Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos

Desenvolvimento de uma Rota Verde para a Produção de Solketal a Partir de Glicerol e Acetona Utilizando CO_2 como Catalisador Ácido Comutável

Júlia Athayde da Costa Nascimento

Orientadores

Claudio José de Araujo Mota, D.Sc.
Bianca Peres Pinto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO
2017

Júlia Athayde da Costa Nascimento

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA VERDE PARA A PRODUÇÃO DE SOLKETAL A PARTIR DE GLICEROL E ACETONA UTILIZANDO CO_2 COMO CATALISADOR ÁCIDO COMUTÁVEL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Claudio José de Araujo Mota, D.Sc.
Bianca Peres Pinto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO
2017

A244d

Athayde da Costa Nascimento, Júlia
Desenvolvimento de uma Rota Verde para a Produção de Solketal a Partir de Glicerol e Acetona Utilizando CO2 como Catalisador Ácido Comutável / Júlia Athayde da Costa Nascimento. -- Rio de Janeiro, 2017.
95 f.

Orientador: Claudio José de Araujo Mota.
Coorientadora: Bianca Peres Pinto.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Conversão de Glicerol. 2. Solketal. 3. CO2. I. de Araujo Mota, Claudio José, orient. II. Peres Pinto, Bianca, coorient. III. Título.

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTA VERDE PARA A PRODUÇÃO DE SOLKETAL A PARTIR DE GLICEROL E ACETONA UTILIZANDO CO_2 COMO CATALISADOR ÁCIDO COMUTÁVEL

Júlia Athayde da Costa Nascimento

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovada por:

_____

Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.

_____

Marco André Fraga, D. Sc.

.

_____

Verônica Maria de Araújo Calado, D. Sc

Orientada por:

_____

Claudio José de Araujo Mota, D.Sc.

_____

Bianca Peres Pinto, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Setembro de 2017

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio e incentivo, especialmente aos meus pais, por todo o esforço para me proporcionar uma boa educação. Obrigada por sempre acreditarem em mim e valorizarem minhas conquistas.

Ao meu orientador, professor Claudio Mota, pela orientação e confiança ao longo das supervisões nas minhas atividades.

À minha co-orientadora e amiga Bianca, por todo o conhecimento passado, pela paciência e excelência na orientação. Obrigada por, desde 2011, contribuir positivamente na minha trajetória acadêmica e, também, pessoal. Obrigada pela força durante a minha pesquisa de dissertação.

À professora Verônica Calado, pela ajuda na parte de Planejamento Experimental e no uso do programa Statistica. Obrigada pela paciência e pelo tempo dedicado ao ensino dessa teoria.

Aos companheiros do LARHCO e, especialmente, ao amigo Leonardo Peçanha, por toda troca e parceria ao longo desses dois anos. Sua presença foi fundamental para a finalização desse trabalho: obrigada pelo apoio, pela ajuda com equipamentos, pela colaboração na parte teórica e obrigada, também, pelas conversas, conselhos e risadas trocados nesse tempo.

Aos amigos da vida, pela companhia, pelo incentivo e por não me deixarem desanimar em todo esse tempo.

Ao Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de infravermelho.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

RESUMO

NASCIMENTO, Júlia Athayde da Costa. Desenvolvimento de uma Rota Verde para a Produção de Solketal a Partir de Glicerol e Acetona Utilizando CO_2 como Catalisador Ácido Comutável. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Glicerol ou glicerina é um coproduto oriundo da produção do biodiesel que pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria química. O objetivo deste trabalho é estudar uma rota sustentável para o processo de cetalização do glicerol, utilizando CO_2 como catalisador comutável. Inicialmente foi realizado um planejamento de experimentos para estudar a significância da temperatura, pressão inicial de CO_2, tempo reacional e razão molar glicerol/acetona e otimizar a conversão de glicerol. Por meio de uma análise de variância (ANOVA), a temperatura, o tempo reacional e a pressão inicial de CO_2 mostraram-se fatores significativos. A razão molar glicerol/acetona foi um fator insignificante na reação. Um modelo empírico foi derivado para prever a conversão do glicerol. O ponto ótimo foi definido como 118ºC, 42 bar e 5h, onde a conversão de glicerol atingiu 61%. Foram realizadas reações de cetalização com glicerina dopada contendo diferentes impurezas (metanol, água e cloreto de sódio) para avaliar o efeito destas na reação. Foi possível observar que a adição de água e metanol causou um decréscimo de até 34% na conversão do glicerol, enquanto que a adição de cloreto de sódio promoveu um aumento de até 14% da mesma, provavelmente devido à formação de HCl. Reações com glicerina proveniente da produção de biodiesel com NaOH e $Ba(OH)_2$ foram realizadas e obteve-se conversão de glicerol de 6% e 20%, respectivamente. Pode-se concluir que a produção de cetais a partir de glicerina impura é fortemente afetada pela presença das impurezas adicionadas.

Palavras-chave: Conversão de glicerol. Solketal. CO_2.

ABSTRACT

NASCIMENTO, Júlia Athayde da Costa. Desenvolvimento de uma Rota Verde para a Produção de Solketal a Partir de Glicerol e Acetona Utilizando CO_2 como Catalisador Ácido Comutável. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Glycerol or Glycerin is a coproduct from the biodiesel production that can be used as raw material in the chemistry industry. The aim of this work is to study a sustainable route for the ketalization process of glycerol, using CO_2 as switchable catalyst. A design of experiments was used to study the significance of temperature, initial pressure of CO_2, reaction time and glycerol/acetone molar ratio and then optimize the glycerol conversion. Temperature, reaction time and initial pressure of CO_2 were statistically significant factors by Analysis of Variance (ANOVA). Molar ratio of glycerol/acetone was an insignificant factor in this reaction. An empirical model was derived, and experimentally validated, to predict the conversion of glycerol. The optimal condition was defined as 118 ºC, 42 bar and 5h, in which the glycerol conversion reached 61%. It was done the ketalization with doped glycerin with several impurities (methanol, water and sodium chloride) to study its effects in this reaction. The addition of water and methanol decreases until 34% in glycerol conversion, while the addition of sodium chloride increases until 14% this variable. It was done reactions with glycerin from biodiesel production with NaOH and $Ba(OH)_2$ and it was reached conversions of 6% and 20%, respectively. It can be concluded that the ketal production from impure glycerin is highly affected for the presence of impurities added.

Keywords: Glycerol conversion. Solketal. CO_2.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Artigos científicos publicados no mundo sobre biodiesel/glicerol (Fonte: Science Direct). 15
Figura 2. Reação reversa de gás d'água e síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos a partir de CO_2. 20
Figura 3. Produção de carbonato de etileno e carbonato de metila. 21
Figura 4. Carbonatação do glicerol para formação do carbonato de glicerina. 21
Figura 5. Variedade de produtos que podem ser obtidos a partir da conversão química de CO_2. (Fonte: Adaptado de Dias, 2014) 22
Figura 6. Evolução dos biocombustíveis no Brasil. (Fonte: Adaptado de Pereira, 2015). 25
Figura 7. Formação do glicerol durante o processo de transesterificação. (Fonte: Pinto, 2013) 26
Figura 8. Produção de biodiesel no Brasil 2005-2015. (Fonte: ANP, 2017) 27
Figura 9. Estrutura do glicerol. 28
Figura 10. Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil 2005-2025. (Fonte: ANP, 2017) 31
Figura 11. Possíveis rotas de transformação do glicerol. (Fonte: Adaptado de Mota e Monteiro, 2013) 33
Figura 12. Reação de formação do carbonato de glicerol. 34
Figura 13. Reação de formação de etil gliceril éteres 35
Figura 14. Reação de formação de triacetina a partir de glicerol e anidrido acético. 35
Figura 15. Reação de formação de cetais e acetais de glicerol. 36
Figura 16. Formação do ácido carbônico derivado do glicerol. 37
Figura 17. Protonação da acetona. 37
Figura 18. Formação do solketal. 38
Figura 19. Estabilidade por ressonância da base conjugada do ácido derivado do glicerol. 38
Figura 20. Decomposição da base conjugada. 38
Figura 21. Formação do hemiacetal. 39
Figura 22. Ilustração do Reator Parr®. 47
Figura 23. Fluxograma do processo de obtenção de biodiesel a partir de NaOH. 49
Figura 24. Fluxograma do processo de obtenção de biodiesel a partir de $Ba(OH)_2$. 50
Figura 25. Evaporador rotatório utilizado para a pré-análise. 56
Figura 26. Cromatograma de íons totais da cetalização. (1): Solketal, (2): Glicerol 58

Figura 27. Espectro de Infravermelho do Solketal..... 59
Figura 28. Gráfico de Pareto dos resultados da Análise Fatorial Fracionária. 62
Figura 29. Gráfico de Pareto dos resultados da Primeira Etapa da Otimização. 65
Figura 30. Superfície de Resposta Tempo x Temperatura com Glicerina Pura. 66
Figura 31. Curva de nível Tempo x Temperatura com Glicerina Pura. 66
Figura 32. Superfície de Resposta Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura. 67
Figura 33. Curva de nível Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura. 67
Figura 34. Superfície de Resposta Tempo x Pressão inicial com Glicerina Pura. 68
Figura 35. Curva de nível Tempo x Pressão inicial com Glicerina Pura. 68
Figura 36. Gráfico da Conversão de Glicerol para cada experimento realizado no Método do Gradiente Ascendente..... 70
Figura 37. Superfície de Resposta Tempo x Temperatura com Glicerina Pura. 72
Figura 38. Curva de nível Tempo x Temperatura com Glicerina Pura. 72
Figura 39. Superfície de Resposta Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura. 73
Figura 40. Curva de nível Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura. 73
Figura 41. Superfície de Resposta Pressão inicial x Tempo com Glicerina Pura. 74
Figura 42. Curva de nível Pressão inicial x Tempo com Glicerina Pura. 74
Figura 43. Gráfico de Pareto do Método da Superfície de Resposta..... 76
Figura 44. Gráfico de Probabilidade normal dos resíduos..... 77
Figura 45. Gráfico de Resíduos versus Experimentos realizados. 78
Figura 46. Gráfico dos Valores observados x Valores previstos. 79
Figura 47. Solvatação dos íons Na^+ (a) e OCO_2^- (b) pelo glicerol..... 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições reacionais utilizadas na Análise Fatorial Fracionária. 51
Tabela 2. Condições reacionais da Primeira Etapa da Otimização. 52
Tabela 3. Níveis utilizados na Segunda Etapa da Otimização. 53
Tabela 4. Condições reacionais da Segunda Etapa da Otimização. 54
Tabela 5. Níveis das variáveis utilizados na Terceira Etapa da Otimização. 54
Tabela 6. Condições reacionais utilizadas na Terceira Etapa da Otimização. 55
Tabela 7. Bandas e ligações correspondentes na caracterização por infravermelho do solketal 59
Tabela 8. Resultados da Análise Fatorial Fracionária. 60
Tabela 9. Tabela ANOVA dos resultados da Análise Fatorial Fracionária. 61
Tabela 10. Resultados da Primeira Etapa da Otimização. 63
Tabela 11. Tabela ANOVA dos resultados da Primeira Etapa da Otimização. 64
Tabela 12. Iteração do Método do Gradiente Ascendente. 69
Tabela 13. Resultados do Método do Gradiente Ascendente. 70
Tabela 14. Resultados do Método de Superfície de Resposta utilizado após a determinação do ponto máximo. 71
Tabela 15. Análise de variância da Terceira Etapa da Otimização. 75
Tabela 16. Resultados das reações de cetalização utilizando glicerina dopada. 82
Tabela 17. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando metanol é adicionado ao sistema. 82
Tabela 18. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando H_2O é adicionado ao sistema. 83
Tabela 19. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando NaCl é adicionado ao sistema. 84
Tabela 20. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando contaminantes juntos são adicionados ao sistema. 84
Tabela 21. Resultados da cetalização com glicerina Bruta. 85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Oferta Interna de Energia no Brasil e no Mundo (% e tonelada equivalente de petróleo -tep). 19
Quadro 2. Composição média da glicerina bruta. 29
Quadro 3. Análise elementar da glicerina bruta advinda do biodiesel. 29
Quadro 4. Parâmetros de qualidade dos diferentes tipos de glicerina..... 30
Quadro 5. Grau da glicerina purificada. 30

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 ..... **14**

INTRODUÇÃO **14**

CAPÍTULO 2 ..... **17**

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **17**

2.1. QUÍMICA VERDE **17**

2.2. CO_2 ..... **19**

2.2.1. APLICAÇÕES DO CO_2 20

2.3. BIOCOMBUSTÍVEIS **23**

2.4. BIODIESEL **24**

2.5. GLICEROL **27**

2.5.1 COMPOSIÇÃO DO GLICEROL 28

2.5.2 MERCADO DO GLICEROL 31

2.5.3 APLICAÇÕES DO GLICEROL 32

2.6. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS **39**

2.6.1. PLANEJAMENTO FATORIAL 40

2.6.1.1. Planejamento Fatorial Completo *40*

2.6.1.2. Planejamento Fatorial Fracionário *41*

2.6.1.3. Planejamento Fatorial com Pontos Centrais *42*

2.6.2. MÉTODO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA 42

2.6.2.1. Método do Gradiente Ascendente *43*

2.6.2.2. Planejamento Composto Central *44*

2.6.3. VERIFICAÇÃO DE ADEQUAÇÃO DO MODELO 44

2.6.3.1. Teste de Normalidade *44*

2.6.3.2. Resíduos x Experimentos *45*

2.6.3.3. Valores observados x Valores Previstos *45*

CAPÍTULO 3 ..... **46**

OBJETIVOS **46**

CAPÍTULO 4 ..... **47**

PARTE EXPERIMENTAL **47**

4.1 TESTES REACIONAIS 47

4.2 OBTENÇÃO DA GLICERINA DOPADA 48

4.3 OBTENÇÃO DA GLICERINA BRUTA 48

4.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS 50

4.4.1 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 50

4.4.2 OTIMIZAÇÃO 51

4.4.2.1 Método de Superfície de Resposta – Primeira etapa 51

4.4.2.2 Método do Gradiente Ascendente - Segunda etapa 52

4.4.2.3 Método de Superfície de Resposta – Terceira etapa 54

4.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE REAÇÃO 55

CAPÍTULO 5 58

RESULTADOS 58

5.1 CETALIZAÇÃO COM GLICERINA PURA 58

5.2 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS 60

5.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 60

5.2.2 OTIMIZAÇÃO 62

5.2.2.1 Método de Superfície de Resposta – Primeira Etapa 62

5.2.2.2 Método do Gradiente Ascendente - Segunda etapa 69

5.2.2.3 Método da Superfície de Resposta - Terceira etapa 70

5.2.2.4 Verificação do Modelo 76

5.3 CETALIZAÇÃO COM GLICERINA DOPADA 79

5.4 CETALIZAÇÃO COM GLICERINA BRUTA 84

CAPÍTULO 6 86

CONCLUSÕES 86

PERSPECTIVAS 88

CAPÍTULO 7 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 89

APÊNDICE 95

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO 95

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Aliada à crescente demanda por combustíveis, a preocupação ambiental está muito em foco atualmente. A matriz energética ainda é centrada em fontes fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, e, como se sabe, o uso de tais fontes está diretamente relacionado ao efeito estufa e aos impactos ambientais causados por ele. Sendo assim, a produção do biodiesel, um dos principais biocombustíveis de fontes renováveis, tende a crescer cada vez mais.

O biodiesel é produzido, principalmente, a partir da transesterificação de triglicerídeos com metanol, reação esta que gera glicerol como coproduto. Para cada 100 m^3 de biodiesel produzido, aproximadamente 10 m^3 de glicerol são gerados.

Atualmente, no Brasil, o biodiesel é misturado ao diesel a uma composição de 8% (v/v). Sua produção gera, aproximadamente, 350 milhões de toneladas de glicerina por ano (ANP, 2017). Esse valor é muito maior que a demanda de glicerina no mercado brasileiro (aproximadamente 30 milhões de toneladas por ano). Dessa forma, é necessário o estudo de rotas para a valorização desse glicerol excedente da produção do biodiesel.

Os setores de cosméticos e alimentação são os que, tradicionalmente, mais demandam glicerina. Porém, eles não podem absorver toda glicerina produzida na fabricação de biodiesel devido ao grande volume gerado. O glicerol possui diversas aplicações como criogenia, fabricação de plásticos, aditivos para combustíveis e surfactantes.

O crescente interesse no glicerol pode ser observado na Figura 1, que ilustra o número de artigos científicos publicados no mundo sobre o assunto nos últimos anos. A pesquisa foi realizada na base de dados *Science Direct*, no

universo temporal de janeiro de 2007 a agosto de 2017, com a combinação das palavras-chave *biodiesel* e *glycerol*.

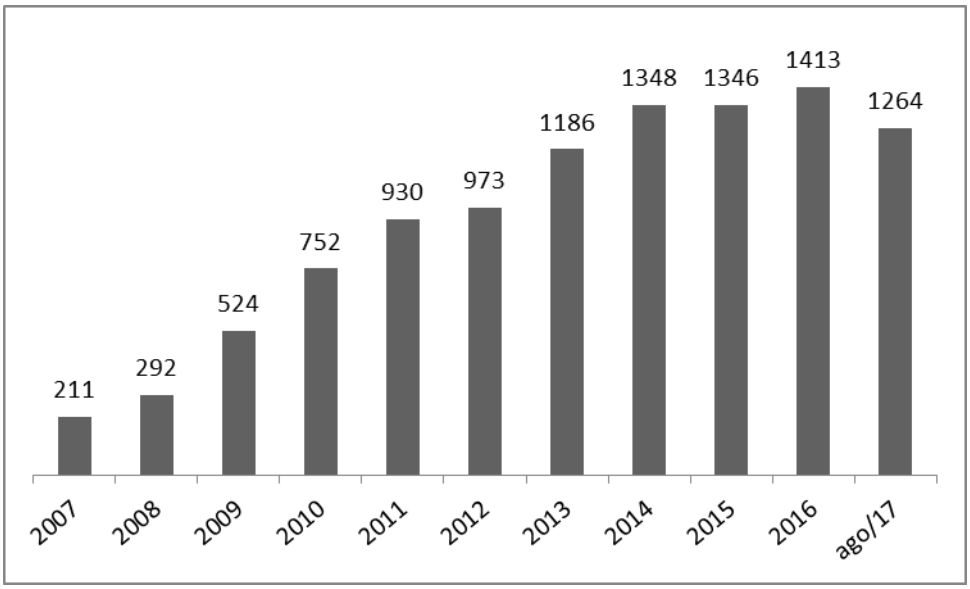


Figura 1. Artigos científicos publicados no mundo sobre biodiesel/glicerol (Fonte: *Science Direct*).

Diversas rotas de conversão de glicerol já foram estudadas, como acetalização/cetalização, eterificação, hidrogenação, oxidação, desidratação, entre outras. A reação de acetalização/cetalização já foi estudada com diversos catalisadores ácidos.

O solketal, produto da reação de cetalização do glicerol com acetona, pode ser utilizado como aditivo para combustíveis, pois aumenta o número de octanas e reduz a formação de goma na gasolina (Mota et al, 2010). Além disso, o solketal é facilmente hidrolisado em excesso de água, evitando a contaminação de águas, ao contrário do observado para o metil-terc-butil-éter (MBTE), cujo uso como aditivo para gasolinas foi descontinuado devido a suas propriedades cancerígenas.

Além da preocupação com o impacto ambiental causado pelo descarte da glicerina excedente, há outra questão que está motivando diversas pesquisas: o aquecimento global. Neste âmbito, cada vez mais, pesquisadores tentam encontrar métodos de conversão de CO_2 para diminuir os impactos ambientais causados pela liberação deste gás na atmosfera. A reforma seca do

metano tem sido bastante pesquisada (Valderrama et al, 2013), já que converte dois gases do efeito estufa em um só processo, produzindo H_2 e CO.

Há diversas reações de glicerol objetivando a produção de aditivos para combustíveis, mas nenhuma delas utiliza CO_2 como catalisador. Sendo assim, este trabalho apresenta uma utilização do CO_2 que tem sido pouco explorada na literatura, que é como catalisador ácido comutável; ou seja, catálise ácida com a pressurização de CO_2 no meio reacional e separação ou liberação do catalisador pela despressurização após a reação (catalisador comutável). O objetivo deste estudo é explorar a catálise ácida comutável na reação de glicerol com acetona na presença de CO_2.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Química Verde

O desenvolvimento sustentável é um assunto muito discutido pela sociedade. Cada vez mais, todas as esferas da sociedade, indústrias e cientistas procuram estar alinhadas com a questão da sustentabilidade. Essa conscientização é uma meta necessária para alcançar objetivos ambientais, econômicos e sociais, concomitantemente. O desafio atual é desenvolver novos produtos e processos que levem em conta o desenvolvimento sustentável.

Segundo Paul Anastas e John Warner, a Química Verde é definida como: “A utilização de um conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou geração de substâncias perigosas no projeto, manufatura e aplicação de produtos químicos”.

A seguir são apresentados os 12 princípios da Química Verde:

1. Preferir prevenir a tratar resíduos é a melhor estratégia de proteção ambiental.
2. Incorporar todos os materiais usados no processo ao produto final, adaptando o processo às necessidades.
3. Usar ou gerar substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o ambiente.
4. Produtos químicos devem ser projetados para desempenhar a função desejada da maneira menos tóxica possível.

5. O uso de substâncias auxiliares (i.e., solventes, agentes de separação, etc.) deve ser evitado sempre que possível e tais substâncias devem ser inócuas quando usadas.
6. Reconhecer os impactos econômicos e ambientais dos requerimentos de energia e minimizá-los. Métodos sintéticos devem ser conduzidos a temperatura e pressão ambientes.
7. Preferir usar material renovável a material esgotável, quando isto for técnica e economicamente praticável.
8. Evitar derivação desnecessária e minimizar a complexidade em produtos, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
9. Uso de catalisadores (mais seletivos possíveis) é preferível em relação a reações estequiométricas.
10. Produtos químicos devem ser desenhados para que, no final da sua função, eles se degradem e não permaneçam no ambiente.
11. Controle e monitoramento *in-process* em tempo real para minimizar poluição e liberação de substâncias perigosas.
12. As substâncias e a forma na qual são usadas nos processos deve ser tal que minimize potenciais acidentes químicos, incluindo descartes, explosões e incêndios.

Tais princípios devem ser seguidos de uma maneira que proveja vantagens econômicas aos produtores. Para que eles se interessem em fazer produtos e processos mais verdes, estes devem ser atrativos economicamente (Clark, 2002).

Atualmente, a Química Verde vem avançando no cenário geral. Em 2014, as fontes renováveis tinham participação de 40% na oferta interna de energia brasileira, enquanto que no mundo este número é de 14% (Quadro 1).

Quadro 1. Oferta Interna de Energia no Brasil e no Mundo (% e tonelada equivalente de petróleo - tep). (Fonte: Ministério de Minas e Energia)

Fonte	Brasil		OCDE[a]		OUTROS		Mundo	
	1973	**2014**	**1973**	**2014**	**1973**	**2014**	**1973**	**2014**
Óleo	45,6	39,4	53,4	35,2	29,8	24,7	46,1	31,1
Gás Natural	0,4	13,5	18,6	26,8	12,9	19,2	16,0	21,5
Carvão	3,2	6,3	22,2	18,6	31,1	38,1	24,6	29,0
Urânio	0,0	1,3	1,3	9,6	0,2	1,7	0,9	4,7
Hidro	6,1	11,5	2,1	2,3	1,2	2,4	1,8	2,5
Outras	44,8	28,0	2,5	7,4	24,8	13,8	10,6	11,3
Biomassa sólida	*44,3*	*21,9*	*2,3*	*4,2*	*24,7*	*12,7*	*10,5*	*9,3*
Biomassa líquida	*0,5*	*5,7*	*0,0001*	*1,2*	*0,0*	*0,03*	*0,004*	*0,6*
Eólica	*0,0*	*0,3*	*0,001*	*0,9*	*0,0*	*0,2*	*0,0008*	*0,5*
Solar	*0,0*	*0,0002*	*0,0*	*0,4*	*0,0*	*0,3*	*0,0*	*0,3*
Geotérmica	*0,0*	*0,0*	*0,2*	*0,7*	*0,05*	*0,5*	*0,1*	*0,5*
Total (%)	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
dos quais renováveis	*50,8*	*39,4*	*4,5*	*9,8*	*26,0*	*16,2*	*12,5*	*13,8*
Total - milhões tep	**82**	**806**	**3804**	**5272**	**2105**	**7918**	**6109**	**13876**
% do mundo	*1,3*	*2,2*	*62,3*	*38,0*	*34,4*	*57,1*		

[a] OCDE - Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico. Envolve 35 países, entre eles os EUA e países da Europa Ocidental.

O Brasil inova no uso de matéria-prima renovável, sendo o pioneiro na inserção do biodiesel em sua matriz energética, e também está avançando em estudos da conversão de CO_2. Esse gás é emitido em grande escala na queima de combustíveis fósseis e causa um impacto ambiental muito grande, sendo um dos responsáveis pelo aquecimento global.

2.2. CO_2

O dióxido de carbono é um gás inodoro e incolor nas condições ambientes. Ele encontra-se presente na atmosfera e é essencial à vida no planeta. A maior fonte natural de emissão de CO_2 é a atividade vulcânica. Esse gás é absorvido em processos de fotossíntese por diversos organismos dos ecossistemas terrestres e nos oceanos. Apesar disso, o CO_2 também é liberado por diversos organismos por meio do processo de respiração.

O crescente acúmulo do CO_2 na atmosfera representa um impacto ambiental muito grande, causando alterações climáticas no planeta, por ele ser

um gás de efeito estufa. Sendo assim, é cada vez mais necessário buscar alternativas para conter este acúmulo.

A captura do CO_2 é um assunto de importância crescente no meio científico. A captura e armazenamento de CO_2, no entanto, geram custos adicionais. Sendo assim, uma das principais soluções é o aproveitamento do CO_2 capturado, de forma a agregar valor econômico e mitigar as alterações climáticas.

Além de estratégias de captura de CO_2, há diversos estudos para utilizar o CO_2 como matéria-prima por conversão do mesmo em derivados químicos. O grande problema nas rotas de conversão química do CO_2 é a limitação energética para vencer a estabilidade termodinâmica deste composto e sua baixa reatividade química.

2.2.1. Aplicações do CO_2

Uma das rotas de maior interesse industrial é a hidrogenação do CO_2 para a obtenção de metanol, que possui aplicações como combustível, solvente e também como matéria-prima na produção de olefinas. A fonte de hidrogênio é um desafio importante na busca de um processo eficiente de conversão de CO_2 a metanol. Atualmente, o hidrogênio é produzido, principalmente, a partir da reforma do gás natural (Mota e Monteiro, 2013).

Hidrocarbonetos podem ser obtidos a partir do dióxido de carbono por meio da reação reversa de gás d'água (RWGS) acoplada à síntese de Fischer-Tropsch (FT) (Figura 2) ou pela hidrogenação a metanol seguida de transformação química a hidrocarbonetos (MTH). A primeira rota é a mais popular na literatura, sendo utilizada para produzir olefinas leves.

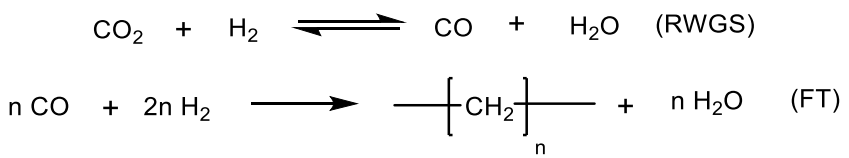


Figura 2. Reação reversa de gás d'água e síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos a partir de CO_2.

Outra possibilidade de conversão de CO_2 é a produção de carbonatos orgânicos. Nesta rota, o estado de oxidação do átomo de carbono não é modificado, envolvendo um menor gasto energético no processo de produção. Os principais carbonatos orgânicos de interesse industrial são carbonato de metila, carbonato de etileno e carbonato de glicerina. Todos podem ser utilizados na fabricação de policarbonatos. O carbonato de metila também pode ser utilizado como aditivo para combustíveis e o carbonato de etileno como solvente.

O carbonato de etileno é obtido industrialmente pela reação direta de CO_2 com óxido de etileno. O carbonato de etileno, reagido com metanol, forma o carbonato de metila (Figura 3).

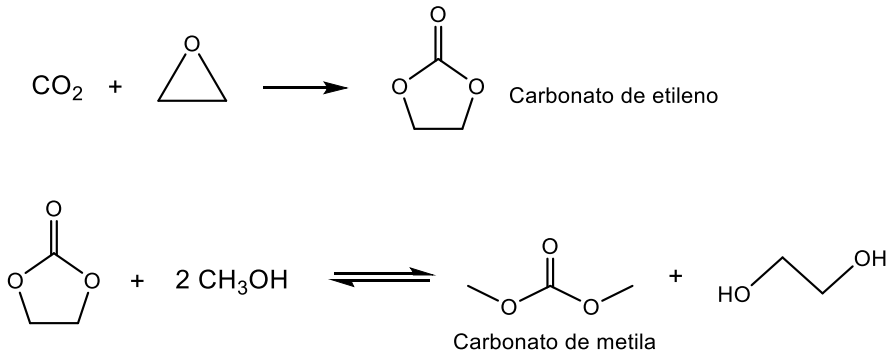


Figura 3. Produção de carbonato de etileno e carbonato de metila.

Florez-Rodriguez et al (2014) estudaram a reação direta de formação de carbonato de glicerina (Figura 4) e observaram a formação de diversos compostos, desde hidrocarbonetos, até alcoóis, éteres e cetonas. Esta reação também foi estudada por Ozorio et al (2015), com diferentes catalisadores ácidos heterogêneos.

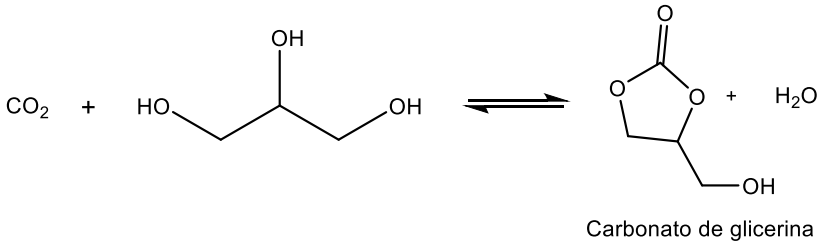


Figura 4. Carbonatação do glicerol para formação do carbonato de glicerina.

A variedade de métodos de síntese de produtos químicos que utilizam o CO_2 como matéria-prima tem interessado às indústrias, já que converte um produto relativamente barato em produtos de alto valor agregado. A Figura 5 ilustra alguns produtos que podem ser obtidos a partir de CO_2.

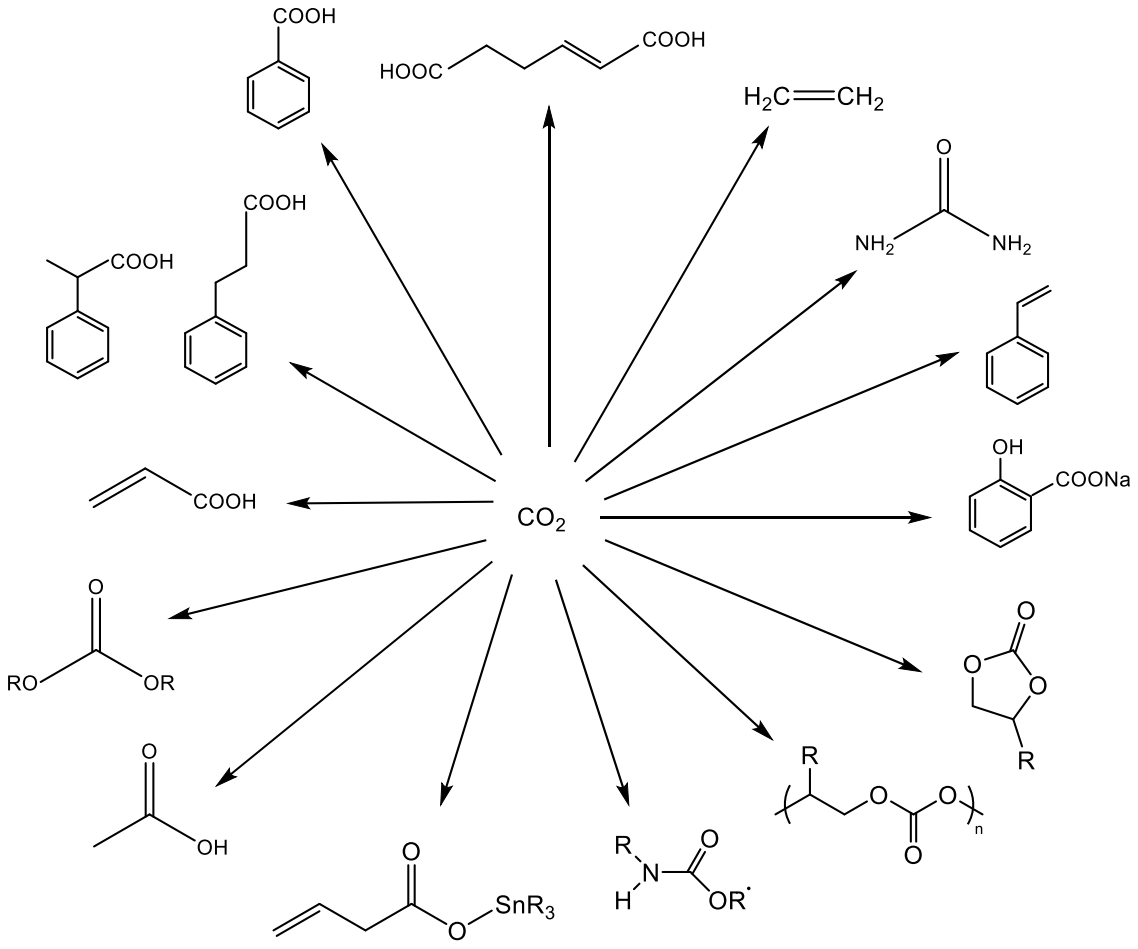


Figura 5. Variedade de produtos que podem ser obtidos a partir da conversão química de CO_2. (Fonte: Adaptado de Dias, 2014)

Além de estratégias de captura, armazenamento e utilização do CO_2 como matéria prima, o uso de biocombustíveis pode minimizar os efeitos das emissões de CO_2 nas alterações climáticas. Os biocombustíveis têm um balanço neutro em termos de carbono, pois o CO_2 gerado na queima é absorvido pelas plantas no processo de fotossíntese (Mota e Monteiro, 2013). Com programas regulares de biocombustíveis desde a década de 1970, o Brasil é pioneiro na área da Química Verde.

2.3. Biocombustíveis

Biocombustível pode ser definido como todo combustível oriundo de matéria-prima renovável e seu uso vem aumentando no mundo. O bioetanol e o biodiesel dividem uma parte significativa do mercado de combustíveis, contribuindo com o controle do aquecimento global nos próximos anos.

Há uma discussão sobre os benefícios dos biocombustíveis no que diz respeito ao seu processo de produção, pois, analisando o ciclo de vida completo deste produto, observa-se que se gasta muita quantidade de energia fóssil na produção de fertilizantes para o plantio da biomassa e outros insumos. É importante observar que esta questão é afetada pela origem da matéria-prima utilizada na produção do biocombustível. Apesar disto, quando comparado a um combustível de origem fóssil, é inegável a sua vantagem frente aos aspectos ambientais.

Os biocombustíveis são divididos em biocombustíveis de 1ª, 2ª e 3ª geração (Mota e Monteiro, 2013). Os biocombustíveis de 1ª geração são aqueles produzidos a partir de matéria-prima de origem alimentícia. O processo produtivo deste tipo de biocombustível encontra-se bem desenvolvido e é produzido em grande escala no Brasil, como é o caso do bioetanol e do biodiesel produzido a partir de óleos e gorduras.

O bioetanol é produzido a partir da fermentação de açúcares simples, como a glicose. A glicose pode ser obtida a partir do caldo da cana de açúcar e, também, a partir do milho. A competição deste produto com a produção de alimentos e a mecanização do processo de colheita da cana vêm sendo um problema social no uso do bioetanol (Oliveira, 2010). O biodiesel está sendo produzido em escala crescente no Brasil, a partir de óleos e gorduras. Ele pode ser adicionado ao diesel de petróleo em proporções variadas. Na produção do biodiesel podem ser utilizadas diferentes espécies vegetais como soja, sebo, dendê, girassol, babaçu, amendoim.

Os biocombustíveis de 2ª geração são os que utilizam como matéria-prima a biomassa lignocelulósica, que é proveniente de resíduos agrícolas ou do processamento de madeira. Destacam-se o etanol celulósico e a produção

de hidrocarbonetos na faixa de combustíveis líquidos por processos de conversão termoquímica. A produção de biocombustíveis de 2ª geração requer investimento na pesquisa e tecnologia para garantia de competitividade frente aos combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis de 3ª geração são originados de biomassa cultivada especificamente para este propósito, como as microalgas. Também se enquadram nesta categoria o lixo urbano orgânico como matéria-prima. As algas têm diversas aplicações como matéria prima para a produção de biocombustíveis ou especialidades para as indústrias químicas e de alimentos. A versatilidade de produtos provenientes de algas a serem comercializados deverá ser a característica desta indústria para que a sustentabilidade e a competitividade econômica sejam atingidas.

2.4. Biodiesel

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira a partir da Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005. A Agência Nacional d Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) passou a regular e fiscalizar as atividades relacionadas à produção, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura BX (diesel-biodiesel), onde X representa o percentual de biodiesel na mistura. O óleo diesel comercializado no Brasil contém 8% de biodiesel, desde março de 2017. A Figura 6 apresenta a evolução dos biocombustíveis no Brasil.

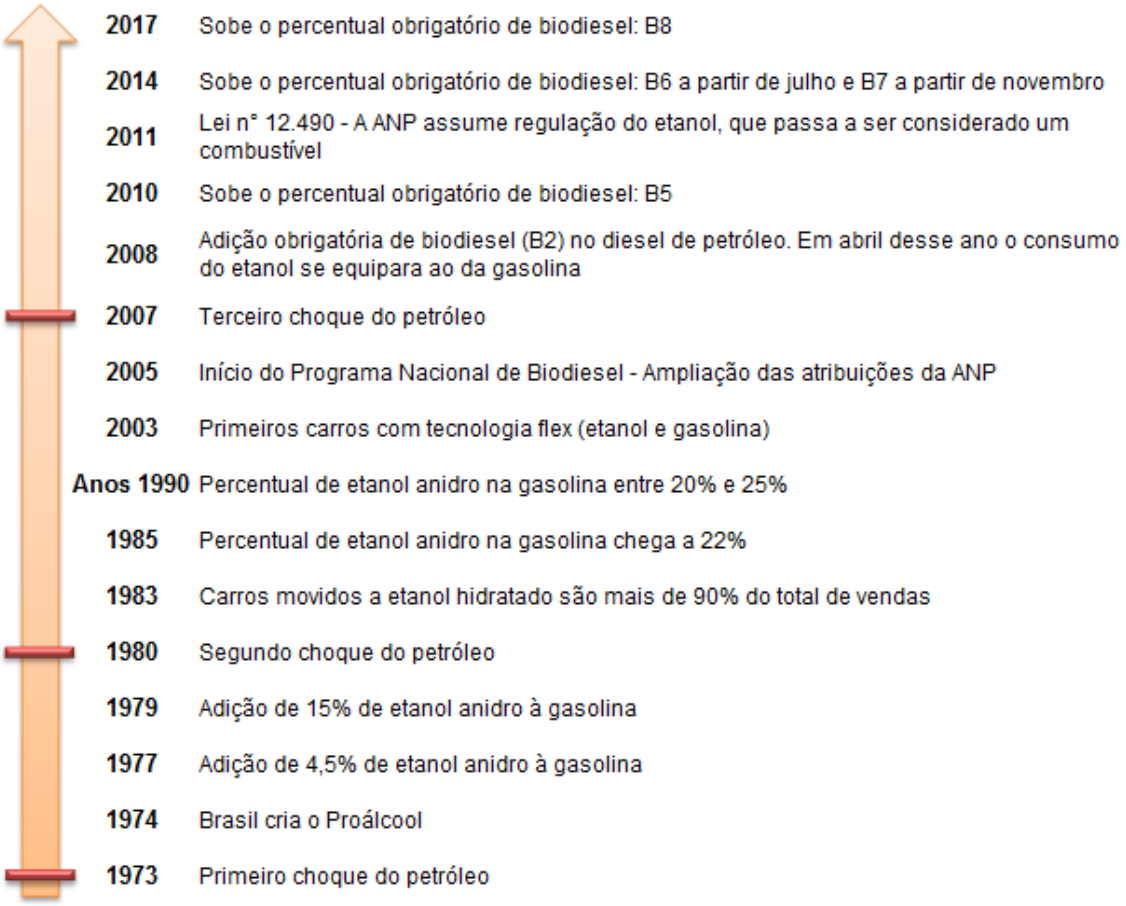


Figura 6. Evolução dos biocombustíveis no Brasil. (Fonte: Adaptado de Pereira, 2015).

Na comparação com o diesel de origem fóssil, o biodiesel tem vantagens ambientais. A queima de biodiesel pode emitir, em média, 48% menos monóxido de carbono, 47% menos material particulado e 67% menos hidrocarbonetos, segundo a *National Biodiesel Board* (nbb.org).

O biodiesel possui diversas fontes de matérias-primas. Atualmente, a matéria-prima mais utilizada é o óleo de soja, que responde por aproximadamente 80% da produção de biodiesel no Brasil. O sebo animal é a segunda maior fonte de matéria-prima do biodiesel, com 15% da produção, segundo o Anuário Estatístico 2017 da ANP. Esta diferença entre as matérias-primas leva à formação de biocombustíveis com diferentes propriedades e a processos de produção diferenciados. O biodiesel de soja, por exemplo, possui muitas insaturações na cadeia, o que leva a uma menor resistência à oxidação, requerendo aditivos específicos. O sebo animal possui alta acidez, requerendo

um pré-tratamento, não podendo ser utilizado diretamente na transesterificação com catalisadores básicos.

O biodiesel é obtido, normalmente, por meio de um processo de transesterificação na presença de catalisador ácido, básico ou enzimático (Figura 7). Neste processo, há a transformação de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos e glicerol (Freedman, 1986). Os catalisadores alcalinos são os mais utilizados industrialmente, por proporcionarem reações mais rápidas que os catalisadores ácidos (Canakci e Van Gerpen, 1999).

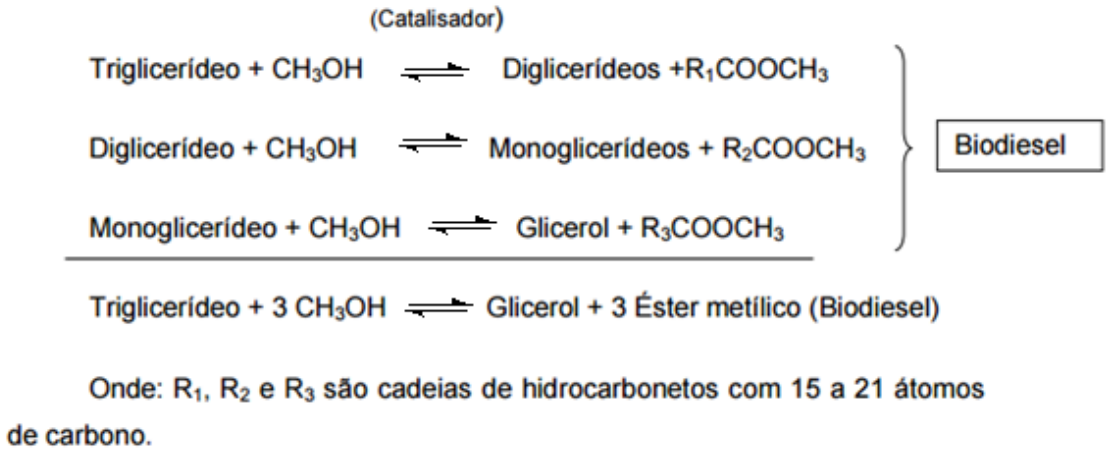


Figura 7. Formação do glicerol durante o processo de transesterificação. (Fonte: Pinto, 2013)

O glicerol é produzido em uma proporção aproximada de 1:10; ou seja, para cada 100 m³ de biodiesel são formados 10 m³ de glicerol. O grande volume de glicerol proveniente da crescente produção do biodiesel representa, aproximadamente, 65% da produção mundial de glicerol. Os elevados custos do refino de glicerol representam um gargalo para o programa de biodiesel. O glicerol bruto tem baixa pureza e precisa de etapas de purificação para atender à pureza industrial (Cardona, 2007).

O biodiesel tem composição e características semelhantes aos derivados do petróleo, como conteúdo energético e viscosidade. Sendo assim, quando misturado com o diesel, pode ser utilizado em qualquer motor de ignição por compressão sem modificação. Como vantagens estão as menores emissões de gases de efeito estufa, maior número de cetana e lubricidade em

comparação ao diesel de origem fóssil. Devido a isso, o biodiesel se tornou o biocombustível mais popular no mundo (Lim & Teong, 2010).

O desenvolvimento do biodiesel vem apresentando uma rápida expansão na Europa e nos Estados Unidos. Um problema é o preço do biocombustível, que é mais caro que o combustível derivado do petróleo devido ao alto preço dos óleos vegetais, formação ocasional de sabões e baixos rendimentos.

Segundo o Anuário Estatístico da ANP, a produção brasileira de biodiesel em 2015 foi de aproximadamente 4 bilhões de litros, o que gera uma produção de glicerol de 504 mil toneladas de glicerol (Anuário Estatístico 2017, ANP). O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Este incremento na produção de biodiesel é responsável pelo aumento na quantidade de glicerol bruto produzida. A Figura 8 mostra a evolução da produção de biodiesel entre 2006 e 2015.

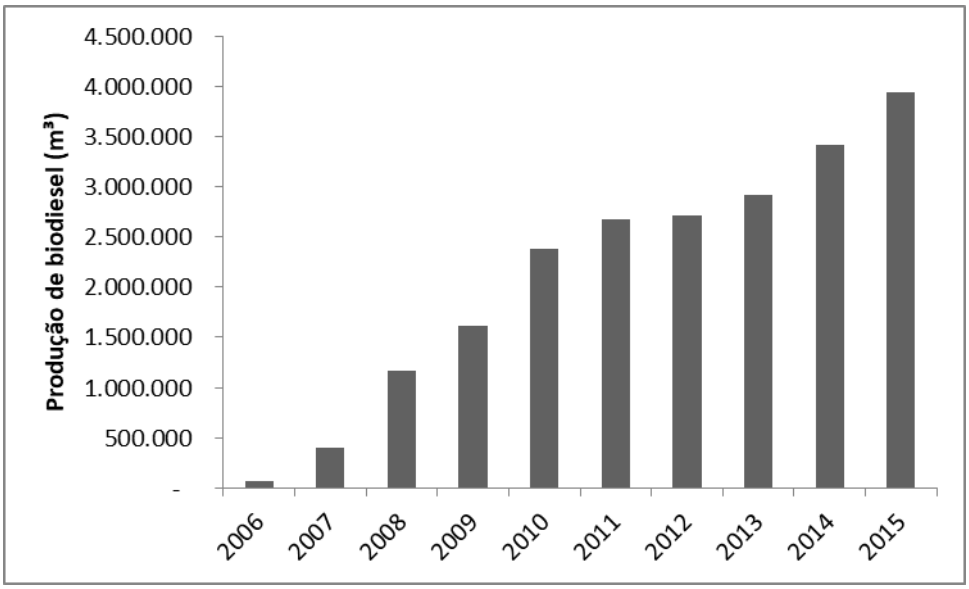


Figura 8. Produção de biodiesel no Brasil 2005-2015. (Fonte: ANP, 2017)

2.5. Glicerol

O glicerol é um tri-álcool com 3 átomos de carbono; o nome oficial fornecido pela IUPAC é 1,2,3-propanotriol. É um composto líquido em temperatura ambiente, incolor, inodoro, viscoso e de sabor adocicado. É

também chamado comercialmente de glicerina, com pureza acima de 95%. Sua estrutura está representada na Figura 9.

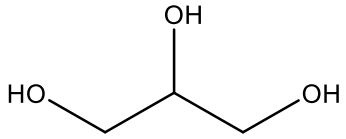


Figura 9. Estrutura do glicerol.

O glicerol foi identificado pela primeira vez em 1779, por Carl Scheele, por meio de uma reação entre óleo de oliva com óxido de chumbo. Desde 1948, o glicerol é produzido a partir de matérias-primas petroquímicas.

Devido às suas propriedades físico-químicas (como a alta viscosidade e o alto ponto de ebulição), o processo de purificação deste composto é caro e demorado. O glicerol bruto pode ser purificado com resinas de troca iônica para remover o sódio da solução de glicerol e água com alta concentração de sais (Carmona et al, 2008). Também podem ser usadas técnicas de adsorção e membranas. A maior parte dos métodos de purificação é baseada na destilação da fase do glicerol para remover os álcoois residuais (Potthast, 2009).

A purificação por troca iônica é custosa quando há alta concentração de sais no glicerol bruto. Destilação e membranas são mais comuns para obter glicerol ultrapuro, porém membranas são mais caras que a destilação. Glicerol de alta pureza pode ser obtido por meio da extração do glicerol bruto com etanol (Kongjao et al, 2010). Sais e ácidos graxos são separados por meio de filtração e decantação, respectivamente.

2.5.1 Composição do glicerol

Durante a produção do biodiesel, duas fases são produzidas ao final do processo de transesterificação. A fase superior contém o produto principal, que é o biodiesel. A fase inferior contém glicerol e outras substâncias. A

composição exata desta fase depende do método de transesterificação e das condições de separação da produção de biodiesel (Hájek and Skopal, 2010).

A fase do glicerol bruto tem diferentes composições: glicerol, sabão, sais inorgânicos, água, metanol e ésteres. O Quadro 2 mostra a composição média da glicerina bruta obtida a partir de uma usina de biodiesel brasileira.

Quadro 2. Composição média da glicerina bruta. (Fonte: Pinto, 2013)

Composição	Peso (%)
Glicerol	80 mínimo
Água	10 máximo
Metanol	1 máximo
NaCl	10 máximo
Cinzas	10 máximo

O refino do glicerol proveniente da produção de biodiesel começa com um tratamento ácido para separar o sabão em gordura livre e sais. Ácidos graxos não são solúveis em glicerol e são separados e recirculados no processo. O excesso do álcool utilizado no processo (geralmente metanol) é recuperado por destilação. Os sais permanecem na fase do glicerol e é uma das impurezas que mais limitam o uso deste material bruto nos processos químicos (da Silva e Mota, 2011). A purificação é, então, necessária para alcançar um produto com a pureza desejada.

O Quadro 3 mostra a análise elementar típica da glicerina bruta advinda da produção de biodiesel. Nota-se que o glicerol possui alto teor de carbono, o que o torna fonte de energia renovável para várias aplicações (Abdullah, 2013).

Quadro 3. Análise elementar da glicerina bruta advinda do biodiesel.

Elemento	Peso (%)
Carbono	52,77
Hidrogênio	11,08
Nitrogênio	<0,0001

A glicerina pode ser classificada em três tipos: bruta, purificada e refinada. As diferenças principais entre estes três tipos estão ilustradas no Quadro 4.

Quadro 4. Parâmetros de qualidade dos diferentes tipos de glicerina.

Parâmetro	Glicerina bruta	Glicerina purificada	Glicerina refinada
Conteúdo de glicerol (%)	60-80	99,1-99,8	99,2-99,98
Sabão (%)	3-5	0,56	-
Acidez (pH)	0,7-1,3	0,10-0,16	0,04-0,07
Cinzas (%)	1,5-2,5	0,054	<0,002

A glicerina bruta tem pureza de 60 a 80%, enquanto que a glicerina purificada e a refinada tem pureza de quase 100%. O valor de acidez da glicerina bruta é ligeiramente maior que o das outras. Sabão e cinzas estão presentes em maior quantidade também nesta glicerina.

A glicerina purificada ou refinada é geralmente vendida com a pureza de 99,5-99,7%. O glicerol purificado é fabricado para satisfazer os requisitos da United States Pharmacopeia (USP) e da Food Chemicals Codex (FCC) (Abdullah, 2013). A qualidade da glicerina pode ser identificada pelo seu grau. Pode ser dividido em três tipos, com base na pureza e nas utilizações finais (Quadro 5).

Quadro 5. Grau da glicerina purificada.

Grau	Tipo de Glicerina	Preparo e uso
I	Grau técnico (99,5%)	Preparada por processo sintético e usado para produção de produtos químicos.
II	Grau USP (96-99,5%)	Preparada a partir de gordura animal ou óleo vegetal, usado em produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos.
III	Grau Kosher ou USP (99,5-99,7%)	Preparada a partir de óleo vegetal, usado em alimentos e bebidas.

A composição do glicerol bruto varia com o tipo de catalisador usado na produção do biodiesel, com a eficiência da reação de transesterificação e recuperação do biodiesel e com a recuperação ou não do metanol e catalisador.

O teor de sal da glicerina bruta, oriunda do processo de produção de biodiesel com catalisadores homogêneos, varia de 5 a 7%, o que torna a purificação um processo caro. Processos com catálise heterogênea são uma alternativa para a melhoria da qualidade da glicerina bruta. Mesmo assim, há outras impurezas presentes nas matérias-primas naturais. Desta forma, a purificação da glicerina é necessária para remover as impurezas a fim de satisfazer os requisitos de utilização existentes.

2.5.2 Mercado do glicerol

A produção do glicerol no Brasil vem aumentando desde 2006 (Figura 10), devido à crescente produção do biodiesel durante o período de 2006 a 2015. A produção de biodiesel aumentou devido à criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

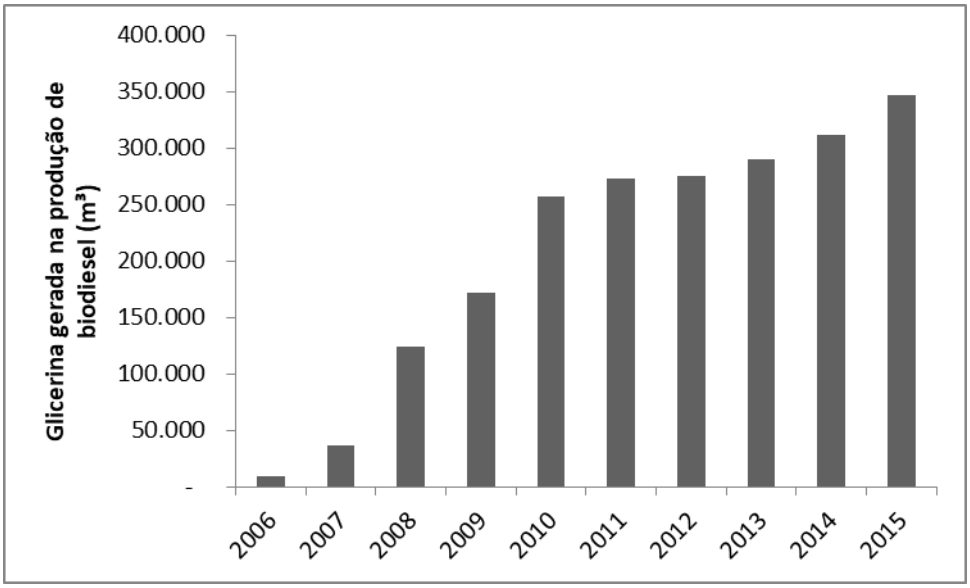


Figura 10. Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil 2005-2025. (Fonte: ANP, 2017)

A purificação do glicerol bruto leva a um produto industrial de alto valor agregado. Entretanto, este processo é caro e não há demanda para todo o glicerol produzido a partir do biodiesel. Assim, o preço da glicerina bruta tende a diminuir e isto afeta diretamente a produção de biodiesel.

O mercado da glicerina bruta foi bastante afetado em relação ao da glicerina refinada devido à dificuldade de transformar esta glicerina bruta em produtos de alto valor agregado (Hanna, 2012).

As principais regiões de produção de glicerina bruta são União Europeia, Estados Unidos e Sudeste Asiático. Os Estados Unidos e a União Europeia dominam o mercado de biodiesel e de glicerina atualmente. Ayoub (2012) indica que a maior parte da glicerina bruta a ser produzida em 2020 se concentrará na União Europeia e nos Estados Unidos. Outros países que vão impulsionar a produção de glicerina no futuro são Malásia, Índia, China, Indonésia, Brasil, Colômbia e Argentina.

2.5.3 Aplicações do glicerol

A combustão direta do glicerol gera 4195 kcal/kg, mas tem diversos inconvenientes. A queima incompleta pode gerar acroleína, um composto altamente tóxico para seres humanos. Além disso, os sais presentes no glicerol bruto podem prejudicar equipamentos devido à corrosão. Sendo assim, a transformação química ou bioquímica do glicerol se torna mais atrativa que sua queima direta para a obtenção de energia.

A grande funcionalidade da molécula de glicerol, com três grupos hidroxilas, aliada à farta oferta e baixo custo, torna-o uma plataforma interessante para a obtenção de diversos produtos químicos. Possíveis rotas de transformação do glicerol estão demonstradas na Figura 11.

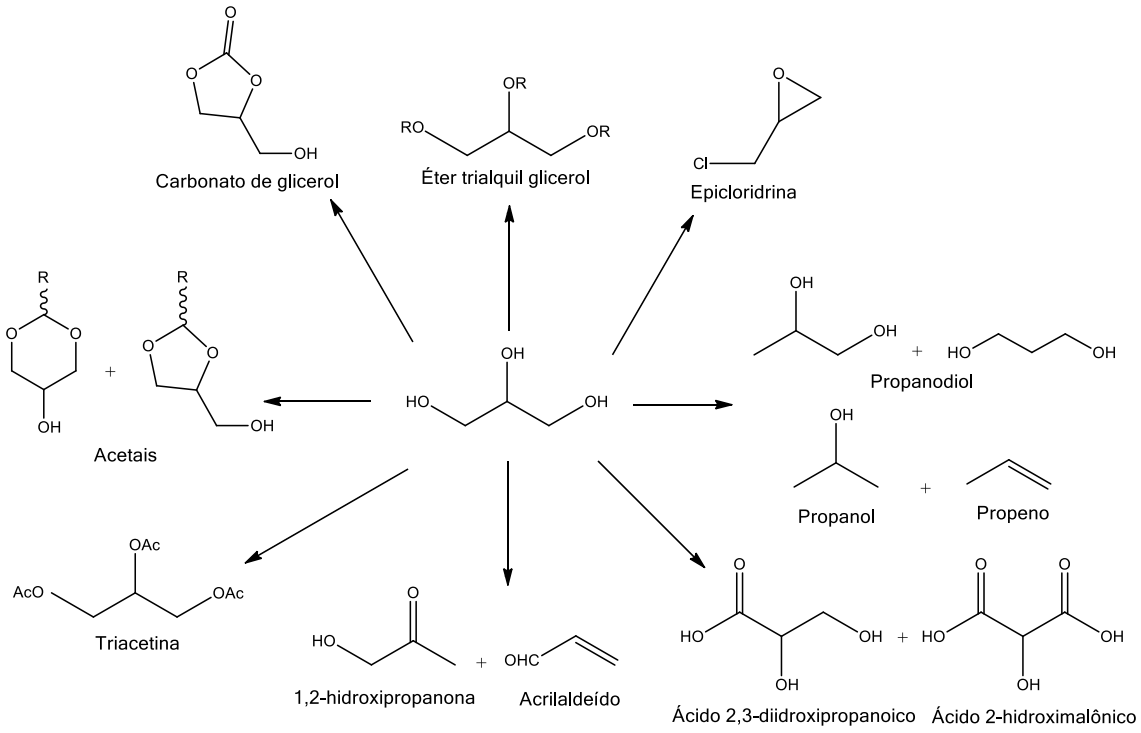


Figura 11. Possíveis rotas de transformação do glicerol. (Fonte: Adaptado de Mota e Monteiro, 2013).

O glicerol pode ser usado na produção de etanol. Este álcool vem sendo produzido a partir de açúcares e carboidratos via fermentação microbiana. Speers et al (2012) desenvolveram uma cultura microbiana para a conversão do glicerol em etanol e eletricidade em sistemas bioeletroquímicos. O etanol pode ser utilizado como reagente no processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel e a eletricidade pode ser utilizada na planta de biodiesel.

Outra aplicação para o glicerol é a sua gaseificação para a formação de gás de síntese (CO e H_2), estudada por Soares et al (2008), Vaidya et al (2009) e Slinn et al (2008). A reação é endotérmica (83 kcal/mol), mas pode ser realizada a temperaturas de aproximadamente 350 ºC com catalisadores de Pt e Pd. O gás de síntese é utilizado em vários processos industriais, como a produção de metanol.

O glicerol pode reagir com CO_2 para formar o carbonato de glicerol (Figura 12). Além de diversas rotas, Ozorio et al (2015) estudaram a rota direta

de conversão do glicerol a carbonato. Esta substância pode ser usada como solvente e monômero para a produção de policarbonatos, poliésteres e poliamidas.

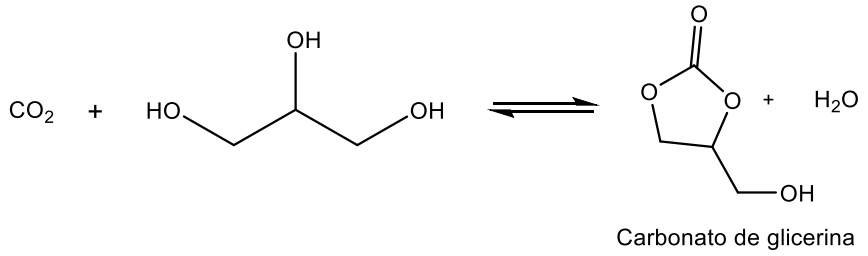


Figura 12. Reação de formação do carbonato de glicerol.

O glicerol pode, também, ser utilizado para a formação de éteres, acetais/cetais e ésteres, que podem ser utilizados como aditivos para combustíveis. A molécula de glicerol tem cerca de 50% de massa em átomos de oxigênio, a que o faz uma boa plataforma para a produção de aditivos oxigenados.

A reação de glicerol com isobuteno gera terc-butil-gliceril éteres (Klepacova et al, 2005), que podem ser utilizados como um aditivo para aumentar o número de octanas da gasolina. Etil gliceril éteres (Figura 13) podem ser produzidos a partir de glicerol e etanol (Pinto et al, 2016), sendo potenciais aditivos para o biodiesel, melhorando diversas propriedades do biocombustível (Pinto, 2016).

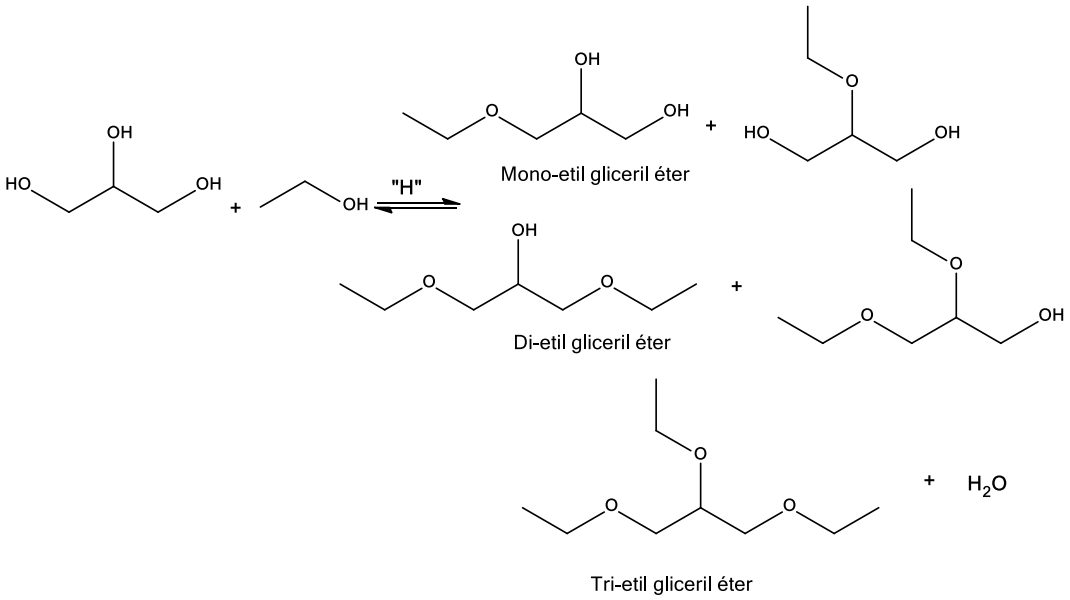


Figura 13. Reação de formação de etil gliceril éteres.

Os acetatos de glicerol são compostos interessantes. A triacetina ou triacetato de glicerol é importante na indústria de tabaco e, mais recentemente, foi testada como aditivo de combustível, melhorando a viscosidade e o ponto de névoa (Melero et al, 2007). O método mais tradicional da preparação de acetatos de glicerol é a esterificação direta do glicerol com ácido acético na presença de catalisadores ácidos (Gonçalves et al, 2008), porém há também a possibilidade de utilizar anidrido acético (da Silva et al, 2010) (Figura 14).

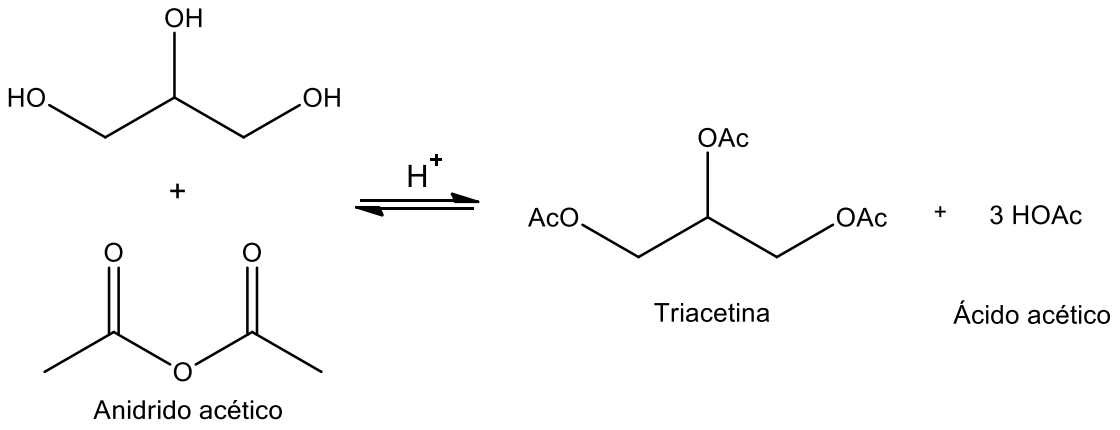


Figura 14. Reação de formação de triacetina a partir de glicerol e anidrido acético.

Acetais e cetais de glicerol são produtos que também podem ser utilizados como aditivos para combustíveis (Mota et al, 2010). Eles são

produzidos a partir de reações de glicerol com aldeídos e cetonas, respectivamente. A reação com acetona produz o solketal, enquanto na reação com formaldeído gera dois isômeros de acetais, ilustrados na Figura 15 (da Silva et al, 2008 e 2011 e Ozório et al, 2012).

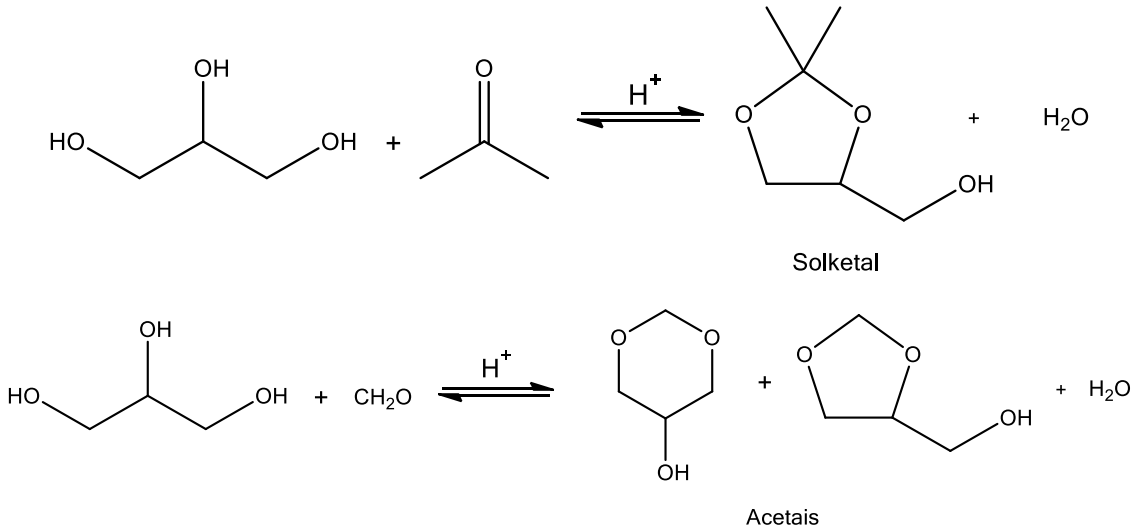


Figura 15. Reação de formação de cetais e acetais de glicerol.

Para reações de valorização do glicerol proveniente do biodiesel, por exemplo, a catálise mais utilizada é a heterogênea com sólidos ácidos. As conversões máximas obtidas com resina Amberlyst-15, argila K-10 e zeólitas (H-Beta, H-USY e HZSM-5) foram aproximadamente 95, 90, 87, 82, 55 e 25% (Silva et al, 2008). Os sólidos ácidos sofrem desativação quando é utilizada uma glicerina impura, oriunda de processo de produção de biodiesel com pouca ou nenhuma purificação (Silva et al, 2011). Além disso, tais catalisadores apresentam desvantagens como a necessidade de descarte no final de sua vida útil, elevado custo de preparo, além de outros inconvenientes: por exemplo, a resina Amberlyst-15, que apresentou o melhor resultado de conversão, é proveniente do petróleo e possui grupos sulfônicos. Diante disso, a proposta do presente trabalho é desenvolver uma rota mais verde para a produção de solketal a partir de glicerina e acetona, com a aplicação do conceito de solventes comutáveis.

Um solvente comutável é um solvente que pode ser convertido reversivelmente de uma forma para outra, tendo suas propriedades modificadas, por meio da aplicação ou remoção de um “gatilho” (Herrero et al,

2017). Esse conceito foi aplicado em reações de extração de lipídios de algas, utilizando metanol como solvente (Paudel et al, 2015) e também na produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da frutose, utilizando acetona (Shi et al, 2016).

O CO_2 é considerado uma opção verde, pois é disponível em abundância, possui baixo custo e pode ser facilmente removido sem deixar resíduos tóxicos. Além disso, sua utilização é uma alternativa para a minimização dos impactos ambientais causados por sua emissão.

O dióxido de carbono dissolvido em álcool reage reversivelmente formando o ácido carbônico a altas pressões. Sendo assim, essa mistura pode ser usada para gerar uma catálise ácida *in situ*, podendo haver uma fácil remoção do catalisador ao final da reação, pela despressurização do meio.

A primeira etapa que ocorre na reação de cetalização de glicerol e acetona com CO_2, é o ataque nucleofílico da hidroxila presente no glicerol ao carbono do CO_2, formando um ácido carbônico derivado do glicerol (1) (Figura 16).

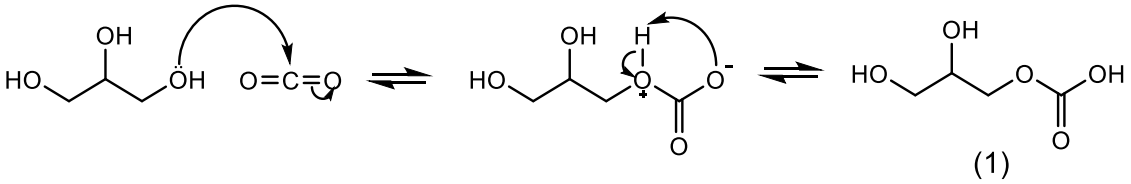


Figura 16. Formação do ácido carbônico derivado do glicerol.

O composto (1), sendo um ácido, atua como doador de próton, representado por (2). Assim, ocorre a protonação do oxigênio carbonílico da acetona, com a formação de um carbocátion (3) (Figura 17).

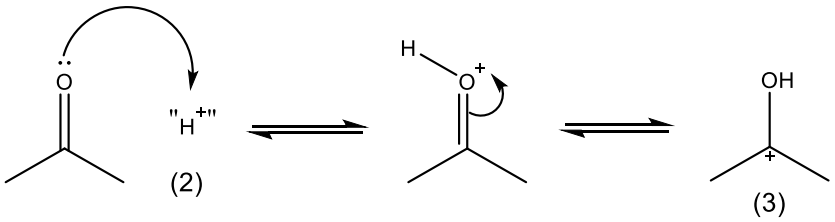


Figura 17. Protonação da acetona.

O carbocátion sofrerá um ataque nucleofílico da hidroxila do glicerol, formando uma estrutura de carga positiva, que, em seguida, será neutralizada. A estrutura neutra é protonada e ocorre a liberação de água e a formação de um carbocátion. Ocorre uma ciclização devido ao ataque intramolecular do par de elétrons do oxigênio da hidroxila central ao carbocátion, formando o anel de 5 membros (Figura 18).

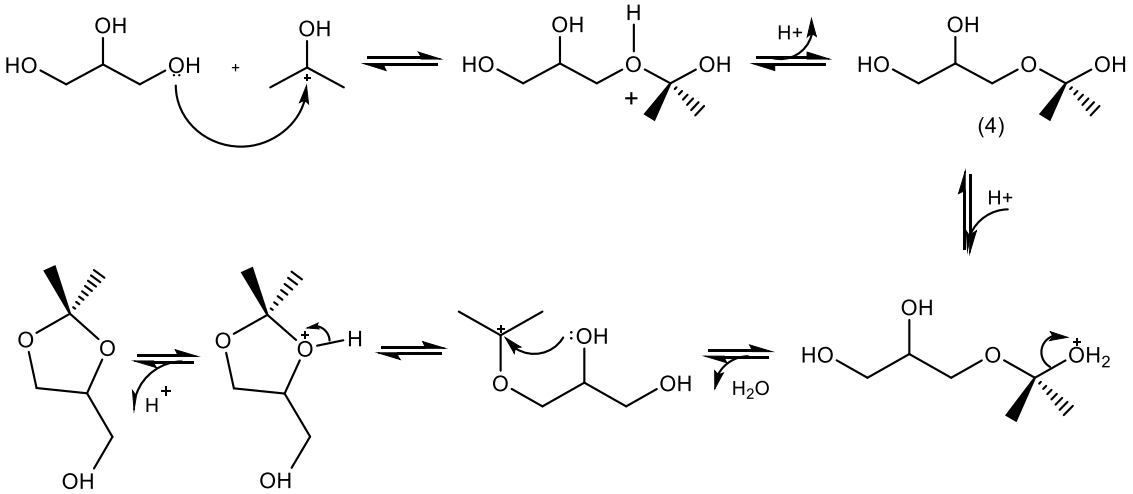


Figura 18. Formação do solketal.

Em paralelo a isso, a base conjugada da estrutura (1) estará estável por ressonância (Figura 19).

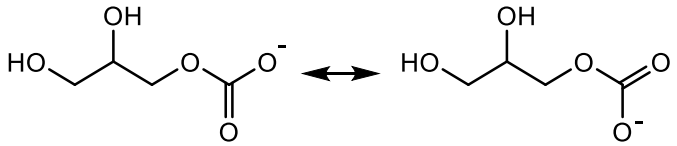


Figura 19. Estabilidade por ressonância da base conjugada do ácido derivado do glicerol.

Esta base pode se decompor em CO_2 e glicerol com carga negativa (5) (Figura 20).

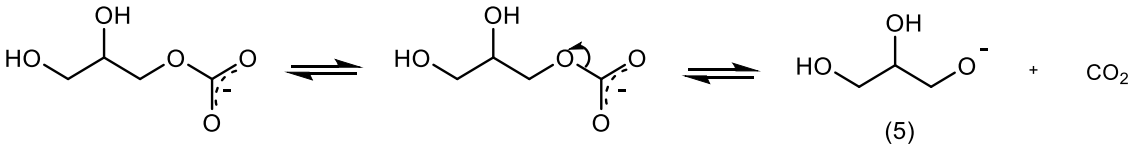


Figura 20. Decomposição da base conjugada.

A estrutura (5), por sua vez, poderá atacar a acetona, formando o hemiacetal (4), que é intermediário da reação de formação do solketal, previamente mostrada (Figura 21).

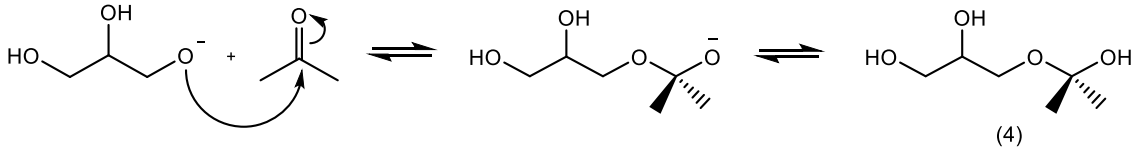


Figura 21. Formação do hemiacetal.

Neste trabalho serão estudadas reações de glicerol com acetona na presença de CO_2, como catalisador ácido comutável. O glicerol bruto proveniente do biodiesel pode ser valorizado em reações de cetalização para, por exemplo, produzir o solketal, que tem várias aplicações comerciais. Com o uso do CO_2 como catalisador comutável, imagina-se que a glicerina bruta, oriunda da produção de biodiesel, possa ser utilizada, requerendo apenas uma etapa de purificação final do solketal. Isso seria uma grande vantagem em termos econômicos, diminuindo custos de produção e agregando valor à cadeia do biodiesel.

2.6. Planejamento de Experimentos

Segundo Montgomery (2009), o planejamento experimental é uma técnica estatística utilizada para se estudar variáveis de um processo, analisando suas influências em determinada resposta.

A técnica de planejamento experimental apresenta várias vantagens, tais como (Rodrigues, 2005):

i) Reduz o número de experimentos
ii) É possível detectar o erro experimental e avaliá-lo
iii) Permite verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre as variáveis estudadas
iv) É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo

Um planejamento de experimentos segue três princípios básicos: replicação, aleatoriedade e blocagem. No que diz respeito à replicação, é necessário fazer um experimento com réplicas para que se obtenha um erro experimental e para que se obtenha uma estimativa mais precisa do efeito de um fator no experimento. Quanto à aleatoriedade, os experimentos e suas réplicas devem ser feitos de forma aleatória para se garantir a distribuição equilibrada de todos os fatores não considerados no planejamento. Já o princípio de blocagem diz respeito ao aumento de precisão de um experimento e é uma técnica que avalia fatores conhecidos que perturbam o sistema, mas que não se tem interesse em estudá-los (Calado e Montgomery, 2003).

O planejamento experimental permite a obtenção de um modelo matemático para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos. As etapas de um planejamento de experimentos são:

i) Análise de processo
ii) Escolha dos fatores e dos níveis que serão avaliados
iii) Seleção das variáveis de resposta
iv) Escolha do planejamento experimental mais adequado
v) Realização dos ensaios experimentais
vi) Análise dos dados
vii) Modelo e conclusões

2.6.1. Planejamento Fatorial

2.6.1.1. Planejamento Fatorial Completo

No planejamento fatorial, os fatores de influência no processo são avaliados em diferentes níveis. Um número de experimentos, então, é projetado, de forma que ocorre uma combinação entre tais fatores para que haja uma análise de uma variável. É possível a avaliação da influência desses fatores. O planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores (Calado e Montgomery, 2003).

A representação de um planejamento fatorial em n níveis é n^k, em que n é o número de níveis e k é o número de fatores/variáveis. Quando se tem, por exemplo, dois níveis e quatro fatores, o planejamento é 2^4, significando que 2^4=16 experimentos devem ser realizados.

O modelo de regressão utilizado para um planejamento fatorial com dois fatores é dado através da Equação 1:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad \text{(Equação 1)}$$

Este modelo pode ser expresso em termos das variáveis codificadas ou das variáveis originais. Quando expresso em termos das variáveis codificadas, o parâmetro β_0 representa a média global das observações. Os outros coeficientes são iguais à metade do efeito da respectiva variável. O termo ε diz respeito ao erro do modelo, que só será possível ser calculado se houverem replicatas.

2.6.1.2. Planejamento Fatorial Fracionário

O planejamento fatorial fracionário é utilizado quando o número de fatores a serem estudados é muito grande, o que torna o número de experimentos elevado. Neste tipo de planejamento, considera-se que termos de ordens superiores podem ser negligenciados e que os termos principais e de ordens inferiores podem ser obtidos a partir de uma fração do planejamento fatorial completo.

Este planejamento serve, principalmente, para selecionar quais fatores causam os maiores efeitos na resposta desejada. Na etapa inicial de um planejamento com muitas variáveis independentes, as mais significativas são detectadas e um novo planejamento é feito considerando apenas estas últimas. Para a análise de 4 fatores, por exemplo, seriam necessários 2^4 experimentos. Para reduzir tal número de experimentos, deve-se pegar uma meia fração, chamando-se esse planejamento de $2^{4-1}=2^3$, onde o 1 significa uma meia fração. Neste caso, só seria necessário realizar 8 experimentos (Calado e Montgomery, 2003).

2.6.1.3. Planejamento Fatorial com Pontos Centrais

O planejamento fatorial com pontos centrais permite traçar um modelo de superfície de resposta de segunda ordem, diferente do planejamento fatorial completo, que gera um modelo linear. O modelo quadrático é apresentado na Equação 2:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j x_j + \sum\sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} x_j^2 + \varepsilon \qquad \text{(Equação 2)}$$

Para se estimar todos os parâmetros do modelo, devem ser realizados experimentos do planejamento fatorial completo mais pontos centrais. Neste caso, podem ser utilizadas apenas réplicas dos pontos centrais para se estimar o erro do modelo (Calado e Montgomery, 2003). Vale lembrar que a curvatura quadrática é verificada neste planejamento, podendo ser significativa ou não, dependendo dos resultados dos pontos centrais.

2.6.2. Método de Superfície de Resposta

O método de superfície de resposta é utilizado quando se deseja otimizar fatores (variáveis de resposta) que são influenciados por parâmetros do processo (variáveis independentes).

A primeira etapa na metodologia de superfície de resposta é determinar a relação entre as variáveis independentes e a resposta. Se não houver curvatura no sistema, tal relação será ajustada em um modelo de primeira ordem. Se a curvatura for significativa, a função será ajustada por um modelo de segunda ordem ou quadrático (Calado e Montgomery, 2003).

O modelo de primeira ordem ajusta bem os dados quando se está longe do ponto ótimo do processo. Deve-se utilizar uma estratégia para se encontrar as condições operacionais ideais que levem a região do ótimo. Quando encontrada esta região, pode ser utilizado o modelo de segunda ordem para que o ponto ótimo seja encontrado.

2.6.2.1. Método do Gradiente Ascendente

O método do gradiente ascendente é uma metodologia utilizada para se encontrar a região em que o ponto ótimo se encontra. O método consiste em realizar uma iteração, a partir do ponto central do modelo de primeira ordem, até ser atingida a região do ótimo. A iteração é feita com intervalos definidos a partir dos coeficientes do modelo de primeira ordem encontrado a partir da análise de um planejamento prévio (Calado e Montgomery, 2003). Sendo o modelo prévio para três variáveis mostrado na Equação 3:

$$y = b + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \qquad \text{(Equação 3)}$$

e definidos os níveis alto e baixo de todas as variáveis, define-se a variável desejada (por exemplo, x_1) e estipula-se uma variação para ela (Δx_1). Com isso, encontra-se a variação da variável x_1 escalonada (x_1') a partir da Equação 4:

$$\Delta x_1{}' = 2 * \frac{\Delta x_1}{Nível\ alto,_1 - Nível\ baixo,_1} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Com a variação de x_1', obtêm-se as variações de x_2' e x_3' a partir da Equação 5:

$$\Delta x_i{}' = \Delta x_1{}' * \frac{b_i}{b_1} \qquad \text{(Equação 5)}$$

Assim, determina-se a variação de x_2 e x_3 a partir da Equação 6:

$$\Delta x_i = \Delta x_i{}' * \frac{Nível\ alto, i - Nível\ baixo, i}{2} \qquad \text{(Equação 6)}$$

Com as variações definidas, é possível escrever as novas condições reacionais que guiará os experimentos à região do ótimo. Pontos experimentais devem ser obtidos até que ocorra uma diminuição no valor da variável de resposta, indicando que se passou pela região do ponto ótimo. Depois desse procedimento, faz-se um novo planejamento experimental em torno do ponto de máximo deste método, a fim de se achar o ponto ótimo do processo.

2.6.2.2. Planejamento Composto Central

Nos casos em que a curvatura quadrática é importante, o planejamento composto central é realizado. A partir dele, verifica-se a existência dos valores independentes dos termos quadráticos no modelo de regressão. De modo geral, este tipo de planejamento consiste de uma parte de um planejamento fatorial completo (2^k) mais pontos axiais mais um número de repetições no ponto central. Dois parâmetros devem ser especificados neste tipo de planejamento: a rotabilidade e o número de pontos centrais. A rotabilidade (α) é a distância a partir do centro do planejamento até os pontos axiais. Ela depende do número de pontos na parte fatorial do planejamento (Calado e Montgomery, 2003).

2.6.3. Verificação de Adequação do Modelo

Em testes experimentais, ocorrem erros aleatórios que podem comprometer o modelo gerado. Para isso, são realizados testes nos resíduos, a fim de verificar a adequação do modelo.

2.6.3.1. Teste de Normalidade

No teste de normalidade, é gerado um gráfico de probabilidade normal dos resíduos. Em tal gráfico, os valores de resíduos dos experimentos realizados, devem estar próximos da reta de valores normais esperados, para que os resíduos sejam considerados normais. O *software* Statistica realiza testes de Shapiro e Kolmogorov-Smirnov para fornecer a análise quantitativa do teste de normalidade.

Para os erros serem considerados em uma distribuição normal, deverão estar dentro do intervalo de (-2, +2). Se os valores caírem fora deste intervalo, tais valores serão considerados *outliers* (Calado e Montgomery, 2003).

2.6.3.2. Resíduos x Experimentos

Outro gráfico utilizado na análise residual é o de Resíduos x Experimentos. Neste caso, os pontos devem estar distribuídos de maneira aleatória, não existindo um padrão de comportamento, caracterizando, assim, uma variância constante dos erros. Assim como no gráfico da distribuição normal, os valores devem se encontrar dentro do intervalo de (-2, +2). Valores fora deste intervalo serão considerados *outliers* (Calado e Montgomery, 2003).

2.6.3.3. Valores observados x Valores Previstos

No gráfico de valores observados *versus* valores previstos, os valores observados devem estar distribuídos próximos à reta de valores previstos pelo modelo gerado. Quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da linha contínua, mais adequado está o modelo.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Estudar a produção de solketal a partir de reações de glicerol com acetona utilizando CO_2 como catalisador ácido comutável.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização da conversão do glicerol em função da temperatura, razão molar glicerol/acetona, tempo reacional e pressão inicial (Planejamento de experimentos utilizando glicerina pura).
- Avaliação da influência de impurezas comuns presentes na glicerina de produção de biodiesel na reação de cetalização a partir das condições otimizadas.
- Comparação de resultados de conversão de glicerol em reações com glicerina pura, dopada e bruta.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Testes reacionais

Glicerol (adquirido da Vetec® ou produzido neste trabalho) e Acetona, adquirida da Vetec®, foram adicionados a um reator Parr® de aço inox modelo 4848, com agitação mecânica e volume reacional de 100 mL (Figura 22). O reator possui um termopar para medir a temperatura reacional e um transdutor para a medição de pressão. Além disso, possui um controlador de temperatura e um sistema de agitação mecânica com 6 velocidades, sendo definida uma agitação de 600 rpm (valor máximo disponível na placa de agitação) para assegurar uma boa mistura dos reagentes, já que a acetona não é solúvel no glicerol. Após o fechamento do reator, foi adicionado CO_2 ao sistema. Ao término da reação, o sistema foi resfriado com o auxílio de um banho de gelo e despressurizado. As condições reacionais serão descritas juntamente com o planejamento experimental.

Figura 22. Ilustração do Reator Parr®.

4.2 Obtenção da Glicerina Dopada

A glicerina dopada foi produzida de acordo com o ensaio de Silva (2011), a fim de comparação. Para isso, em cada reação realizada com glicerina dopada, além dos reagentes principais já vistos anteriormente, foram adicionados água, metanol e cloreto de sódio (NaCl) em diferentes proporções. A glicerina usada neste caso foi grau analítico. Todos os reagentes foram adquiridos da Vetec®

Estudou-se a contaminação de glicerina com 1, 10 e 15% de metanol, 5, 10 e 20% de água e 5 e 15% de NaCl, com base na massa de glicerina. As impurezas foram adicionadas separadamente ou em conjunto.

4.3 Obtenção da Glicerina Bruta

Para a obtenção da glicerina bruta foi realizada transesterificação de óleo de soja. Para isto, o óleo foi adicionado em um balão de vidro e aquecido em banho-maria até 45 ºC, com intensa agitação magnética. Quando esta temperatura foi atingida, adicionou-se uma solução de metanol/NaOH, adquiridos da Vetec®, previamente preparada (1g de NaOH em 35 mL de metanol, para cada 100 mL de óleo utilizado) e a mistura foi mantida a 45 ºC a 1500 rpm por 1 hora. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de separação durante 24h, a fim de separar as fases de biodiesel e de glicerina. Foi utilizado aproximadamente 4100 mL de óleo de soja, o que produziu 900 mL de glicerina bruta. O fluxograma do processo está representado na Figura 23.

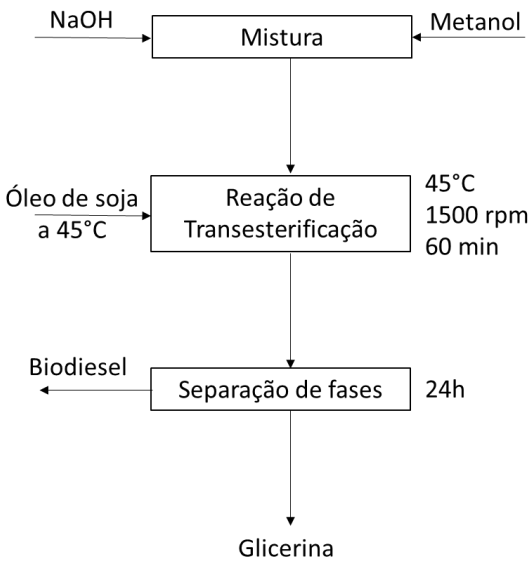


Figura 23. Fluxograma do processo de obtenção de biodiesel a partir de NaOH.

Além disso, foi obtida uma glicerina bruta a partir da reação de óleo de soja e metanol, catalisada por $Ba(OH)_2$, adquirido da Vetec®. Neste caso, o hidróxido de bário sólido foi pré-aquecido a 100ºC, em uma velocidade de 10ºC por minuto. Em seguida, foi adicionado em um balão de vidro óleo de soja e metanol em uma proporção de 1:6 e 2% em massa de catalisador. A mistura foi aquecida em banho-maria até 60ºC, sob agitação de 1500 rpm, e foi mantida por 90 minutos. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de separação durante 24h, a fim de separar as fases de biodiesel e de glicerina. Foi utilizado 200 mL de óleo de soja, o que gerou 28 mL de glicerina bruta. O fluxograma do processo está ilustrado na Figura 24.

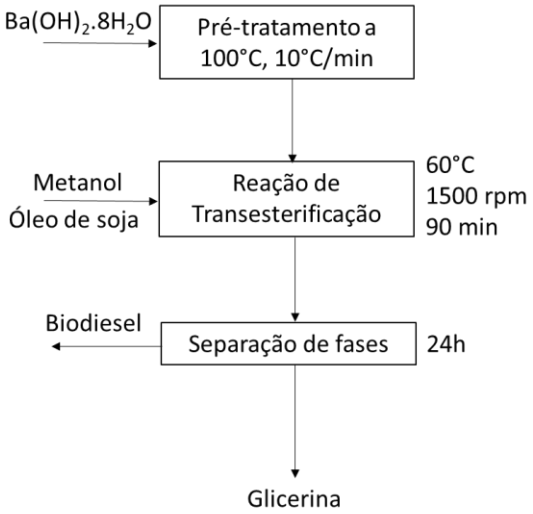


Figura 24. Fluxograma do processo de obtenção de biodiesel a partir de $Ba(OH)_2$.

4.4 Planejamento de Experimentos

4.4.1 Planejamento Fatorial Fracionário

Foi realizada uma análise fatorial fracionária para avaliar os efeitos de diversos fatores na reação de cetalização de glicerol puro com acetona utilizando dióxido de carbono como catalisador ácido. Esta etapa tornou possível o conhecimento de quais fatores são significativos neste tipo de reação e que deveriam ser estudados futuramente.

Foi realizado, então, um planejamento experimental com 2 níveis e 4 fatores (2^{4-1}). Os fatores estudados foram temperatura, tempo reacional, pressão inicial de CO_2 e razão molar glicerol/acetona. A resposta do planejamento foi a conversão de glicerol em solketal. As condições reacionais são mostradas na Tabela 1. Cada teste foi replicado uma vez para garantir a repetibilidade. O ponto central foi replicado três vezes.

Como testes anteriores com diferentes catalisadores utilizaram temperaturas de aproximadamente 80°C, foi decidido iniciar o estudo com esta temperatura para avaliar o comportamento do processo com o catalisador em fase gasosa (CO_2).

Tabela 1. Condições reacionais utilizadas na Análise Fatorial Fracionária.

Temperatura (ºC)	Tempo reacional (h)	Pressão inicial de CO_2 (bar)	Razão molar glicerol/acetona
80	2	20	1:2
110	2	20	1:5
80	4	20	1:5
110	4	20	1:2
80	2	45	1:5
110	2	45	1:2
80	4	45	1:2
110	4	45	1:5

Uma análise de variância (ANOVA) foi feita para avaliar a significância dos fatores estudados. Esta análise foi feita através da utilização do *software* Statistica 13.0.

4.4.2 Otimização

4.4.2.1 Método de Superfície de Resposta – Primeira etapa

Com os fatores significativos definidos pela etapa descrita no item 4.3.1, foi realizado um Método de Superfície de Resposta de face centrada para avaliar as condições escolhidas para o processo de cetalização de glicerol. Foi feito um planejamento de experimentos a 2 níveis com 3 fatores (2^3) com 2 pontos centrais e 6 pontos axiais. As condições reacionais variadas estão mostradas na Tabela 2 e a razão molar foi fixada em 1:2.

Tabela 2. Condições reacionais da Primeira Etapa da Otimização.

Temperatura (ºC)	Tempo reacional (h)	Pressão inicial (bar)
80	2	20
110	2	20
80	4	20
110	4	20
80	2	45
110	2	45
80	4	45
110	4	45
80	3	32,5
110	3	32,5
95	3	32,5
95	2	32,5
95	4	20
95	3	45
95	3	32,5

4.4.2.2 Método do Gradiente Ascendente - Segunda etapa

A partir dos resultados obtidos na etapa anterior, foi utilizado o Método do Gradiente Ascendente para encontrar a região do ótimo da reação estudada. O método consiste em realizar uma iteração, a partir do ponto central da região estudada na etapa descrita no item 4.4.2.1, até ser atingida a região do ponto ótimo. A iteração é feita com intervalos definidos a partir dos coeficientes do modelo de primeira ordem encontrado a partir da análise do planejamento anterior, assim como descrito no item 2.6.2.1.

Sendo o modelo gerado pelo planejamento anterior obedecendo à Equação 3:

$$y = b + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \qquad \text{(Equação 3)}$$

onde:

x_1: temperatura, T [ºC]

x_2: tempo, t [h]

x_3: pressão, P [bar]

Foram definidos os níveis alto e baixo de todas as variáveis, dispostos na Tabela 3:

Tabela 3. Níveis utilizados na Segunda Etapa da Otimização.

	x_1	x_2	x_3
Nível alto	110	4	45
Nível baixo	80	2	20

Neste caso, como ponto de partida para a iteração, foi escolhida a variável x_1, com uma variação Δx_1 = 10 ºC. Com isso, encontrou-se a variação da variável x_1 escalonada (x_1') a partir da Equação 4:

$$\Delta x_1{}' = 2 * \frac{\Delta x_1}{Nível\ alto, i - Nível\ baixo, i} \quad \text{(Equação 4)}$$

Com a variação de x_1', obteve-se as variações de x_2' e x_3' a partir da Equação 5:

$$\Delta x_i{}' = \Delta x_1 * \frac{b_i}{b_1} \quad \text{(Equação 5)}$$

E determinou-se a variação de x_2 e x_3 a partir da Equação 6:

$$\Delta x_i = \Delta x_i{}' * \frac{Nível\ alto, i - Nível\ baixo, i}{2} \quad \text{(Equação 6)}$$

Com as variações definidas, foi possível escrever as novas condições reacionais que guiarão os experimentos à região do ponto ótimo (Tabela 4).

Tabela 4. Condições reacionais da Segunda Etapa da Otimização.

Temperatura (ºC)	Tempo reacional (h)	Pressão inicial de CO_2 (bar)
95	3,0	32,5
115	3,6	38
125	4,2	43
135	4,7	49

4.4.2.3 Método de Superfície de Resposta – Terceira etapa

Tendo encontrado a região do ponto ótimo na etapa anterior, foi realizado um novo planejamento de experimentos, tomando como ponto central o ponto máximo da curva traçada com os resultados do método do gradiente ascendente, a fim de se obter o ponto ótimo da reação de cetalização do glicerol. Nesta etapa, foi utilizado um planejamento composto central.

Os novos níveis das variáveis estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Níveis das variáveis utilizados na Terceira Etapa da Otimização.

Níveis	Temperatura (ºC)	Tempo (h)	Pressão inicial de CO_2 (bar)
-	100	3,2	30,5
+	130	5,2	55,5

As condições reacionais utilizadas nesta etapa estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições reacionais utilizadas na Terceira Etapa da Otimização.

Temperatura (ºC)	Tempo reacional (h)	Pressão inicial (bar)
100	3,2	30,5
130	3,2	30,5
100	5,2	30,5
130	5,2	30,5
100	3,2	55,5
130	3,2	55,5
100	5,2	55,5
130	5,2	55,5
115	4,2	22
115	4,2	64
115	2,5	43
115	5,9	43
90	4,2	43
140	4,2	43
115	4,2	43

A partir do ponto ótimo, foram realizadas reações com glicerina dopada e bruta.

4.5 Análise dos produtos de reação

Devido à formação de duas fases ao final da reação, o sistema foi colocado em um evaporador rotatório para a retirada do excesso de acetona do meio, já que a mesma não é solúvel em glicerina (Figura 25).

Figura 25. Evaporador rotatório utilizado para a pré-análise.

O produto foi analisado por meio da técnica de Cromatografia em Fase Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR-EM). As análises foram realizadas em um cromatógrafo Agilent modelo 6850 acoplado a um detector de massas Agilent modelo 5973 com ionização por impacto de elétrons a 70 ev, utilizando o modo de varredura. O gás de arraste utilizado foi hélio (0,9 mL/min) com uma razão de split de 1:100. O injetor foi operado a 280 ºC e a interface a 290 ºC. O volume de injeção utilizado foi de 0,2 µL, utilizando etanol como solvente. A coluna utilizada foi HP-5 MS, 5% fenil metil siloxano, 30m x 250 µm x 0,25 µm. O programa de temperatura utilizado foi uma isoterma a 120 ºC.

A identificação do produto foi realizada por comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros dos padrões existentes no banco de dados disponível (biblioteca de espectros Nist08).

Os resultados são mostrados em termos de conversão do glicerol. Os cálculos de conversão são baseados na quantificação cromatográfica do produto. Cada amostra foi analisada em duplicata e foi feita a média dos resultados.

O produto também foi caracterizado por Espectroscopia na Região do Infravermelho. Os espectros foram obtidos no equipamento Nicolet 6700. As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr. Foram feitos 16 *scans* com resolução 4 cm^{-1}. As análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UFRJ.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.1 Cetalização com Glicerina Pura

Foram realizadas reações com glicerina pura a fim de identificar as condições ótimas desta reação na presença de CO_2 como catalisador comutável. As reações de glicerol com acetona foram conduzidas em condições diversas, seguindo um planejamento experimental, a fim de formar o solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolana-4-metanol). A Figura 26 mostra um cromatograma de íons totais obtido através da reação de cetalização do glicerol com acetona.

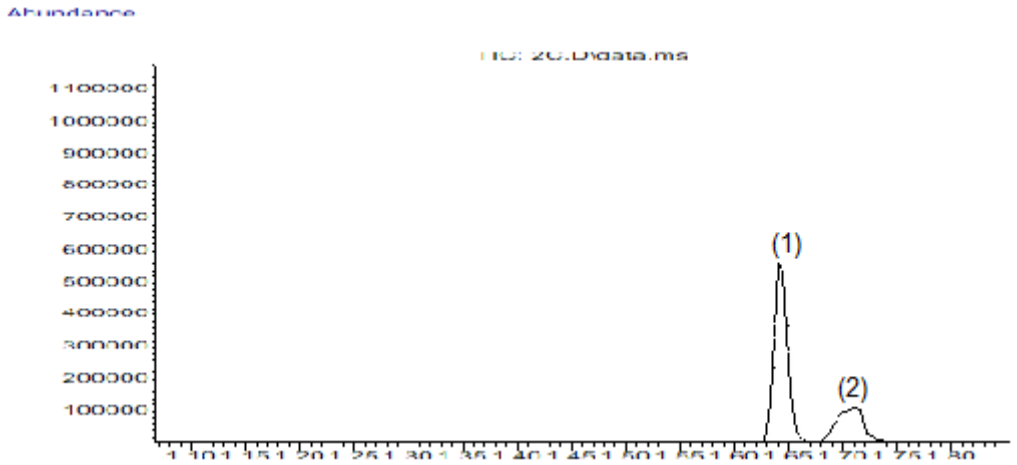


Figura 26. Cromatograma de íons totais da cetalização. (1): Solketal, (2): Glicerol

Foi observado, em todas as condições mapeadas nos planejamentos experimentais, que esta reação forma apenas o solketal (anel de 5 membros), apesar de, na literatura, ser relatado um segundo produto, o cetal de 6 membros. Segundo Ozorio et al (2012), o solketal exibe uma estabilidade termodinâmica maior que o cetal com anel de 6 membros.

Na Figura 27, observa-se o espectro de infravermelho do solketal destilado obtido dos experimentos realizados.

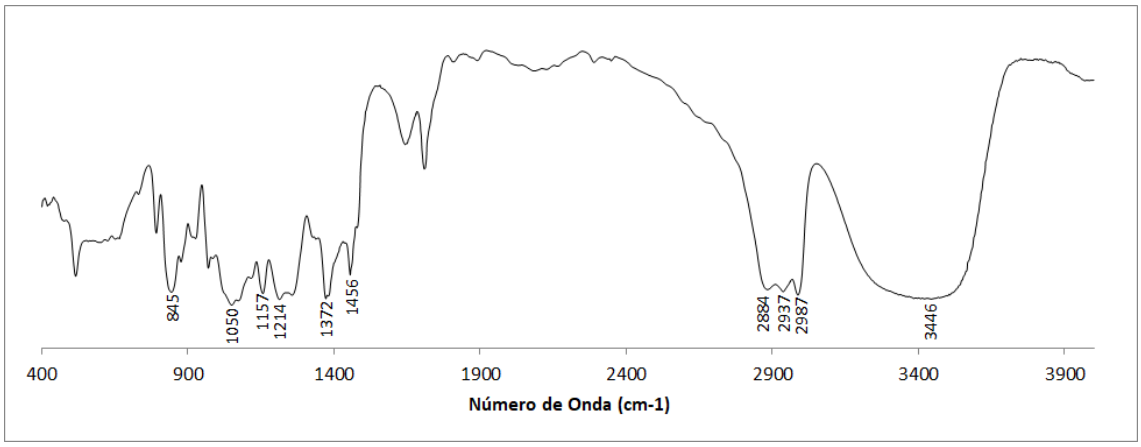


Figura 27. Espectro de Infravermelho do Solketal

Suas bandas e ligações correspondentes estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7. Bandas e ligações correspondentes na caracterização por infravermelho do solketal

Banda (cm^{-1})	Ligação correspondente
3446	O-H
2987-2884	C-H
1456	C-C, C-O, O-H
1372	O-H
1214	C-O
1157	C-O-C-O-C
1050	C-C-O-H
845	O-H

5.2 Planejamento de experimentos

5.2.1 Planejamento Fatorial Fracionário

Como já dito anteriormente, a reação de cetalização já foi estudada por outros autores com diversos catalisadores homogêneos e heterogêneos, como, por exemplo, Amberlyst-15, zeólita Beta e ácido paratoluenosulfônico. No entanto, o sistema apresentado no presente trabalho utiliza um catalisador na fase gasosa. Sabe-se que temperaturas altas favorecem a cinética da reação, mas, em contrapartida, desfavorece a solubilização do gás no meio. Em paralelo a isso, sabe-se que quanto maior a pressão, maior a solubilidade do gás no meio reacional. Sendo assim, tornou-se necessário realizar um planejamento de experimentos para avaliar o efeito das variáveis: temperatura, tempo reacional, pressão inicial de CO_2 e razão molar glicerol/acetona na conversão de glicerol.

Os resultados da Análise Fatorial Fracionária estão mostrados na Tabela 8. Os experimentos foram realizados em duplicata a fim de obter o erro do modelo.

Tabela 8. Resultados da Análise Fatorial Fracionária.

Experimento	Condições				Conversão de Glicerol (%)
	Temperatura	Tempo	Pressão inicial de CO_2	Razão molar	
1	80	2	20	1:2	31,82 ± 0,04
2	110	2	20	1:5	50,89 ± 0,00
3	80	4	20	1:5	40,21 ± 0,00
4	110	4	20	1:2	51,32 ± 0,01
5	80	2	45	1:5	37,19 ± 0,04
6	110	2	45	1:2	57,01 ± 0,03
7	80	4	45	1:2	55,80 ± 0,03
8	110	4	45	1:5	66,45 ± 0,02
PC	95	3	32,5	1:3,5	60,94 ± 0,00

A Tabela 9 apresenta a análise de variância destes resultados. A análise de variância referente à análise fatorial fracionária mostrou que os fatores temperatura, tempo e pressão inicial de CO_2 são significativos, apresentando um valor de p menor que 0,05. Já o fator razão molar se mostrou não significativo, com um valor de p aproximadamente 0,92. As interações temperatura/tempo e temperatura/pressão inicial não se mostraram significativas, enquanto que a interação temperatura/razão molar possui significância no processo estudado. Considerando que esta última possui uma influência baixa (39% menor que a segunda menor influência) e com o intuito de economia de reagentes, o fator razão molar foi descartado para as próximas etapas e este valor foi fixado em 1:2.

Tabela 9. Tabela ANOVA dos resultados da Análise Fatorial Fracionária.

Fator	ANOVA; Var.:Conversão do glicerol; R-2=,82337; Adj:,76902 (Planejamento 1 etapa) 2**(4-1) design; MS Erro Puro=5,5 DV: Conversão do glicerol				
	SQ	GL	MQ	F	P
(1)Temperatura	915,063	1	915,0625	28,36853	0,000335
(2)Tempo reacional	333,062	1	333,0625	10,32552	0,009279
(3)Pressão inicial	451,562	1	451,5625	13,99922	0,003837
(4)Razão molar	0,563	1	0,5625	0,01744	0,897560
Resíduo	76,563	1	76,5625	2,37357	0,154429
Erro Puro	0,063	1	0,0625	0,00194	0,965756
SS Total	105,062	1	105,0625	3,25712	0,101266

Esses resultados também estão ilustrados na Figura 28, que representa o Gráfico de Pareto, mostrando os efeitos de cada variável e sua respectiva significância.

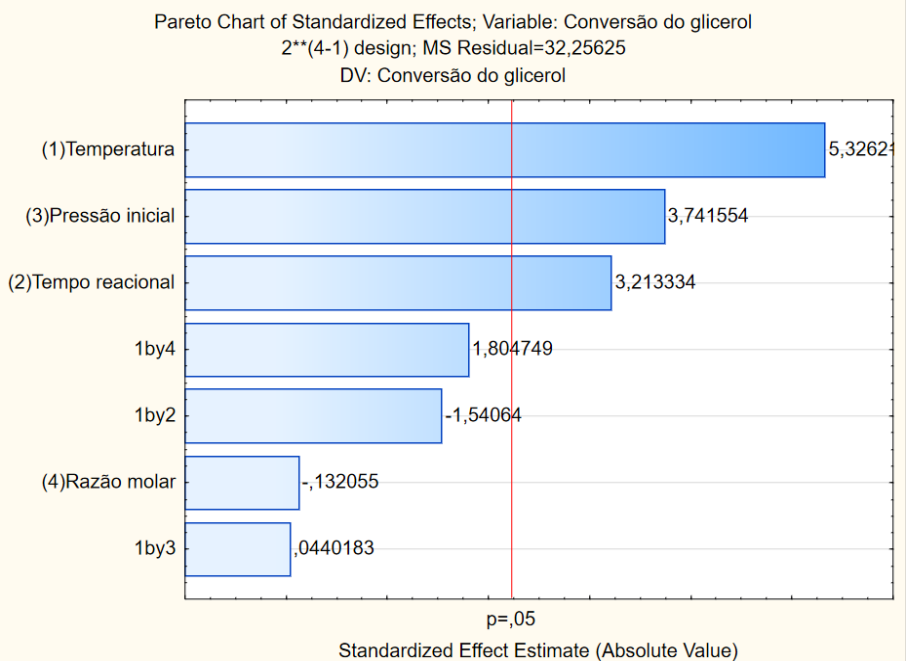


Figura 28. Gráfico de Pareto dos resultados da Análise Fatorial Fracionária.

5.2.2 Otimização

5.2.2.1 Método de Superfície de Resposta – Primeira Etapa

Os resultados do Método de Superfície de Resposta estão dispostos na Tabela 10. Nesta etapa foi realizado um planejamento composto central rotacional a fim de determinar em qual região do processo as reações estavam sendo conduzidas. As reações foram feitas em duplicata a fim de se obter os erros do modelo, com a razão molar glicerol/acetona fixada em 1:2.

Tabela 10. Resultados da Primeira Etapa da Otimização.

Experimento	Condições			Conversão de Glicerol (%)
	Temperatura	Tempo	P_i	
1	80	2	20	31,82 ± 0,04
2	110	2	20	45,65 ± 0,02
3	80	4	20	42,92 ± 0,01
4	110	4	20	51,32 ± 0,01
5	80	2	45	37,98 ± 0,00
6	110	2	45	57,01 ± 0,03
7	80	4	45	55,80 ± 0,03
8	110	4	45	61,01 ± 0,01
9	80	3	32,5	41,77 ± 0,01
10	110	3	32,5	51,78 ± 0,02
11	95	2	32,5	47,74 ± 0,04
12	95	4	32,5	54,33 ± 0,01
13	95	3	20	47,05 ± 0,00
14	95	3	45	52,79 ± 0,01
PC	95	3	32,5	50,61 ± 0,01

Os resultados da ANOVA estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11. Tabela ANOVA dos resultados da Primeira Etapa da Otimização.

Fator	ANOVA; Var.:Conversão do glicerol; R-sqr=.93941; Adj:.91463 (Planejamento RSM glicerol puro.sta) 3 fatores, 1 bloco, 32 corridas; Erro Puro=3.235294 DV: Conversão do glicerol				
	SQ	GL	MQ	F	P
(1)Temperatura (L)	627,200	1	627,2000	193,8618	0,000000
Temperatura (Q)	46,911	1	46,9107	14,4997	0,001407
(2)Tempo (L)	414,050	1	414,0500	127,9791	0,000000
Tempo (Q)	3,104	1	3,1038	0,9594	0,341080
(3)Pressão inicial(L)	451,250	1	451,2500	139,4773	0,000000
Pressão inicial(Q)	0,286	1	0,2857	0,0883	0,769957
1L e 2L	90,250	1	90,2500	27,8955	0,000061
1L e 3L	1,000	1	1,0000	0,3091	0,585482
2L e 3L	6,250	1	6,2500	1,9318	0,182493
Resíduo	51,362	5	10,2724	3,1751	0,033235
Erro Puro	55,000	17	3,2353		
Total SS	1755,500	31			

Os três fatores estudados são significativos, o que vai de acordo com os resultados obtidos na análise fatorial fracionada. Tanto o componente linear quanto o quadrático da temperatura são significativos. Quanto ao fator “tempo” e “pressão inicial”, apenas o componente linear é significativo. No que diz respeito às interações entre os fatores, apenas a interação temperatura/tempo é significativa, com um valor de P igual a 0,000061. Esses resultados estão ilustrados no Gráfico de Pareto (Figura 29).

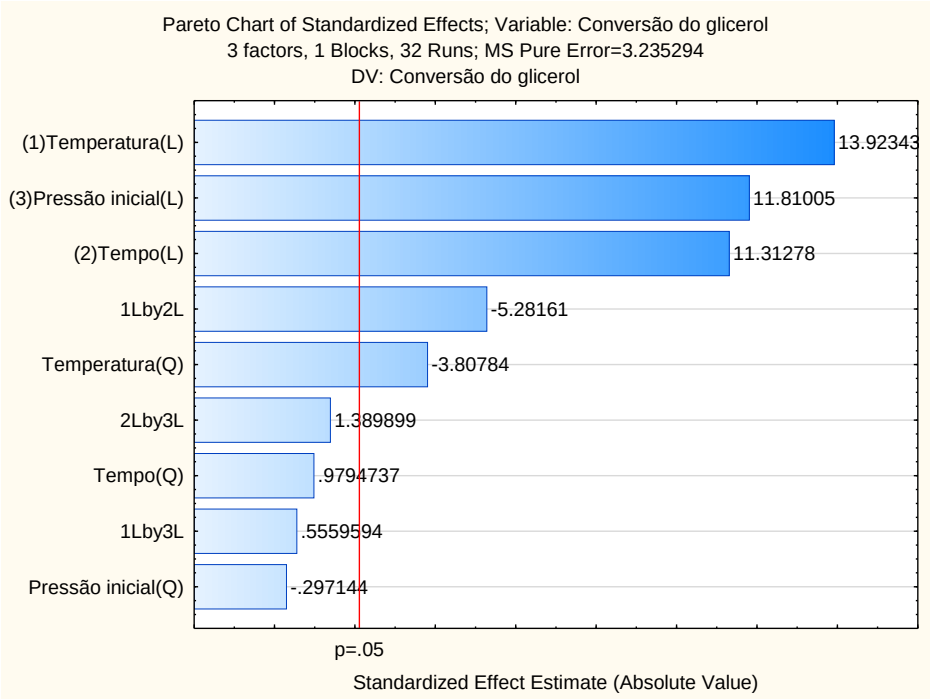


Figura 29. Gráfico de Pareto dos resultados da Primeira Etapa da Otimização.

Com o software Statistica® 13.0, foram criadas três superfícies de resposta para os resultados mostrados na Tabela 9 que podem ser vistas nas Figuras 30 a 35. A terceira variável correspondente em cada superfície está fixada no ponto zero.

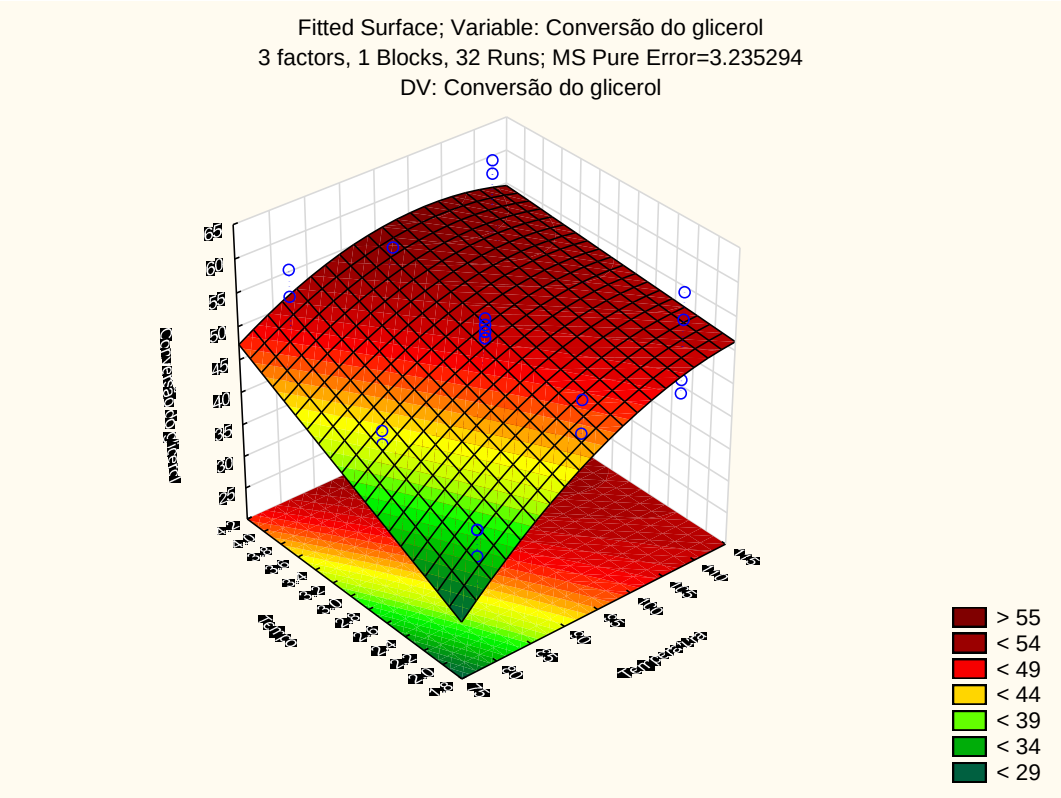


Figura 30. Superfície de Resposta Tempo x Temperatura com Glicerina Pura.

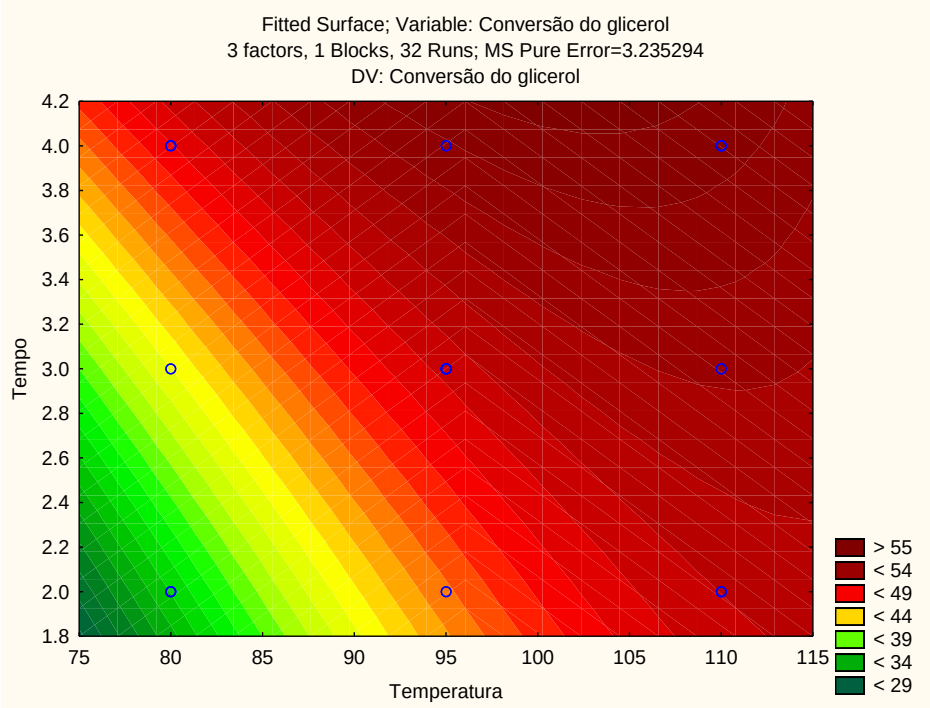


Figura 31. Curva de nível Tempo x Temperatura com Glicerina Pura.

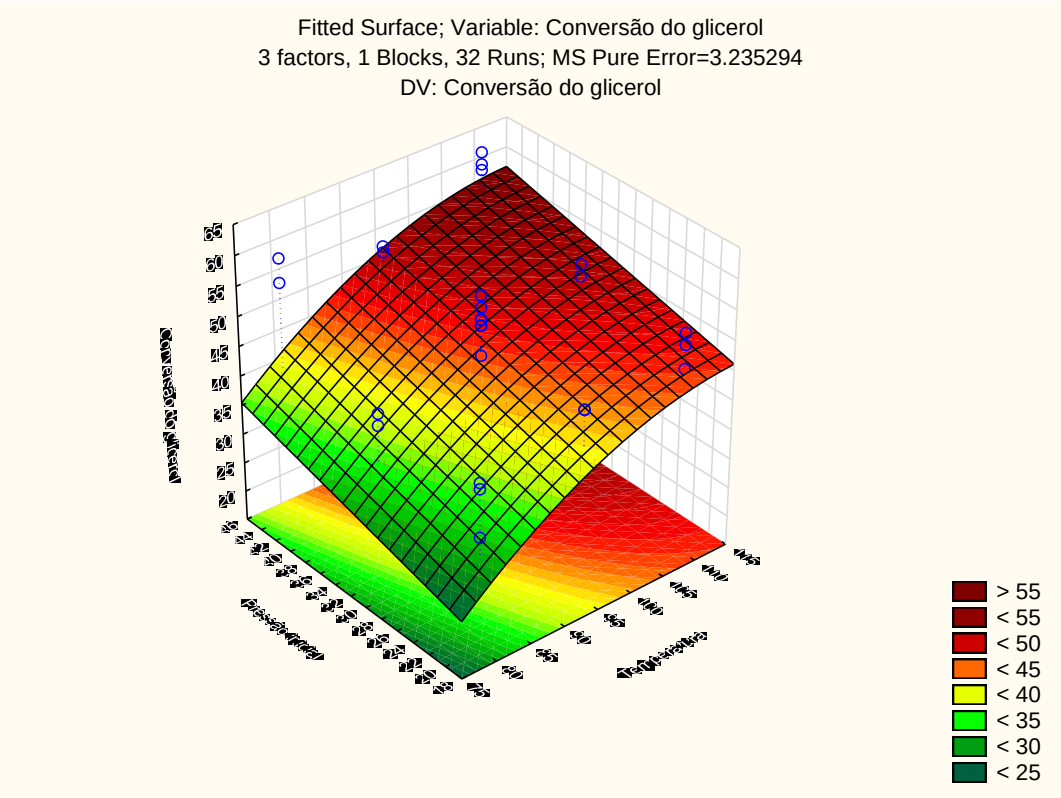


Figura 32. Superfície de Resposta Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura.

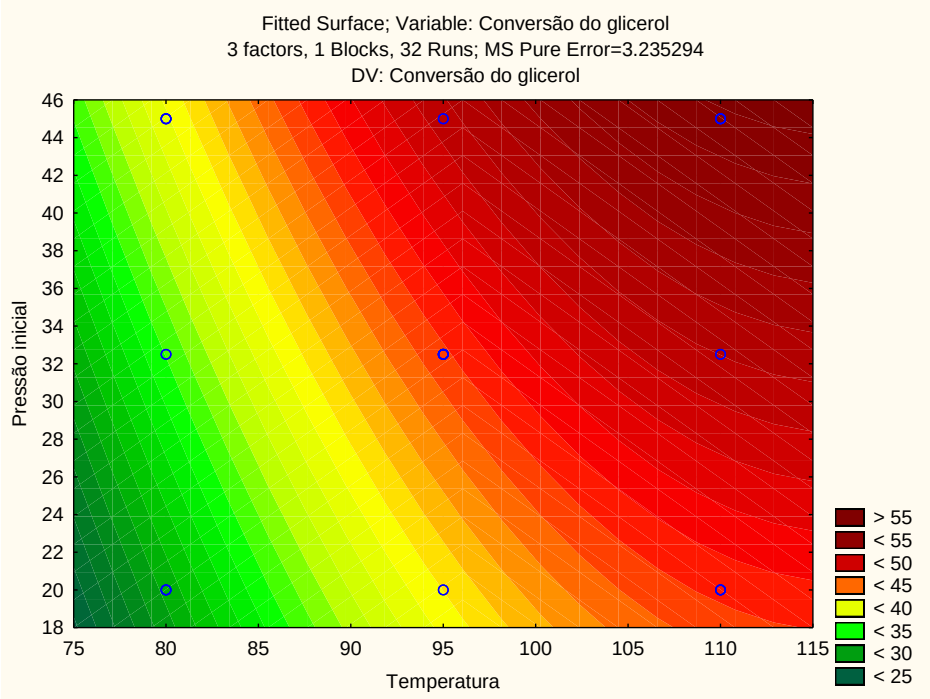


Figura 33. Curva de nível Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura.

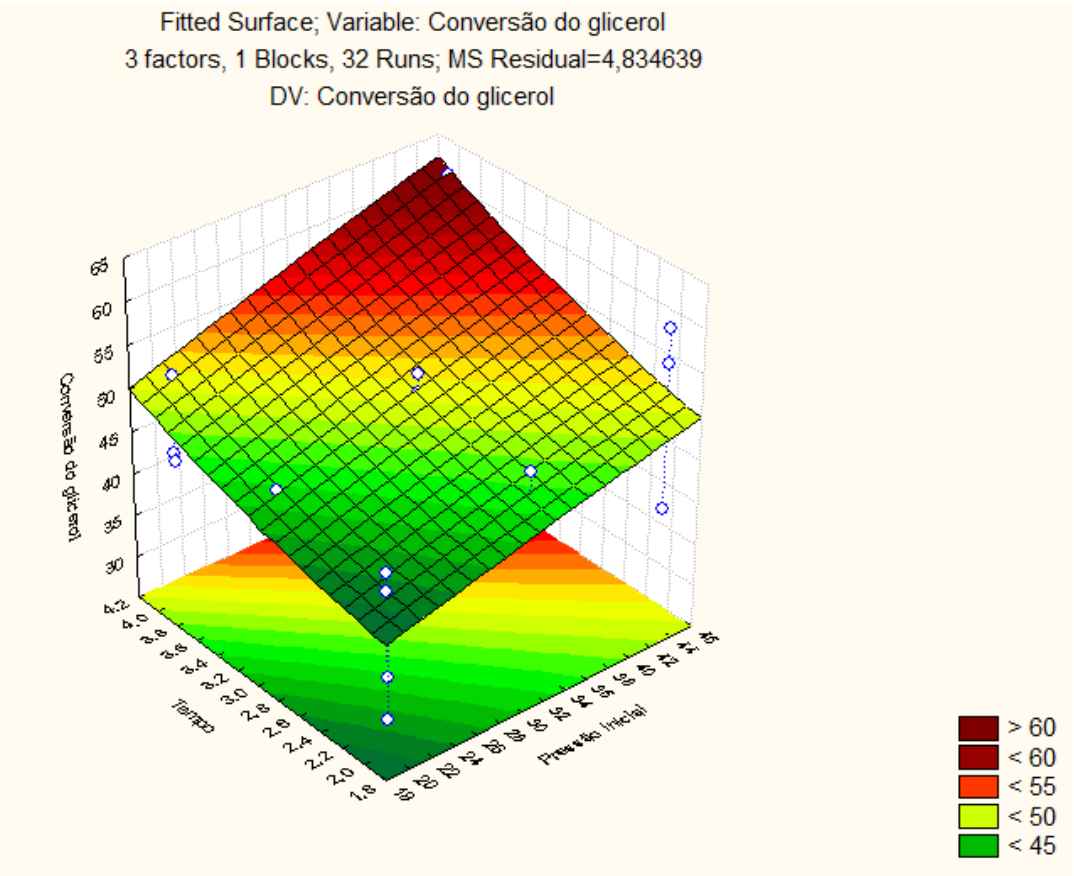


Figura 34. Superfície de Resposta Tempo x Pressão inicial com Glicerina Pura.

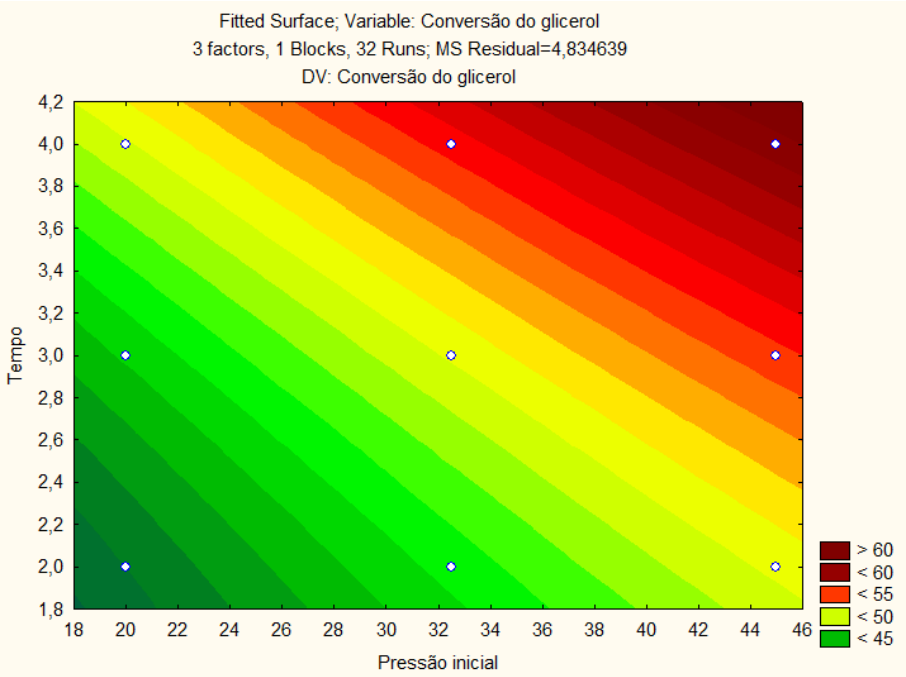


Figura 35. Curva de nível Tempo x Pressão inicial com Glicerina Pura.

A partir da análise das Figuras 30 a 35, observa-se que o ponto ótimo do processo não está dentro das condições reacionais utilizadas. A região ótima está localizada em valores acima dos estudados. Sendo assim, torna-se necessária a utilização de um método para que se encontre esta região.

5.2.2.2 Método do Gradiente Ascendente - Segunda etapa

A partir do ponto central do planejamento de experimentos da primeira etapa, foi aplicado o método do gradiente ascendente, conforme explicado no item 4.4.2.2, para se encontrar a região do ótimo.

Nesta etapa, foi escolhida a variável temperatura como base, por ela ser o fator que mais influencia neste processo, segundo resultados anteriores. A variação da temperatura foi escolhida como 10 ºC, considerando o fato de que a precisão do equipamento não é tão apurada a ponto de permitir o estudo de diferenças pequenas de temperatura.

Os cálculos para a escolha das condições reacionais a serem estudadas nesta etapa resultaram nos valores da Tabela 12.

Tabela 12. Iteração do Método do Gradiente Ascendente.

	Variáveis escalonadas			**Variáveis originais**		
Etapas	**T'**	**t'**	**P'**	**T**	**t**	**P**
Origem	0,0	0,0	0,0	95	3	32,5
Δ	0,7	0,6	0,4	10	1	5
Origem+Δ	0,7	0,6	0,4	105	4	38
Origem+2 Δ	1,3	1,2	0,9	115	4	43
Origem+3 Δ	2,0	1,7	1,3	125	5	49
Origem+4 Δ	2,7	2,3	1,7	135	5	54
Origem+5 Δ	3,3	2,9	2,1	145	6	59

Foi traçada uma curva para avaliar os resultados. Os valores estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados do Método do Gradiente Ascendente.

Ponto	Temperatura (ºC)	Tempo (h)	Pressão (bar)	Conversão do glicerol (%)
1	95	3,0	32,5	51
2	105	3,6	38	57
3	115	4,2	43	**60**
4	125	4,7	49	57

A iteração foi feita até ser observado um ponto de máximo (Figura 36).

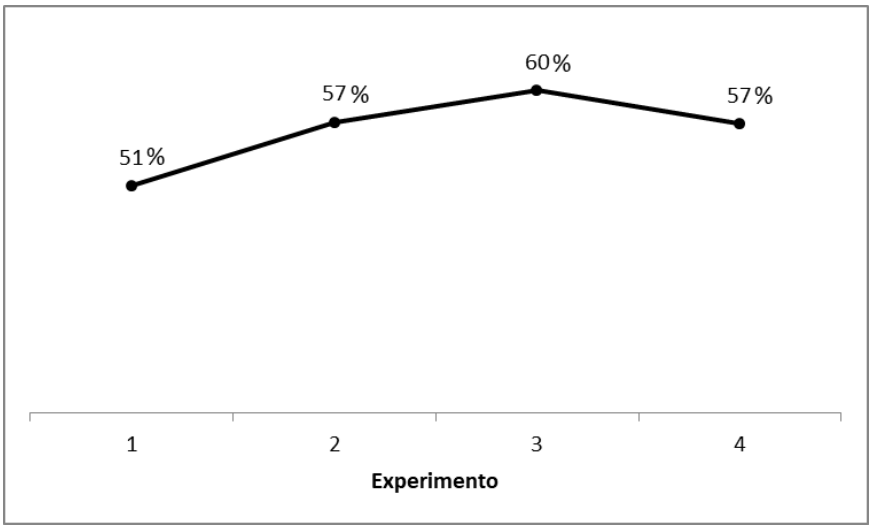


Figura 36. Gráfico da Conversão de Glicerol para cada experimento realizado no Método do Gradiente Ascendente.

Como se pode observar, o ponto máximo desta etapa é o ponto 3, cujas condições são 115 ºC, 4,2 h e 43 bar. Nota-se que tais condições são próximas as já estudadas anteriormente e serviram como ponto central para o planejamento de experimentos da próxima etapa.

5.2.2.3 Método da Superfície de Resposta - Terceira etapa

Com a região do ótimo definida na etapa anterior, foi realizado um novo planejamento de experimentos, para se definir o ponto ótimo real deste processo. Foi realizado um planejamento composto central rotacional. Nesta etapa, foram realizadas três repetições no ponto central a fim de se obter o erro do modelo. Os resultados desta etapa estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados do Método de Superfície de Resposta utilizado após a determinação do ponto máximo.

Temperatura (ºC)	Tempo (h)	Pressão (bar)	Conversão do glicerol (%)
100	3,2	30,5	51,094
130	3,2	30,5	53,791
100	5,2	30,5	53,941
130	5,2	30,5	58,684
100	3,2	55,5	55,000
130	3,2	55,5	54,779
100	5,2	55,5	57,195
130	5,2	55,5	56,000
115	4,2	22	52,914
115	4,2	64	52,565
115	2,5	43	54,092
115	5,9	43	59,232
90	4,2	43	53,930
140	4,2	43	54,666
115	4,2	43	59,664*

*Este valor é a média de três valores obtidos.

Geraram-se as Superfícies de Resposta e as Curvas de Níveis mostradas nas Figuras 37 a 42.

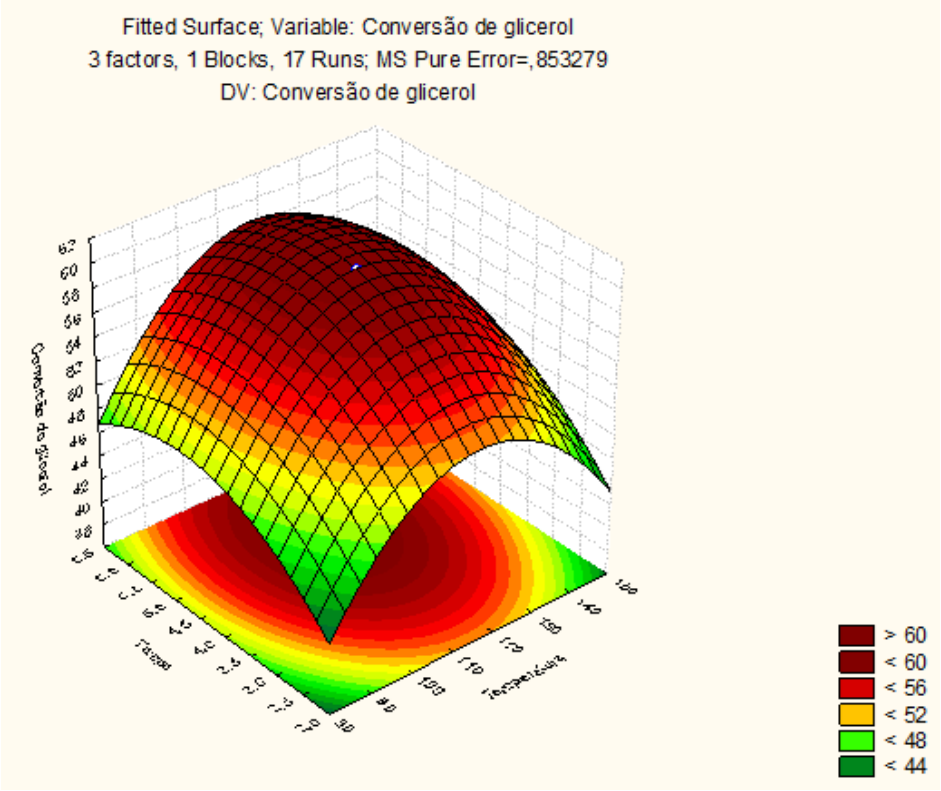


Figura 37. Superfície de Resposta Tempo x Temperatura com Glicerina Pura.

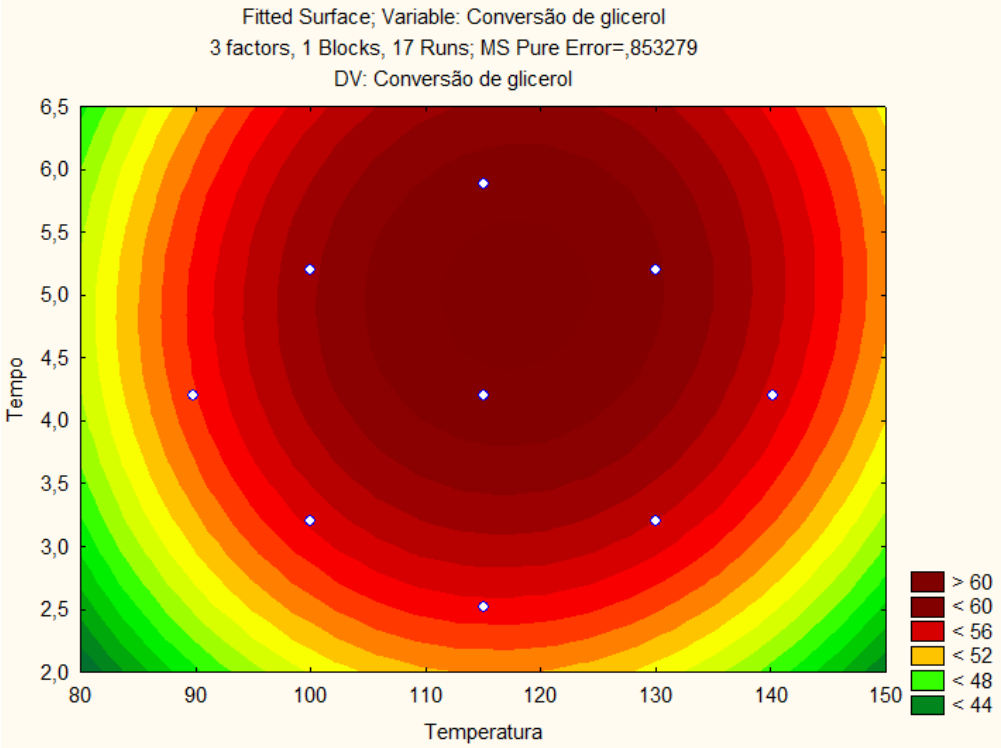


Figura 38. Curva de nível Tempo x Temperatura com Glicerina Pura.

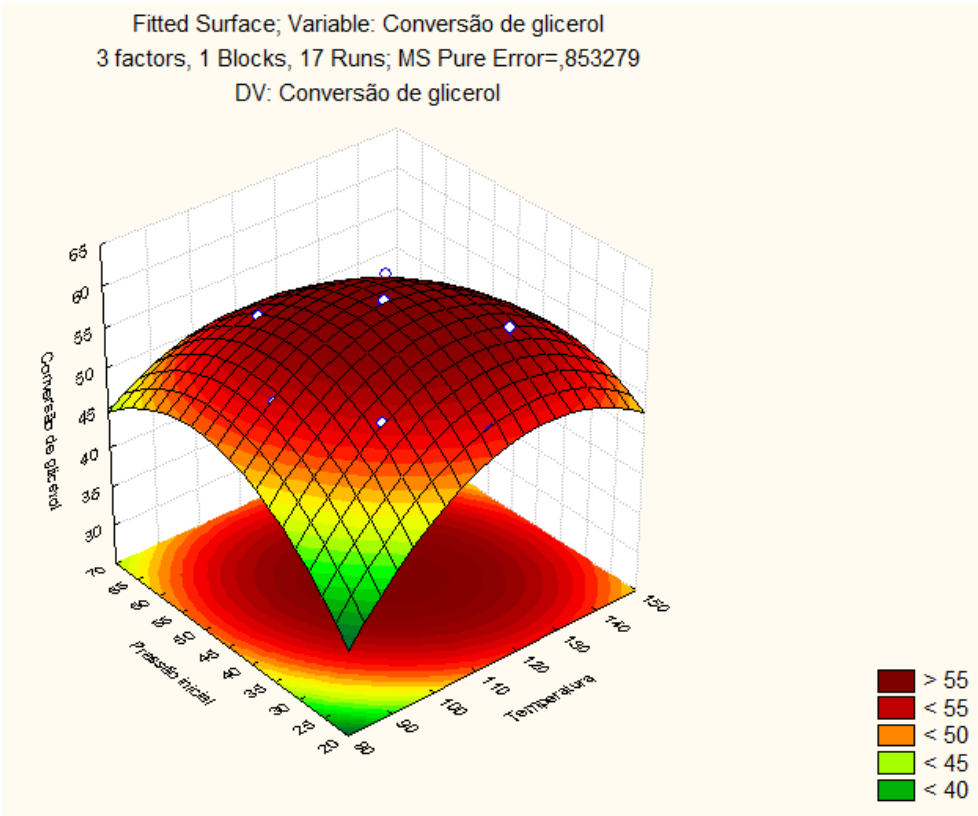


Figura 39. Superfície de Resposta Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura.

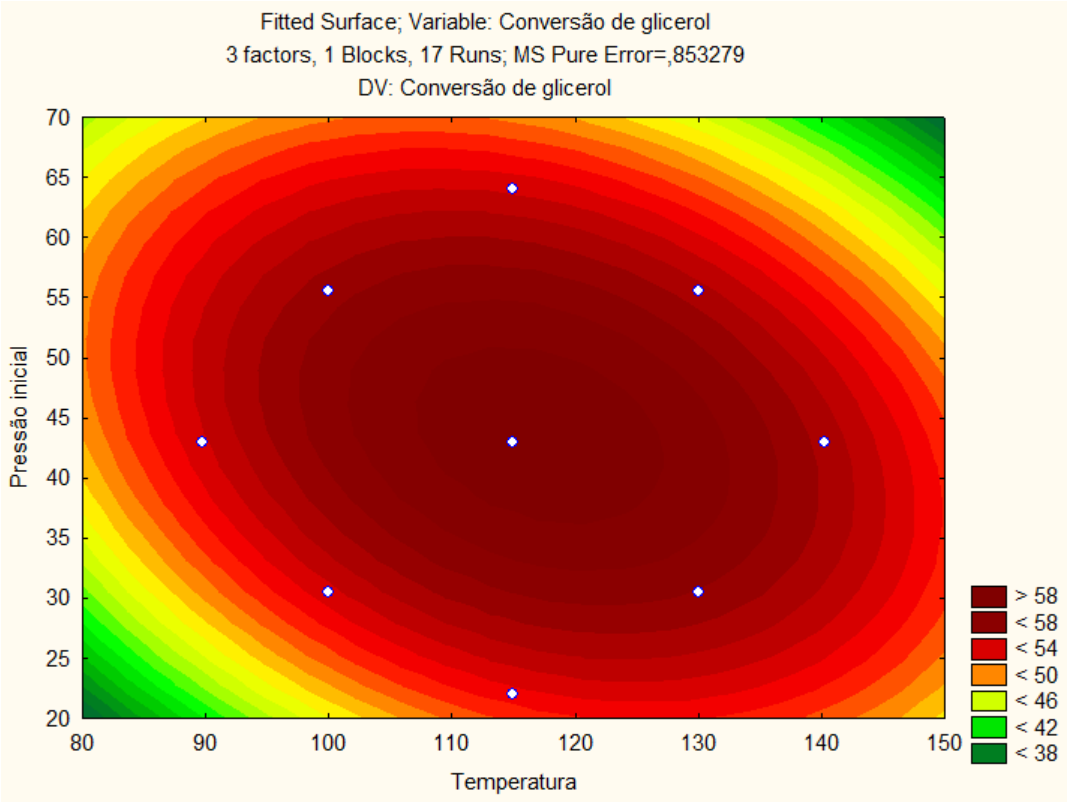


Figura 40. Curva de nível Pressão inicial x Temperatura com Glicerina Pura.

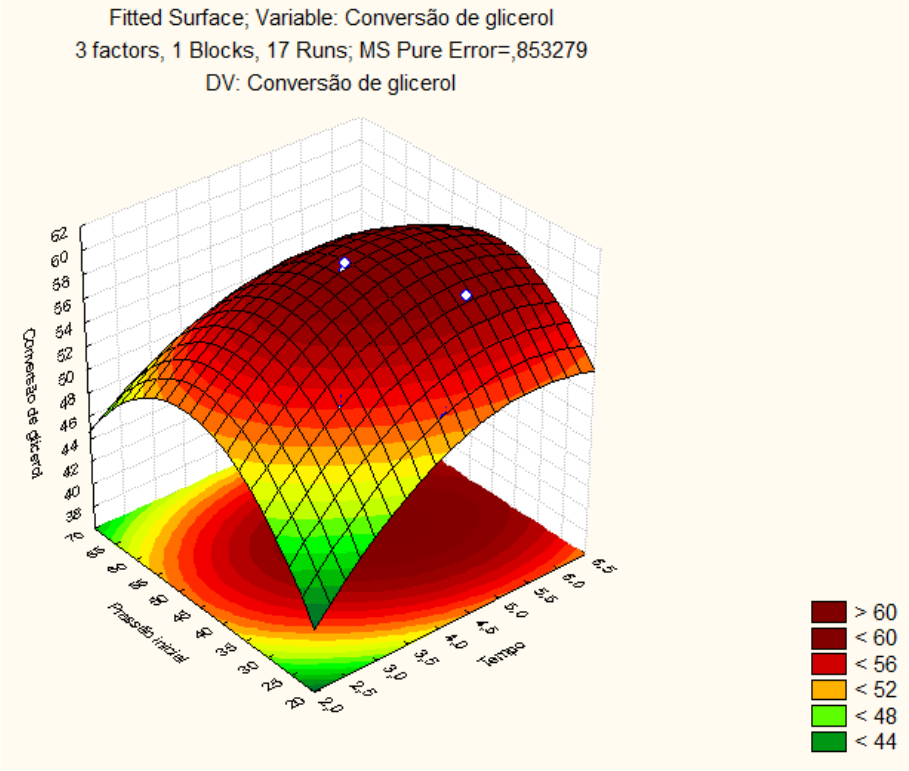


Figura 41. Superfície de Resposta Pressão inicial x Tempo com Glicerina Pura.

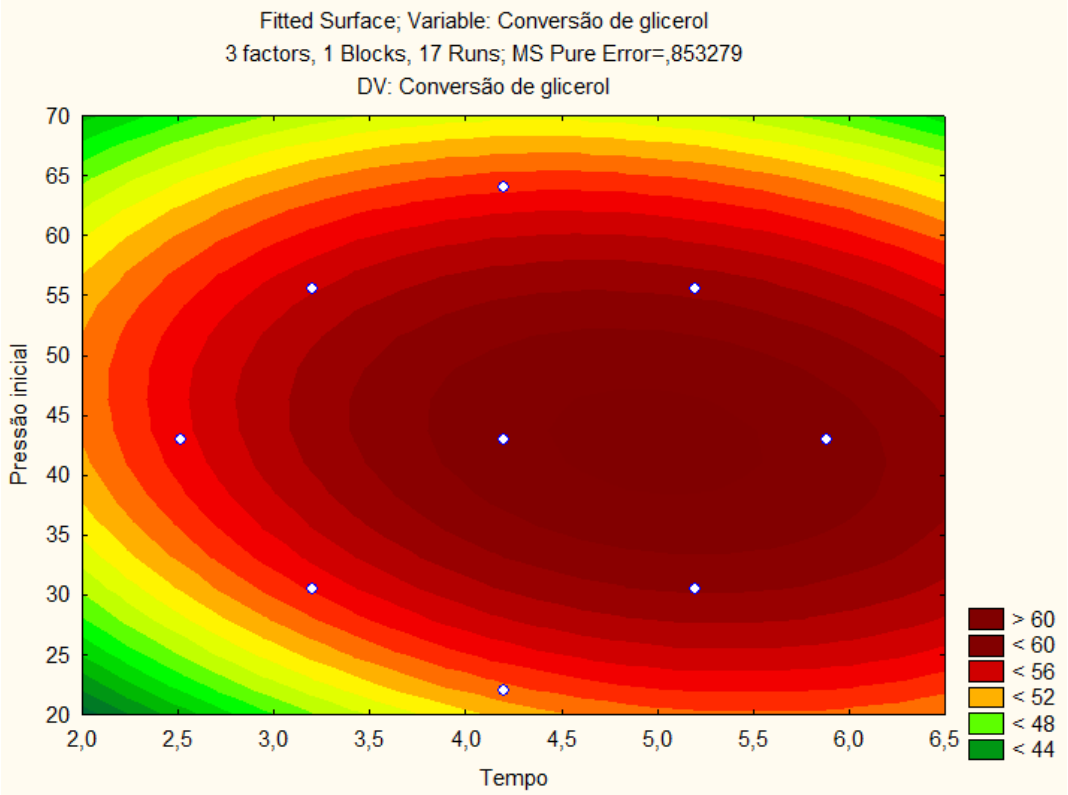


Figura 42. Curva de nível Pressão inicial x Tempo com Glicerina Pura.

De acordo com esses resultados, obteve-se um ponto crítico com os valores aproximados de pressão inicial de 42 bar, tempo de 5 horas e temperatura de 118 ºC.

A análise de variância desses resultados está disposta na Tabela 15.

Tabela 15. Análise de variância da Terceira Etapa da Otimização.

Fator	ANOVA; Var.:Conversão de glicerol; R-2=,93791; Adj:,85808 (Dados novos) 3 fatores, 1 Bloco, 17 corridas; Erro Puro MQ =,853279 DV: Conversão de glicerol				
	SS	Df	MS	F	P
(1)Pressão inicial(L)	1,7531	1	1,75311	2,05456	0,288152
Pressão inicial(Q)	59,9491	1	59,94910	70,25733	0,013937
(2)Tempo (L)	28,7193	1	28,71927	33,65754	0,028449
Tempo (Q)	9,5254	1	9,52543	11,16332	0,079097
(3)Temperatura(L)	3,8571	1	3,85709	4,52031	0,167374
Temperatura(Q)	34,7228	1	34,72279	40,69336	0,023704
1L e 2L	2,3328	1	2,33280	2,73392	0,240054
1L e 3L	9,8124	1	9,81245	11,49970	0,077044
2L e 3L	0,1405	1	0,14045	0,16460	0,724243
Resíduo	6,2911	5	1,25822	1,47457	0,451207
Erro Puro	1,7066	2	0,85328		
SQ Total	128,8037	16			

Percebe-se que apenas os componentes quadráticos de pressão inicial e temperatura e o componente linear do tempo são significativos. O componente quadrático do tempo reacional foi marginalmente significativo. Esses resultados estão ilustrados no Gráfico de Pareto (Figura 43).

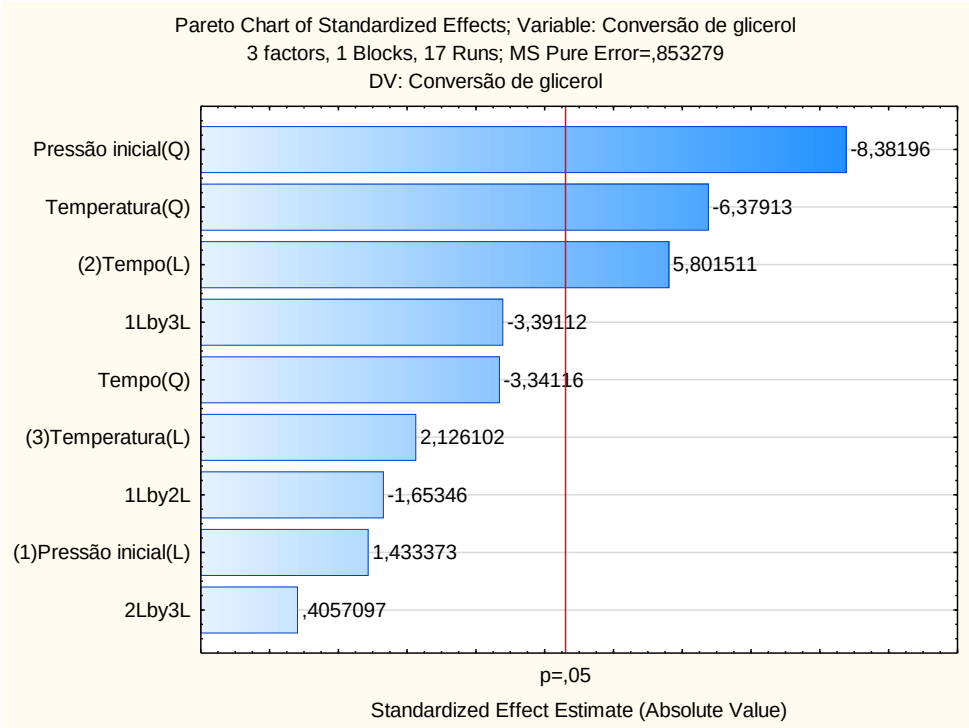


Figura 43. Gráfico de Pareto do Método da Superfície de Resposta.

Eliminando-se os parâmetros não significativos do modelo, a equação que ajusta bem os resultados é:

$$Y = 47{,}5909 + 1{,}45014X_2 + 0{,}000135179\,X_1^2 + 0{,}000113112X_3^2$$ (Equação 7)

5.2.2.4 Verificação do Modelo

Neste tópico, será feita uma avaliação dos resíduos para verificar se o modelo ajusta bem os dados experimentais obtidos.

A Figura 44 ilustra o gráfico de Probabilidade Normal *versus* Valores Residuais. Nota-se que ocorre uma distribuição normal dos resíduos, já que se observa que os valores estão distribuídos ao longo da reta de valores normais esperados.

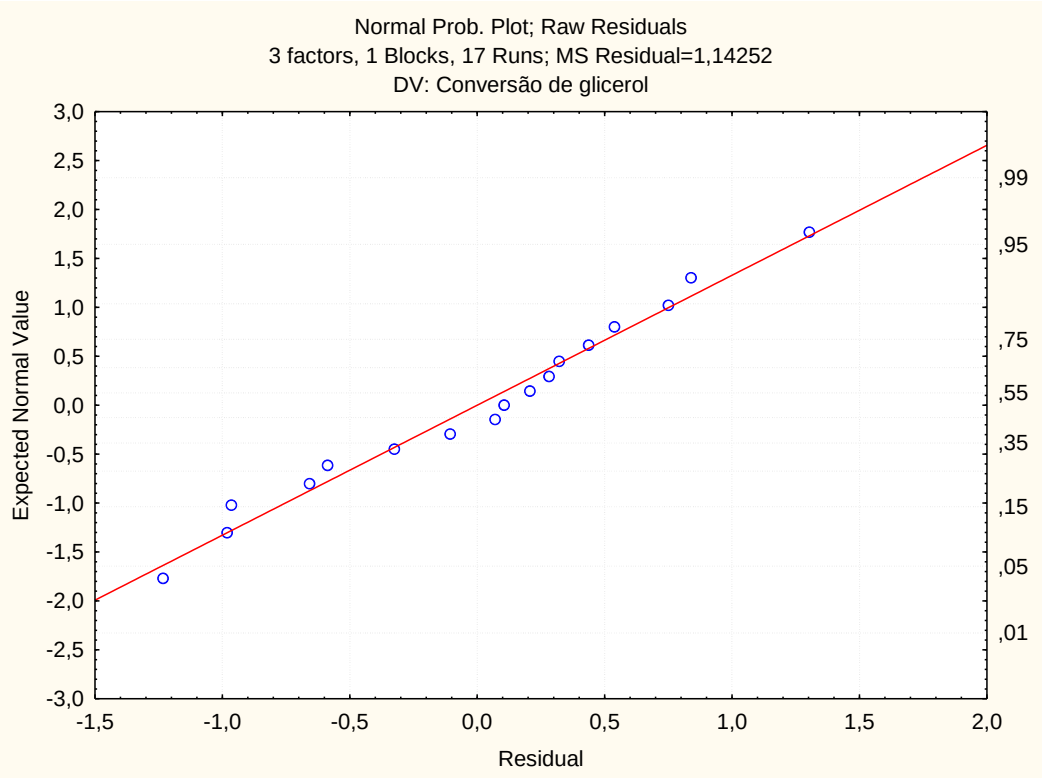


Figura 44. Gráfico de Probabilidade normal dos resíduos

O gráfico de Resíduos *versus* Experimentos (Figura 45) apresenta uma distribuição aleatória dos pontos na faixa de -1,5 e 1,5, não havendo nenhum *outlier*, o que demonstra não haver uma tendência nas análises, dando confiança ao modelo gerado.

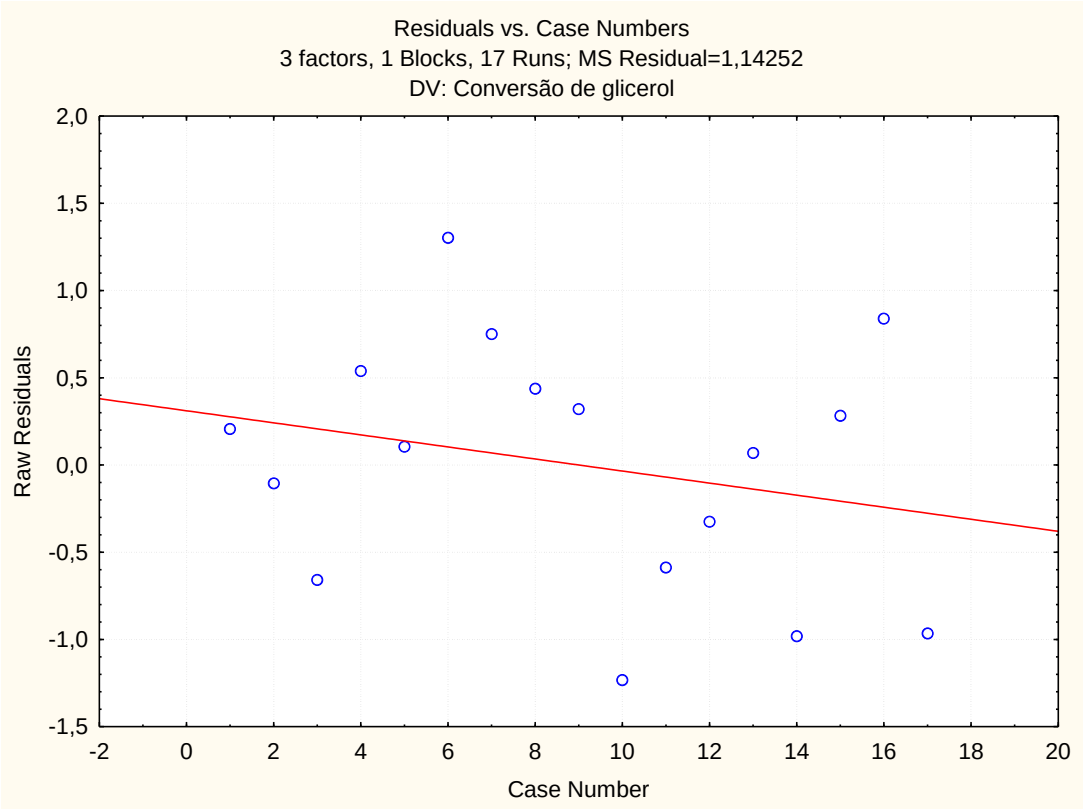


Figura 45. Gráfico de Resíduos versus Experimentos realizados.

Avaliando-se o gráfico que correlaciona os Valores Observados e os Valores Previstos (Figura 46), observa-se que os valores adquiridos estão distribuídos ao longo da linha de valores previstos pelo modelo em toda a faixa avaliada, caracterizando um ajuste satisfatório.

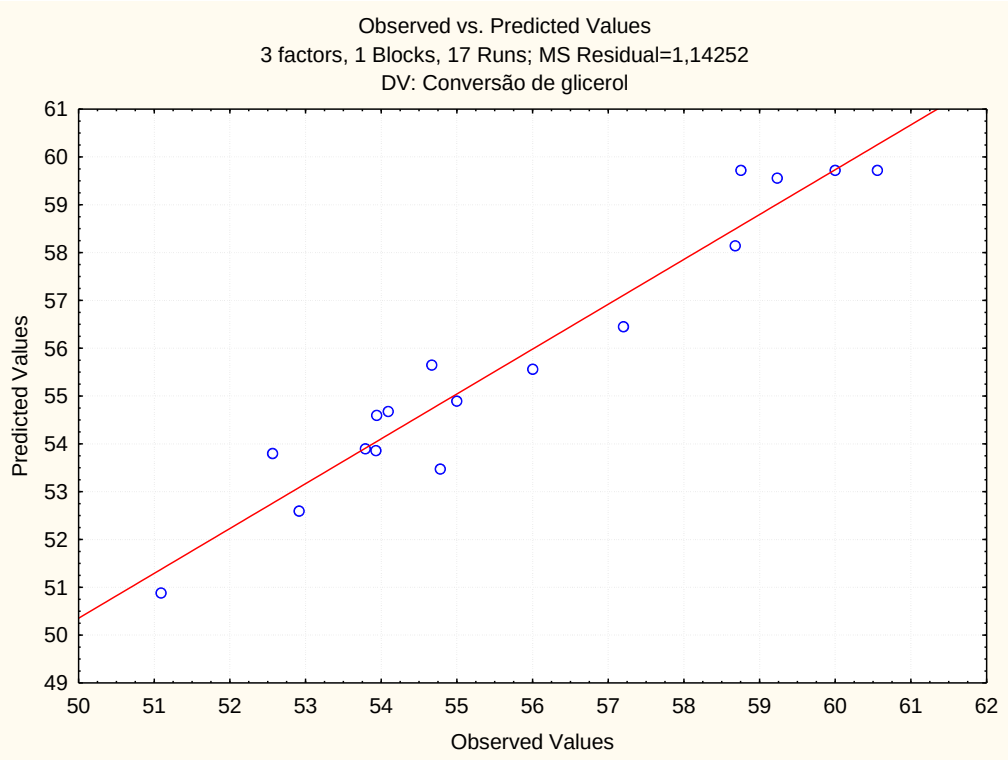


Figura 46. Gráfico dos Valores observados x Valores previstos.

Foram realizados testes experimentais em duplicata utilizando as condições experimentais previstas como ponto ótimo do modelo (118ºC, 5h e 42 bar) e foi obtida uma conversão de glicerol de 60,60%, que é consistente com o valor previsto de 60,36%.

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o modelo previsto a partir deste estudo apresentado ajusta bem os dados experimentais e se mostra confiável, podendo ser utilizado para prever valores de conversão de glicerol para cada temperatura, tempo e pressão inicial.

5.3 Cetalização com Glicerina Dopada

A partir do ponto ótimo da cetalização do glicerol utilizando CO_2 como catalisador ácido comutável, o próximo objetivo foi comparar tais resultados com respostas obtidas a partir de reações com a glicerina dopada com contaminantes típicos presentes em uma glicerina de produção de biodiesel, a fim de avaliar o quanto a presença destas impurezas afeta a reação. Além

disso, é interessante uma comparação com dados da literatura em reações similares, porém realizadas sob catálise heterogênea (Silva, 2011).

As principais impurezas presentes da fase de glicerina da produção de biodiesel a partir da transesterificação são metanol (da remoção incompleta por destilação), cloreto de sódio (formado a partir da neutralização do catalisador básico com HCl) e água (vinda dos procedimentos de lavagem). Diante disso, a glicerina foi dopada com diferentes quantidades de cada contaminante descrito. As reações foram realizadas a 118ºC, 42 bar, 5h e razão molar glicerol/acetona de 1:2.

Com a utilização de 1, 5 e 10% em massa de metanol como contaminante, a conversão diminuiu gradativamente para 55, 48 e 40% (Experimentos 2, 3 e 4), respectivamente. Os resultados mostraram que o metanol possui uma influência negativa na reação de cetalização, já que diminuiu a conversão.

O metanol, na presença do CO_2, deveria interagir com o mesmo e, assim, formar uma maior quantidade de ácido carbônico no meio, segundo o conceito de solventes comutáveis (Herrero et al, 2017). Esta maior quantidade de ácido carbônico, então, favoreceria a conversão do glicerol em solketal. No entanto, este comportamento não foi identificado, já que se observou um decréscimo da conversão. Não foram identificados outros produtos no meio reacional através do cromatograma de íons totais, porém, possivelmente, este álcool pode ter interagido com algum intermediário da reação, como, por exemplo, com o carbocátion da acetona protonada. Esta interação pode ter gerado um produto de peso molecular baixo, próximo ao solvente utilizado na análise e, com o método utilizado, não foi possível percebê-lo.

A adição de água prejudicou a reação da mesma forma que o metanol, diminuindo a conversão da reação. A fim de comparação, enquanto a glicerina dopada com 10% de metanol (Experimento 4) gerou uma conversão de 40%, a glicerina com 10% de água (Experimento 6) gerou uma conversão de 43%. A diminuição da conversão pode ser explicada pelo fato da cetalização ser reversível. Portanto, a presença de água desloca o equilíbrio da reação no sentido indesejado, contribuindo para uma menor conversão de glicerina.

Por outro lado, a adição de 5% em massa de NaCl na glicerina não afetou a conversão (Experimento 8), enquanto que a adição de 15% aumentou a conversão em, aproximadamente, 10% (Experimento 9). Isso pode ser explicado pelo fato do sal dissociado poder ser parcialmente convertido em HCl, que pode, também, catalisar a reação, favorecendo a formação do solketal.

As reações também foram realizadas na presença de mais de uma impureza no meio. Foram realizadas reações utilizando em conjunto: i) metanol e água, ii) água e NaCl e iii) metanol, água e NaCl.

No caso de i), observou-se uma conversão de, aproximadamente, 41% (Experimento 10). A impureza que mais influencia a reação é a água, pois o metanol, quando adicionado separadamente na mesma quantidade, não causa uma diminuição tão acentuada da conversão (Experimentos 2 e 6).

No caso de ii), observou-se uma conversão de, aproximadamente, 30% (Experimento 11). Como já foi dito, quando adicionado separadamente, e na mesma quantidade, o NaCl não influencia a conversão (Experimento 8). Com a adição concomitante de água, a conversão cai bruscamente (cerca de 50%). Neste caso, o NaCl pode estar tão solvatado pela água, que sua interação com o glicerol é favorecida. Sendo assim, a presença do sal interfere na interação do glicerol disponível com o CO_2, causando essa queda na conversão.

Quando adicionado os três contaminantes ao mesmo tempo, a conversão cai bruscamente, aproximadamente, 28% (Experimento 12). Este valor é muito próximo ao encontrado no caso ii), o que infere que o metanol não tem papel significativo no decréscimo da conversão, quando apresentado na proporção de 1% em massa de glicerina.

Diante do exposto, conclui-se que a água é o contaminante que mais causa um efeito negativo na conversão de glicerol em solketal, na presença de CO_2 como catalisador comutável. A Tabela 16 reúne os resultados obtidos com a glicerina dopada no presente trabalho.

Tabela 16. Resultados das reações de cetalização utilizando glicerina dopada.

Experimento	Glicerol	Metanol (%)	Água (%)	NaCl (%)	Conversão (%)
1	Puro	0	0	0	61
2	Puro + metanol	1	0	0	55
3	Puro + metanol	5	0	0	48
4	Puro + metanol	10	0	0	40
5	Puro + água	0	5	0	49
6	Puro + água	0	10	0	43
7	Puro + água	0	15	0	32
8	Puro + NaCl	0	0	5	60
9	Puro + NaCl	0	0	15	70
10	Puro + metanol + água	1	10	0	41
11	Puro + água + NaCl	0	10	5	30
12	Puro + metanol + água + NaCl	1	10	15	28

Realizou-se uma comparação com os dados de Silva (2011), que determinou a conversão de glicerol na reação de cetalização da glicerina dopada com várias impurezas utilizando Amberlyst-15 e Zeólita Beta como catalisadores.

Observa-se que a adição do metanol possui efeitos diferentes nos três sistemas reacionais (Tabela 17). Com a utilização do catalisador Amberlyst-15, o metanol mostrou um efeito negativo, porém estável; isto é, a quantidade de metanol adicionada não altera o percentual de modificação de conversão. O decréscimo da conversão neste sistema pode ser associado a uma provável competição do álcool pelos sítios ácidos. Já com a utilização de CO_2, observou-se uma queda gradual, de acordo com a quantidade adicionada de contaminante, de até 34% na conversão. O sistema que utiliza Amberlyst-15 apresenta-se, então, mais resistente à presença de metanol no meio. Não foi possível fazer uma comparação com a Zeólita Beta, pois só foi realizada a adição de 1% de metanol.

Tabela 17. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando metanol é adicionado ao sistema.

Quantidade de Metanol Adicionada	Δ CO_2	Δ Amberlyst-15	Δ Zeólita Beta
1%	-10%	-20%	-4%
5%	-21%	-18%	-
10%	-34%	-19%	-

Quando avaliado o efeito da água, observa-se que o sistema mais resistente a este contaminante é a zeólita Beta, apresentando um decréscimo máximo de 23% da conversão. O sistema de CO_2 é o segundo mais resistente, apresentando um decréscimo de até 48% e a Amberlyst-15 o catalisador mais afetado (Tabela 18). No caso dos catalisadores sólidos, estes resultados podem ser explicados pela desativação dos sítios ácidos. A zeólita possui uma maior hidrofobicidade, devido à sua alta razão Si/Al de 16, o que dificulta a adsorção de moléculas de água no interior do catalisador (Okuhara, 2002). Por outro lado, a Amberlyst-15 sofreu uma maior desativação dos sítios ácidos, além de poder ter ocorrido uma diminuição da difusão do glicerol para o interior dos poros, devido à água adsorvida, o que causou uma menor conversão (Meireles et al, 2013). O sistema com CO_2, além de apresentar uma menor acidez, é bastante afetado pela presença de água, pelo fato do deslocamento de equilíbrio já explicado anteriormente. A interação desses dois fatores, então, causa um decréscimo da conversão similar ao decréscimo do sistema com Amberlyst-15.

Tabela 18. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando H_2O é adicionado ao sistema.

Quantidade de H_2O Adicionada	Δ CO_2	Δ Amberlyst-15	Δ Zeólita Beta
5%	-20%	-17%	-10%
10%	-30%	-32%	-10%
15%	-48%	-59%	-23%

No que diz respeito ao efeito do NaCl, para o sistema com Amberlyst-15, observou-se uma redução de 25% na conversão de glicerol para as duas quantidades de sal adicionadas. Para o sistema com zeólita Beta, quando adicionado 5% de cloreto de sódio não se observa mudança na conversão, enquanto que uma maior quantidade de sal diminui em 23% a conversão. Essa queda de conversão nos sistemas dos catalisadores sólidos pode ser associada à troca iônica que ocorre entre os íons do sal e os sítios ácidos do catalisador.

Para o sistema com CO_2, quando adicionada uma maior proporção de NaCl, ocorre um aumento na conversão, como já explicado anteriormente,

provavelmente pela formação de HCl no meio reacional. Esta formação de HCl também pode ocorrer nos demais sistemas, porém o efeito da troca iônica provavelmente se sobressai. Sendo assim, enquanto que o sal desfavorece a formação do solketal nos sistemas catalíticos heterogêneos, no sistema com dióxido de carbono como catalisador comutável o sal favorece a conversão do glicerol no produto desejado (Tabela 19).

Tabela 19. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando NaCl é adicionado ao sistema.

Quantidade de NaCl Adicionada	Δ CO_2	Δ Amberlyst-15	Δ Zeólita Beta
5%	-2%	-25%	0%
15%	+15%	-25%	-23%

Avaliando o efeito dos contaminantes adicionados em conjunto (Tabela 20), nota-se a mesma tendência para os três sistemas: a presença de metanol e água ao mesmo tempo possui um efeito melhor que a presença de água e NaCl, enquanto que a presença dos três contaminantes diminui em aproximadamente 50% a conversão do glicerol. Estes resultados mostram que a glicerina contaminada é um sistema mais difícil de ser convertido. Os efeitos individuais e sinérgicos de cada impureza afetam a reatividade do sistema e o efeito é uma conversão significativamente menor em relação à glicerina pura.

Tabela 20. Percentual de modificação de conversão de glicerol quando contaminantes juntos são adicionados ao sistema.

Contaminantes	Δ CO_2	Δ Amberlyst-15	Δ Zeólita Beta
Metanol + Água	-33%	-23%	-30%
Água + NaCl	-51%	-44%	-36%
Metanol + Água + NaCl	-54%	-51%	-44%

5.4 Cetalização com Glicerina Bruta

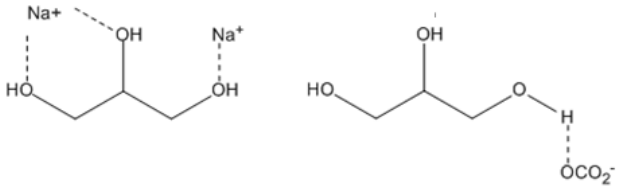
Nesta etapa foram realizadas reações de cetalização com glicerina proveniente da produção de biodiesel com NaOH e $Ba(OH)_2$ como catalisadores. As reações foram realizadas a partir dos resultados encontrados

no ponto ótimo (118ºC , 42 bar e 5 h). Os resultados estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados da cetalização com glicerina Bruta.

Catalisador utilizado na produção do biodiesel	Conversão de glicerol (%)
NaOH	6
$Ba(OH)_2$	20

Como pode ser visto, a cetalização feita com a glicerina proveniente da transesterificação do óleo de soja com metanol e NaOH mostrou uma conversão de 6%, enquanto que a reação feita com a glicerina do biodiesel gerado com hidróxido de bário mostrou uma conversão de glicerol de 20%. Em ambos os casos as bases dissolvidas no glicerol reagem com o CO_2 formando seus respectivos carbonatos. Todavia, o carbonato de bário é menos solúvel no meio reacional do que o carbonato de sódio e precipita. Isso pode explicar a maior conversão, pois no meio contendo o carbonato de sódio dissolvido, pode haver uma maior dificuldade de interação do CO_2 com a molécula de glicerol para formar o ácido carbônico, já que deve haver solvatação das espécies iônicas (Figura 47). Já no caso do carbonato de bário, a precipitação faz com que haja menos espécies iônicas em solução e, consequentemente, permitindo melhor interação do CO_2 para formar o ácido carbônico.



(a) (b)

Figura 47. Solvatação dos íons Na^+ (a) e OCO_2^- (b) pelo glicerol.

É possível perceber que a reação com presença de hidróxido de bário, mesmo tendo um meio reacional de caráter básico por conta da hidroxila, apresenta uma conversão próxima à conversão obtida na reação que utiliza glicerina pura dopada com os três principais contaminantes da produção de biodiesel: 20% contra 28%.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a reação de cetalização do glicerol puro e dopado com acetona utilizando CO_2 como catalisador comutável, a fim de obter solketal como produto.

Aplicando a técnica de planejamento de experimentos, foi avaliada a significância dos fatores temperatura, tempo reacional, pressão inicial de CO_2 e razão molar glicerol/acetona. A temperatura foi identificada como fator mais significativo nesta reação, enquanto que a razão molar glicerol/acetona não mostrou significância.

O estudo de otimização do processo com glicerina pura possibilitou a identificação da condição ótima do sistema, que foi definida em 118ºC, 5h e 42bar, o que permitiu uma conversão de glicerol de 61%.

O estudo da influência de impurezas na reação mostrou que a água é o contaminante que mais afeta a conversão da glicerina, causando um decréscimo de até 48% na conversão de glicerol. A adição de cloreto de sódio no meio reacional promoveu um aumento de até 14% na conversão de glicerol.

A comparação dos resultados da glicerina dopada dos sistemas de CO_2, Amberlyst-15 e Zeólita H-Beta mostraram que os três sistemas são afetados pela adição de impurezas.

Quando utilizada a glicerina bruta, observou-se que nas reações com glicerina proveniente da produção de biodiesel com NaOH, obteve-se uma conversão de 6%, enquanto que a reação com glicerina proveniente de uma

produção de biodiesel com $Ba(OH)_2$ levou a uma conversão de 20%, que é um valor próximo ao encontrado com a glicerina dopada com três contaminantes.

O presente trabalho mostrou que a química do glicerol aumentou as oportunidades para sua utilização, o que vem ajudando a consolidar a sustentabilidade dos biocombustíveis no mercado brasileiro e no mundo. Além disso, mostrou uma possível utilização para o CO_2 descartado em processos da indústria química.

PERSPECTIVAS

- Estudar o efeito da solubilidade do CO_2 em glicerina;
- Realizar um planejamento de experimentos com a glicerina dopada a fim de estudar melhor a influência dos contaminantes na reação;
- Explorar as reações com glicerina bruta de diferentes fontes a fim de verificar a possibilidade de utilizar diretamente a glicerina proveniente do biodiesel, obtendo uma conversão próxima à conversão obtida com glicerina pura.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A.Z., ANUAR, M.R. OTHMAN, M.R. **Etherification of glycerol to polyglycerols over hydrotalcite catalyst prepared using a combustion method**. Catalysis Communications, 32, 67-70, 2013.

ARAÚJO, O. Q. F., MEDEIROS, J. L. YOKOYAMA L., MORGADO, C. R. V.. **Metrics for Sustainability Analysis of Post-Combustion Abatement of CO_2 Emissions: Microalgae Mediated Routes and CCS (carbon capturage and storage)**. Energy. 2015.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017**. Disponível em < http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017. Acesso em 26/08/2017, às 11:25.

AYOUB, M., KHAYOON, M.S., ABDULLAH, A.Z. **Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol**. Bioresource Technology, 112, 308-312, 2012.

BP p.l.c. **Relatório Estatístico BP 2015**. Disponível em < http://www.bp.com/pt_br/brazil/sala-de-imprensa/relatorio-estatistico-2015.html>. Acesso em 15/08/2017, às 19:46.

CALADO, V., MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. **Biodiesel production via acid catalysis**. Transactions of the ASAE, 42, 1203-1210, 1999.

CARDONA, C., POSADA, J., MONTOYA, M. **Use of glycerol from biodiesel production: conversion to added value products**. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering, 16-20, 2007.

CARMONA, M., VALVERDE, J., PEREZ, A. **Purification of glycerol/water solutions from biodiesel synthesis by ion exchange: sodium removal Part I**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 84, 738-744, 2008.

CLARK, J.H., MACQUARRIE, D.J. **Handbook of Green Chemistry & Technology**. Blackwell Science Ltd, 2002.

DIAS, C.M.F. **Estudos de adsorção de CO_2 gasoso em biocarvão (biochar)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 2014.

DIAS, F. S. **Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (CCGS) como projeto de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) aplicado à Bacia de Campos. 2013**. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

FLOREZ-RODRIGUEZ, P.P., PAMPHILE-ADRIÁN, A.J., PASSOS, F.B. **Glycerol conversion in the presence of carbon dioxide on alumina supported nickel catalyst**. Catalysis Today, 237, 38-46, 2014.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R.O., PRYDE, E.H. **Transesterification kinetics of soybean oil**. Journal of the American Oil Chemists Society, 63, 1375-1380, 1986.

GONÇALVES, V.L.C., PINTO, B.P., SILVA, J.C., MOTA, C.J.A. **Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids**. Catalysis Today, 133-135, 673-677, 2008.

HÁJEK, M., SKOPAL, F. **Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production**. Bioresource Technology, 101, 3242-3245, 2010.

HANNA, M.A., YANG, F., SUN, R. **Value-added uses for crude glycerol – a byproduct of biodiesel production**. Biotechnology for Biofuels, 5-13, 2012.

HERRERO, M., MENDIOLA, J. A., IBÁNEZ, E. **Gas expanded liquids and switchable solvents**. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 5, 24-30, 2017.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Opportunities for Early Application of CO2 Sequestration Technology**. Greenhouse Gases R&D Programme. Cheltenham, Reino Unido, 2002. Disponível em: < http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Reports/Ph4_10%20Early%20Opportunities.pdf>. Acesso em 15/08/2017, às 19:48h.

IPCC – INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Working Group III. 2005. Disponível em < https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf>. Acesso em 15/08/2017, às 19:49h.

KLEPACOVA, A., MRAVEC, D., HAJEKOVA, E., BAJUS, M. **Terc-butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins**. Applied Catalysis, 294, 141-147, 2005.

KONGJAO, S., DAMRONGLERD, S., HUNSOM, M. **Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant**. Korean Journal of Chemical Engineering. 27, 944-949, 2010.

LIM, S., TEONG, L.K., **Recent Trends, Opportunities and Challenges of Biodiesel in Malaysia: An overview**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 938-954, 2010.

MEIRELES, B.A., PEREIRA, V.L. **Synthesis of Bio-Additives: Transesterification of Ethyl Acetate with Glycerol using Homogeneous or Heterogeneous Acid Catalysts**. Journal of Brazilian Chemistry Society, 24, 1, 17-25, 2013.

MELERO, J.A., VAN GRIEKEN, R., MORALES, G., PANIAGUA, M. **Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel**. Energy & Fuel, 21, 1782-1791, 2007.

MENEGHETTI, M.R., MENEGHETTI, S.M.P., WOLF, C.R., LIMA, G.E.S., SILVA, E.C. da, COIMBRA, M., SOLETTI, J.I., CARVALHO, S.H.V. de. **Ethanolysis of Castor Oil and Cottonseed Oil: A systematic study using classical catalysis**. Journal of the American Oil Chemists Society, 83, 819-822, 2006a.

MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., WOLF, C.R., SILVA, E.C., LIMA, G.E.S., BARBOSA, D.C., SERRA, T.M., CAUDURO, F., OLIVEIRA, L.G. **Biodiesel from Castor Oil: a comparison of ethanolysis versus methanolysis**. Energy & Fuels, 20, 5, 2262-2265, 2006b.

MOTA, C.J.A., MONTEIRO, R.S. **Química e Sustentabilidade: Novas fronteiras em biocombustíveis**. Química Nova, 36, 10, 1483-1490, 2013.

MOTA, C.J.A., PINTO, B. P., LIMA, A.L. **Glycerol: A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry**. 1 ed. Zurich: Springer International Publishing, v.1., 166p., 2017.

MOTA, C.J.A., SILVA, C. X. A., ROSENBACH, N., COSTA, J., SILVA, F. **Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines**. Energy & Fuels, 24, 2733-2736, 2010.

NUNES, A.V.M, CARRERA, G.V.S.M, NAJDANOVIC-VISAK, V., PONTE, M.N. **Solubility of CO2 in glycerol at high pressures.** Fluid Phase Equilibria, 358, 105-107, 2013.

OKUHARA, T. **Water-tolerrant Solid Acid Catalysts**. Chemical Reviews, 102(10), 3561-3666, 2002.

OLIVEIRA, I.C.C. **Impactos econômicos e sociais dos biocombustíveis – a expansão da produção da cana-de-açúcar em Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

OZORIO, L.P., PIANZOLLI, R., MOTA, M.B.S., MOTA, C.J.A. **Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis**. Journal of Brazilian Chemistry Society, 23, 5, 931-937, 2012.

OZORIO L. P., PIANZOLLI R., MACHADO, L. C., MIRANDA, J. L., TURCI, C. C., GUERRA, A. C. O., SOUZA-AGUIAR, E. F., MOTA, C. J. A. **Metal-impregnated zeolite Y as efficient catalyst for the direct carbonation of glycerol with CO_2**. Applied Catalysis A: General, 504, 187-191, 2015.

PARIENTE, S., TANCHOUX, N., FAJULA, F. **Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysis**. Green Chemistry, 11, 1256-1261, 2009.

PAUDEL, A. JESSOP, M.J., STUBBINS, S.H., CHAMPAGNE, P., JESSOP, P.G. **Extraction of lipids from microalgae using CO2-expanded methanol and liquid CO_2**. Bioresource Technology, 184, 286-290, 2015.

PEREIRA, R. G., ESTEVES, R.A. **Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil.** Espacios. 37, 5, 2016.

PINTO, B.P. **Estudo das reações do glicerol com diferentes álcoois catalisadas por sólidos ácidos. Síntese de derivados do glicerol para uso em misturas em combustíveis**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

PINTO, B.P. **Reações de eterificação do glicerol com álcoois catalisadas por sólidos ácidos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

Resenha Energética Brasileira. Ministério de Minas e Energia. 2015. Disponível em: < http://www.mme.gov.br/documents/1138787/1732840/Resenha%2BEnerg%25C3%25A9tica%2B-%2BBrasil%2B2015.pdf/4e6b9a34-6b2e-48fa-9ef8-dc7008470bf2>. Acesso em 15/08/2017, às 19:51h.

SHI, C., XIN, J., LIU, X., LU, X., ZHANG, S. **Using sub-supercritical CO_2 as "phase separation switch" for the efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in an ionic liquid/organic biphasic system**. ACS Sustainable Chemical Engineering, 4, 557-563, 2016.

SILVA, C.X.A, MOTA, C.J.A. **The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone**. Biomass and Bioenergy, 35, 3547-3551, 2011.

SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C., MOTA, C.J.A. **Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol**. Green Chemistry, 11, 38-41, 2009.

SILVA, L.N., GONÇALVES, V.L.C., MOTA, C.J.A. **Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride**. Catalysis Communications, 11, 1036-1039, 2010.

SILVA, P.H.R., GONÇALVES, V.L.C., MOTA, C.J.A. **Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel**. Bioresource Technology, 101, 6225-6229, 2010.

SOARES, I.P, REZENDE, T.F., SILVA, R.C., CASTRO, E.V.R., FORTES, I.C.P. **Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) spectra data**. Energy & Fuels, 22, 2079-2083, 2008.

SPEERS, A., YOUNG, J., REGUERA, G**. Improving the economic viability of the biodiesel industry through wastewater treatment**. Abstracts of Papers, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, EUA, 25-29, 2012.

VAIDYA, P.D., RODRIGUES, A.D. **Glycerol reforming for hydrogen production: a review**. Chemical Engineering Technology, 32, 1463-1469, 2009.

SLINN, M., KENDALL, K., MALLON, C., ANDREWS, J. **Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen**. Bioresource Technology, 99, 5851-5858, 2008.

VALDERRAMA, G., NAVARRO, C. U., GOLDWASSER, M. R. **CO_2 reforming of CH_4 over Co-La-based perovskite-type catalyst precursors**. Journal of Power Sources, 234, 31-37, 2013.

WALDRON, K.W. **Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation**. Woodhead Publishing Ltd, 2014.

APÊNDICE

PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO

- 6th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Título do trabalho: "A Green Procedure for Solketal Production from Acetone and Glycerol using CO_2 as Switchable Catalyst", Veneza, Itália, 2016.
- 6° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Título do trabalho: "Desenvolvimento de uma rota verde para a produção de Solketal utilizando CO_2 como catalisador ácido", Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2016.
- 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis. Título do trabalho: "Optimization of the solketal production from acetone and glycerol using CO_2 as switchable catalyst", Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
- 46th World Chemistry Congress. Título do trabalho: "Optimization of the Solketal Production from Acetone and Glycerol using CO_2 as Switchable Catalyst", São Paulo, Brasil, 2017.
- 19° Congresso Brasileiro de Catálise. Título do trabalho: "Síntese de cetais e acetais de glicerol a partir de uma rota verde utilizando CO2 como catalisador", Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 2017.