, etc) mostrou-se eficiente, atingindo altas conversões e seletividade em condições brandas, o que pode

tornar seu uso viável em processos industriais. Para a avaliação de reuso, o catalisador foi reutilizado por quatro vezes consecutivas, sem necessidade de tratamento entre uma reação e outra, o que pode demonstrar robustez no processo, uma vez que as difratometrias de Raio X mostraram que as zeólitas perderam pouca cristalinidade mesmo sendo testadas quatro vezes. Também pode ser um indicativo de substituição ao PTSA, usado industrialmente na atualidade.

5.2 Perspectivas

Para trabalhos futuros, precisam ser avaliadas as energias de ativação das reações envolvidas, a implentação do sistema de destilação, visando retirar água do sistema reacional, favorecendo o deslocamento do equilíbrio da reação na direção de geração dos produtos. Também precisam ser avaliadas as propriedades físico-químicas dos produtos gerados, estabilidade, modelagem molecular, a energia de ativação da reação, energia de Gibbs, propriedades de uso e avaliação econômica do processo, principalmente devido ao uso intensivo do reagente metanal (formoldeído).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGIRRE, I.; GARCÍA, I.; REQUIES,J.; BARRIO, V.L.; GÜEMEZ,M.B.; CAMBRA,J.F.; ARIAS,P.L. *Glycerol acetals, kinect study of reaction between glycerol and formaldehyde*. Biomass & Bioenergy, v. 35, p. 3636-3642, Maio 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.05.008.

ALDRICH, SIGMA. Disponível em http://www.sigmaaldrich.com. Acessado em 24 de julho de 2016.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Produtor de biodiesel*. Disponível em http://www.anp.gov.br/?id=2808. Acessado em 22 de julho de 2016.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Boletim mensal do biodiesel*. Disponível em http://www.anp.gov.br. Acessado em 23 de julho de 2016.

ASTM. Disponível em http://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html. Acessado em 24 de julho de 2016.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B. Atlas of zeolite framework types. Structure Commission of the International Zeolite Association. [S.I.]: Elsevier. 2007. p. 371.

BAIRD, C.; CANN, M. Química ambiental. 4a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BARROS T. D.; JARDINE, J. G. *Transesterificação*. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br. Brasil, 2011.

BP, Beyond Petroleum. *Statistical Review of Energy 2016 Renewable Energy*. Annual Report. Disponível em http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics. Acessado em 23 de julho de 2016

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, v. 2, n. 60, p. 309-319, Fevereiro 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando o Statística. Rio de Janeiro: e-papers, 2003. ISBN 85-87922-83-1.

CALLISTER, W. D. J. Materials Science and Engineering. 5a. ed. New York: John Wiley& Sons, 2000.

CASANOVA, C.; MEZZALIRA, V.; MUNIK, R.; OLIVEIRA, A. M.; PERGHER, S. B .C; EMMERICH, D. J. Síntese de 1,2,3-triazóis utilizando zeólitas como catalisador. Perspectiva, v. 35, p. 27-33, 2011.

CASIELLO, M.; MONOPOLI, A.; COTUGNO, P.; MILELLA, A.; DELL'ANA, M. M.; CIMINALE, F.; NACCI, A. *Copper(II)chloride-catalyzed oxidative carbonylationof glycerol to glycerol carbonate*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 381, p. 99-106, Janeiro 2014. doi:10.1016/j.molcata.2013.10.006.

CIRIMINNA, R.; PINA, C. D.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M.. *Understanding the glycerol market*. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 116, p. 8p, Setembro 2014. DOI: 10.1002/ejlt.201400229.

CLIFTON, R. A. *Natural and synthetic zeolites*. Washington: Bureau of Mines, v. 21, p. 9140, 1987.

CORMA, A.; DOMINE, M. E.; VALENCIA, S. Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. Journal of Catalysis, v. 215, p. 294-304, 2003.

COSTA, D.C.; SANTANA, L.D.T.; CÂMARA, L.D.T.; NETO, A.J.S. *Inverse Problem by Random Restricted Window (R2W) in the Parameters Estimation of Insulin Adsorption*, XII Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Belo Horizonte, 2008.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p. ISBN:978-85-7430-702-2.

DUFRAYER, C. R.; CARRIM, A. J. I. *Modelo teórico para determinação do ponto de fulgor de misturas binárias de solventes orgânicos em água*. Revista eletrônica de Educação da Faculdade Araguaia, n. 6, p. 1-10, 2014.

EIA, Energy Information Administration. *U.S. monthly biodiesel production*. Monthly Report. Disponível em http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/. Acessado em 23 de julho de 2016.

ENZWEILER, H.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas e Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, Santa Maria, v. 14, p. 3284-3292, Dezembro 2013. e-ISSN 2236 1170.

EUROCHEM. *Glycerol as building block for new synthesis*. Report. Disponível em http://www.eurochemengineering.com/Glycerol-as-building-block-for-new-synthesis.aspx. Acessado em 26 de julho de 2016.

FERREIA, R. S. Desenvolvimento de materiais uretânicos para purificação de gás natural: remoção de mercúrio e compostos a base de enxofre. Dissertação de Mestrado UFPR. Curitiba. 2006.

FIGUEIREDO, E. C. C. SBA-Organofuncionalizada com aminossilano como adsorvente para corantes reativos, utilizando planejamneto fatorial. Dissertação de mestardo, UFPB. João Pessoa, p. 75. 2012.

FIGUERÊDO, E. S. Estudos das propriedades estruturais, ácidas e catalíticas da zeólita ferrierita. Dissertação de mestrado, UnB, Brasília, 2013.

FILHO, C.R. Obtenção de zeólita □ Mesoporosa por síntese direta. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, Rio de Janeiro, 2011.

GOLDSTEIN, J. I.; DE Newbury, P Echlin, DC Joy. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 2a. ed. New York and London: Plenum Press, 2012. 21-67 p. e-ISBN-13:978-1-4613-0491-3.

GOMES, J. S. O Universo da Indústria Petrolífera- da Pesquisa à Refinação. 2a. ed. Portugal: Fundação Calouste-Gulbenkian, 2011.

GROB, R. L. Modern practice of gas chromatography. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 978-0-471-22983-4.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P. Composition of the Carbonaceous Compounds Responsible for Zeolite Deactivation. Modes of Formation. [S.I.]: Springer, v. 352, 1992. 437-456 p. ISBN: 978-94-011-2604-5.

GUISNET, M. RIBEIRO, F. R. *Zeólito: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*; 1ª edição, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HONG, X.;McGiveron, O.; Kolah, A. K.; Orjuela, A.; Peereboom, L, Lira, C. T; Miller, D.J. Reaction kinetics of glycerol acetal formation via transacetalization with 1,1-diethoxyethane. Chemical Engineering Journal, v. 222, p. 374-381, Fevereiro 2013. doi:10.1016/j.cej.2013.02.023.

ICIS, Independent Chemical Information Service. Looking Forward: The impact of biodiesel and glycerine from Latin America for the global markets. Annual Report. Disponível em http://www.icis.com/resources/webinars/looking-forward-the-impact-of-biodiesel-and-glycerine-from-latin-america-for-the-global-markets/. Acessado em 25 de julho de 2016.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. *Chemical Nomenclature and Structure Representation*. Latest Report. Disponível em http://iupac.org/projects/projectdetails/?project_nr=2001-043-1-800. Acessado em 25 de julho de 2016.

IZA, International Zeolite Association. Disponível em www.iza-online.org. Acessado em 26 de julho de 2016.

KAUFHOLD M., EL-Chahawi, M, inventores. *Huels Aktiengesellschaft, assignee. Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal.* Alemanha, Patente 5527969, 1996.

KESTENBAC, H. J.; W.J, B. F. Microscopia eletrônica transmissão e varredura. São Paulo: ABM, 1994.

KNOLL, M. Aufladepotentiel und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. Z Tech Phys., v. 16, p. 476-475, 1935.

KNOTHE, G.; . Manueal de biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos. 1a. ed. São Paulo: Blucher, v. 3, 2011. 340 p. ISBN 978-85-212-0405-3.

LAGES F., SILVA G. M., C, L. Active glycerol uptakte is a mechanism underlying halotolerance in yeasts: a study of 42 species. Microbiology, v .45, páginas 2577 – 2585, 1999.

LEE, Y.; Park,M. B.; Kim, P. S.; Vicente, A.; Fernandez, C.; Nam, I-S.; Hong, S. B. *Synthesis and catalytic behavior of ferririte zeolite nanoneedles*. **ACS Catalysis**, v. III, p. 617-621, Fevereiro 2013. dx.doi.org/10.1021/cs400025s.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blucher, v. II, 1974.

LÔBO Ivon Pinheiro, FERREIRA Sérgio Luis Costa. *Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos*, Brasil, 2009. **Quimica Nova**, Vol. 32, Nº. 6, páginas 1596-1608.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.

MALVESTI, Á. L. et al. Estudo de adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. Julho, 2009.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, p. 1558-1580, 2011.

MATAR, S.; HATCH, L. F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. 2a. ed. Houston: Gulf Publishing, v. único, 2000.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic gas chromatography**. New Jersey: John Wiley & Sons, v. 2a, 2009. ISBN: 9780470480106.

MOITY,L.;BENAZZOUZ,A.;MOLINIER,V.; NARDELLO-RATAJ,V.; ELMKADDEM,M. K.; CARO,P.;THIÉBAUD-ROUX, S.; GERBAUD, V.; AUBRY, P.M. J-M. Glycerol acetals and ketals as bio-based solvents:positioning in Hansen and COSMO-RS spaces, volatility and stability towards hydrolysis and autoxidation. **Green Chemistry**, v. 17, p. 1779-1792, Janeiro 2015. DOI: 10.1039/c4gc02377c.

MOLLER, K.; YILMAZ, B.; MÜLLER, U.; BEIN, T. Hierarchical Zeolite Beta via Nanoparticle Assembly with a Cationic Polymer. **Chemistry Materials**, v. 23, p. 4301-4310, 2001. dx.doi.org/10.1021/cm103533e.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X.A.; ROSENBACHJR, N.; COSTA, J.; SILVA, F. *GLYcerin derivatives fuel additivies: The addition of glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines.* **Energy&Fuels**, v. 24, p. 2733-2739, 2010.DOI: 10.1021/ef9015735.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C. Wate-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol. **Green Chemistry**, v. 11, p. 38-41, 2008.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. X.; GONÇALVES, V. L. C. *Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.* **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MOURA, Kátia Regina Marques. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (dccr) e a avaliação

da estabilidade térmica, **Tese de doutorado**, Brasil, 2008. Disponível em http://www.ppgg.guimica.ufpb.br/teses/Tese Katia Regina.pdf.

NESIC Goran, JARDINE José Alberto, PENA Neshich Izabela Agostinho, SALIM José Augusto, MANZONI Ivan. *Método para previsão de mutantes que aumentem o índice de hidrofobicidade da superfície de proteínas, EMBRAPA Brasil 2013.* **PATENTE** Número de Publicação WO2013016794 A1, Número de Pedido PCT/BR2012/000260. Disponível em http://patentscope.wipo.int/search/en/WO2013016794.

O'CONNOR, C. T.; VAN STEEN, E.; DRY, M. E. *New catalytic applications of zeolites for petrochemicals*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 102, p. 323-362, 1996.

OOI, Y. S.; ZAKARIA, R.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acis mixture to liquid fuel, **Biomass and Bioenergy**, 27, p. 477-484, 2004.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado.* Fortaleza: **Unigráfica**, 2003.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol:** New Usages for a Versatile Raw Material. 2a. ed. [S.I.]: RSC Green Chemistry Book Series, 2008. ISBN: 978-1-84755-830-5.

PESSANHA, Y.S.P. Simulação da produção de óleo diesel a partir do glicerol. **Projeto Final de Curso** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 98p, 2013.

PEDROSO, M. P. Detecção em cromatografia gasosa rápida e cromatografia gasosa bidimensional abrangente. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 2, p. 145-154, 2011. ISSN 1984-4433.

PENA, E. Q. et al. Caracterização dos parâmetros de porosidade de concetrados de minério de ferro pelo método de adsorção de nitrogênio. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 4, n. 4, p. 53-57, Abril-Junho 2008. doi: 10.4322/tmm.00404010.

PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; MACHADO, N. R. C. F. Sínetse da Zeólita Analcima partindo de uma caulim natural. **Espaço Química**, v. 1, n. 1, p. 9-12, 2004.

PIATANDOSI, C. et al. *The Preparation of Cyclic Glycerol Acetals by Transacetalation*. **Contribution from the Department of Biological Chemistry, School of Medicine and the School of Pharmacy University of North Carolina**, Chapel Hill, p. 6613-6617, Dezembro 1958.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, p. 86. 2011.

RESENDE, N. D. G. D. A. D. M.; MONTE, M. B. D. M.; PAIVA, P. R. P. D. Rochas e Minerais Industriais. 2a. ed. [S.I.]: CETEM, 2008.

RIBEIRO, M.A.C.; NETO, A.J.S.; *CÂMARA, L.D. Estimativa dos parâmetros cinéticos de adsorção através dos métodos estocásticos LJ e R2W.* **CMAC Nordeste**, ISSN 2317-3297 2012.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 1a. ed. Campinas: Casa do Pão, 2005. ISBN:85-98389-03-X.

RODRIGUES, Rafael Costa. Síntese de Biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual. **Tese de doutorado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 183 p 2009.

ROYON, D; LOCATELLI, S; GONZO, E.E. *Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone*. **Journal of Supercritical Fluids**, v.58,p. 88-92, 2011.

SANTOS, D. S.; FERREIRA, N. S. Caracterização por DRX de ZnO nanocristalino sintetizado através do processo sol-gel proteico. VI Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Natal: [s.n.]. 2011. p. 645-651.

SANTOS, E. M. D. et al. **Gás natural, estratégias para uma energia nova no Brasil**. 1a. ed. São Paulo: Annablume, v. único, 2002. 190-191 p.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. 1a. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SOUZA, C. D. C. D. Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de NOx com propano. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 122. 2007.

SPEIGHT, J. G.; LONG, R. B. The Concept of Asphaltenes Revisited. **Alche Spring National Meeting Preprint**, 1995.

VIBOON Sricharoenchaikul, Duangduen Atong. Fuel Gas Generation from Thermochemical Conversion of Crude Glycerol Mixed with Biomass Wastes. Energy. Procedia, ISSN 1876-6102, Tailândia, 2011.

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures, Industrial Engineering Chemical Research, 40, p. 204-209, 2001.

WADLINGER, G. T.; ROSINSKI, K. USPTO 3.308.069, 1967.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. In: Solid State Ionics. [S.I.]: Elsevier, 2000. p. 175-188. doi:10.1016/S0167-2738(00)00632-9.

ZHOU, C.-H. (. et al. *Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals*. **Chemical Society Reviews**, v. III, p. 527-549, 2008. DOI: 10.1039/B707343G.

7 ANEXO I

7.1 Cromatogramas

7.1.1 Reação branco ou ponto central, t = 2h.

São 3 brancos:

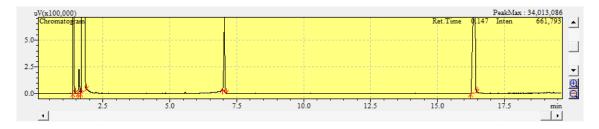


Figura 7.1.1.1: Reação sem catalisador nível (-1,-1,-1) = (60°C; 1:1; 400rpm).

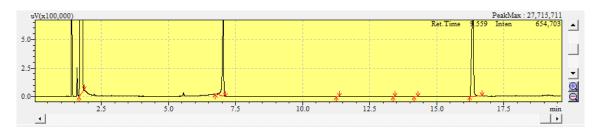


Figura 7.1.1.2: Reação sem catalisador nível (0,0,0) = (80°C; 1:2,5; 550rpm).

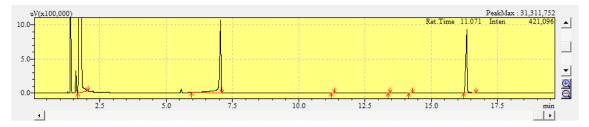


Figura 7.1.1.3: Reação sem catalisador nível (+1,+1,+1) = (100°C; 1:4; 700rpm).

7.1.2 Reação de maior conversão com catalisador H- BEA, t=2h

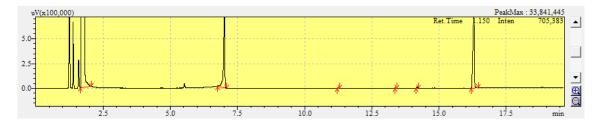


Figura 7.1.2.1: Reação de acetalização do glicerol usando a H-BEA.

7.1.3 Reação de maior conversão com catalisador H-FER, t=2h

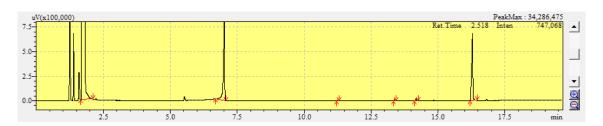


Figura 7.1.3.1: Reação de acetalização usando H-FER.

7.1.4 Reação com glicerina real

A **Figura 7.1.4.1** indica a injeção da glicerina loira, objeto do estudo de caso, com solvente isopropanol. Os picos entre 1 e 2 minutos, são referentes a saída do isopropanol. A saída no ponto de 7 minutos indica impureza na amostra, o que é normal para uma glicerina loira. O pico de 16 minutos ilustra a saída da molécula de glicerol.



Figura 7.1.4.1: Reagente glicerina loira.

A Figura 7.1.4.2 indica a injeção da glicerina loira oriunda da reação de 2h utilizando a zeólita H-BEA, com solvente isopropanol. Os picos entre 1 e 2 minutos, são referentes a saída do isopropanol. A saída no ponto de 7 minutos indica impureza na amostra, o que é normal para uma glicerina loira. O pico de 16 minutos ilustra a saída da molécula de glicerol.

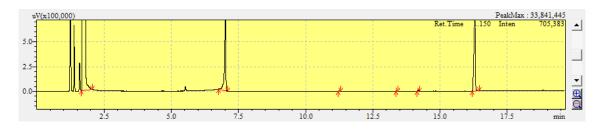


Figura 7.1.4.2: Reação glicerina loira com H-BEA.

A Figura 7.1.4.2 indica a injeção da glicerina loira oriunda da reação de 2h utilizando a zeólita H-FER, com solvente isopropanol. Os picos entre 1 e 2 minutos, são referentes a saída do isopropanol. A saída no ponto de 7 minutos indica impureza na amostra, o que é normal para uma glicerina loira. O pico de 16 minutos ilustra a saída da molécula de glicerol.



Figura 7.1.4.3: Reação da glicerina loira com H-FER.

7.1.5 Reação de análise cinética branco



Figura 7.1.5.1: Reação cinética sem catalisador.

7.1.6 Reação de análise cinética com H-BEA, t = 240min



Figura 7.1.6.1: Reação cinética utilizando H-BEA.

7.1.7 Reação de análise cinética com H-FER, t = 240min



Figura 7.1.7.1: Reação cinética utilizando H-FER.

7.1.8 Reação de análise cinética com PTSA 1%

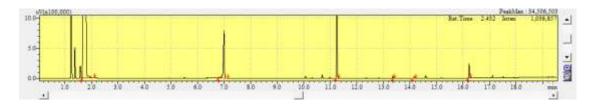


Figura 7.1.8.1: Reação cinética utilizando PTSA 1%.

7.1.9 Padrão analítico

A Figura 7.1.10 mostra a injeção do padrão analítico eluido em isopropanol.

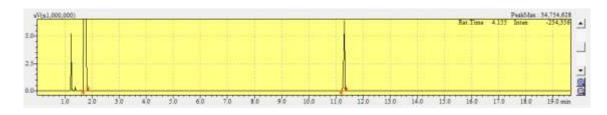


Figura 7.1.9.1: Padrão analítico 5-hidróxi-1,3-dioxana e 4-hidróximetil-1,3-dioxolana.

7.1.10 GC-MS do dietilenoglicol

A Figura 7.1.10, abaixo, mostram dois espetros de massas obtidos a partira da análise do volume de líquido obtido na reação 4 da zeólita beta. O gráfico superior ilustra o composto na amostra em analisada ao passo que o gráfico inferior, o espectro da biblioteca do software do equipamento utilizado na análise de GC-MS.

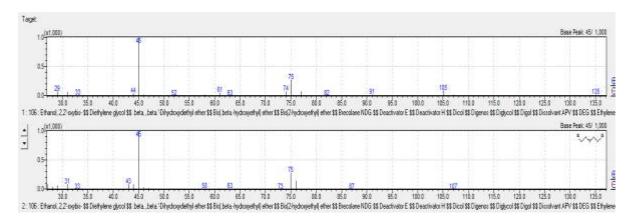


Figura 7.1.10.1: Caracterização do subproduto da reação de acetalização do glicerol.